

Vezani sustavi za određivanje per- i polifluoralkilnih spojeva u ambalaži za hranu

Fotak, Bruno-Josip

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:377537>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijски odsjek

Bruno Josip Fotak

Student 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Vezani sustavi za određivanje per- i polifluoralkilnih spojeva u ambalaži za hranu

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju

Mentor rada: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Zagreb, 2024.

Datum predaje prve verzije Završnog rada:

12. srpnja 2024.

Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita:

Mentor rada: prof. dr. sc. Iva Juranović Cindrić

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
§ 2. PER- I POLIFLUORALKILNI SPOJEVI.....	2
2.1. Svojstva i primjena per- i polifluoralkilnih spojeva	2
2.1.1. <i>Sinteza i podjela spojeva PFAS.....</i>	<i>3</i>
2.1.2. <i>Transformacije spojeva PFAS.....</i>	<i>6</i>
2.1.3. <i>Zakonska regulativa spojeva PFAS</i>	<i>8</i>
2.2. Analitičke metode za analizu per- i polifluoralkilnih spojeva.....	10
2.2.1. <i>Vezani sustavi LC-MS/MS i GC-MS/MS</i>	<i>10</i>
2.2.2. <i>Primjena vezanog sustava LC-MS/MS i GC-MS/MS za određivanje spojeva PFAS u ambalaži za hranu</i>	<i>12</i>
2.3. Zaključak	24
§ 3. LITERATURNI IZVORI.....	XXVI

§ Sažetak

Per- i polifluoralkilni spojevi (engl. *Perfluoroalkyl Substances*, PFAS) su velika skupina fluoriranih organskih spojeva koji se dodaju različitim materijalima i komercijalno dostupnim proizvodima kako bi im se poboljšala svojstva. Imaju vrlo čvrstu kemijsku vezu između atoma ugljika i fluora pa su otporni na kemijsku, termičku i biološku obradu. Spojevi PFAS koriste se u svakodnevnom životu, a osobito veliku primjenu imaju u ambalaži za pakiranje hrane. Kako bi se smanjila izloženost ljudi ovim spojevima i poboljšala zakonska regulativa potrebno je uvesti analitičke metode koje će moći odrediti njihovu količinu i vrstu u različitim materijalima. U okviru ovog završnog rada dan je pregled svojstava, sinteze per- i polifluoralkilnih spojeva, kako dopijevaju u okoliš, te primjeri najčešćih analitičkih metoda za njihovo određivanje u ambalaži za hranu.

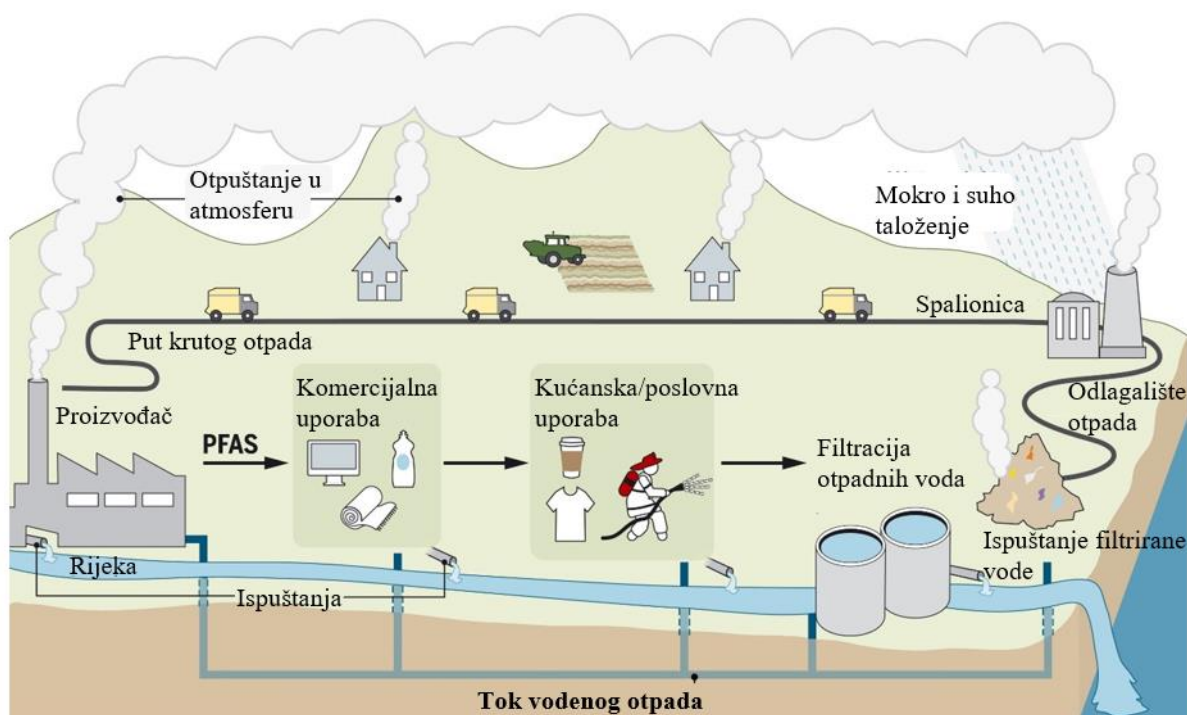
§ 1. UVOD

Per- i polifluoralkilni spojevi (engl. *Perfluoroalkyl Substances*, PFAS) su velika skupina fluoriranih organskih spojeva koji se dodaju materijalima i potrošačkim proizvodima kako bi im se poboljšala svojstva. Sintetizirano je više od 4700 spojeva koje se svakodnevno koriste u različitim djelatnostima, a u upotrebi su od 40-ih godina 20. stoljeća. Organizacija za ekonomsku suradnju i razvoj (eng. *Organisation for Economic Cooperation and Development*, OECD), definira ih kao tvari koje sadrže barem jedan potpuno fluorirani metilni ili metilenski ugljikov atom.^{1,2} U značajnim količinama ispuštaju se u okoliš iz različitih izvora kao što su industrija, poljoprivreda, stočarstvo, otpadni proizvodi, mjesta protupožarnih vježbališta, odlagališta otpada i roba široke potrošnje. Spojevi PFAS nalaze se u svakodnevno korištenim predmetima, primjerice u metalnim premazima za tave, premazima otpornima na ulje, kremama i kozmetičkim proizvodima, tekstilu za izradu namještaja i odjeće (kišne kabanice i čizme, neka odjeća za sport i sl.), vatrogasnim pjenama za gašenje požara, bojama, pesticidima i lijekovima. Osobito veliku primjenu imaju u ambalaži za pakiranje i prijenos hrane, primjerice u ambalaži za hranu otpornoj na masnoću i pakiranju kokica za mikrovalnu pećnicu. Spojevi su izuzetno otporni na kemijsku, termičku i biološku obradu jer imaju vrlo čvrstu kemijsku vezu između atoma ugljika i fluora. Zbog kemijske inertnosti, toksičnosti, mobilnosti i postojanosti poznati su kao „vječne kemikalije”, vrlo ih je teško ukloniti iz okoliša te predstavljaju značajan ekološki i zdravstveni problem. Zbog njihove stabilnosti i otpuštanja u okoliš mogu se akumulirati i zagađivati različita staništa i izvore pitke vode. Dokazano su prisutni u cijeloj Europi u vodenom okolišu i organizmima, otkriveni su u zraku, tlu, biljkama i životinjskim tkivima.³ Mogu uzrokovati zdravstvene probleme kao što su oštećenje jetre, pretilost, bolesti štitnjače, probleme s plodnošću i rak.^{4,5} Zbog njihove svakodnevne i široke upotrebe u ljudskom životu i društvu teško ih je izbaciti ili zamijeniti spojevima koji nisu štetni za okoliš ili ljudsko zdravlje. Rijetki pozitivni primjeri upotrebe spojeva PFAS su njihova uporaba u medicinskim uređajima i zaštitnoj opremi radnika.^{6,7}

§ 2. PER- I POLIFLUORALKILNI SPOJEVI

2.1. Svojstva i primjena per- i polifluoralkilnih spojeva

Per- i polifluoralkilne tvari (PFAS) su velika skupina od preko 4700 fluoriranih organskih spojeva koje je stvorio čovjek. Tijekom posljednjih nekoliko godina, pojam PFAS (per- i polifluoralkilni spojevi) postao je simbol onečišćenja okoliša. Ove „vječne kemikalije“ su skupina jedinstvenih sintetičkih spojeva kojima je zajedničko stabilan perfluorirani ugljikov lanac, a zbog svoje kemijske stabilnosti su sveprisutni zagađivači okoliša. Iako je svijest javnosti o ovim spojevima još uvijek relativno mala, PFAS se proizvode više od sedam desetljeća. Tijekom tog vremena primjena je sve veća, industrijska uporaba PFAS proširila se na više od 200 različitih primjena, uključujući ambalažu za hranu, tkanine otporne na mrlje i pjene za gašenje požara. Onečišćenje okoliša ovim spojevima može nastati tijekom njihove proizvodnje, uporabom i/ili odlaganjem na otpad, te ih potencijalno mogu preuzeti živi organizmi. Nakupljaju se u oceanima i morskom sedimentu kroz duži vremenski period, a hlapljivi PFAS daljinski se prenose zrakom. Životni ciklus spojeva PFAS od proizvodnje do komercijalne upotrebe i odlaganja prikazan je na slici 1.



Slika 1. Životni ciklus PFAS spojeva. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora²

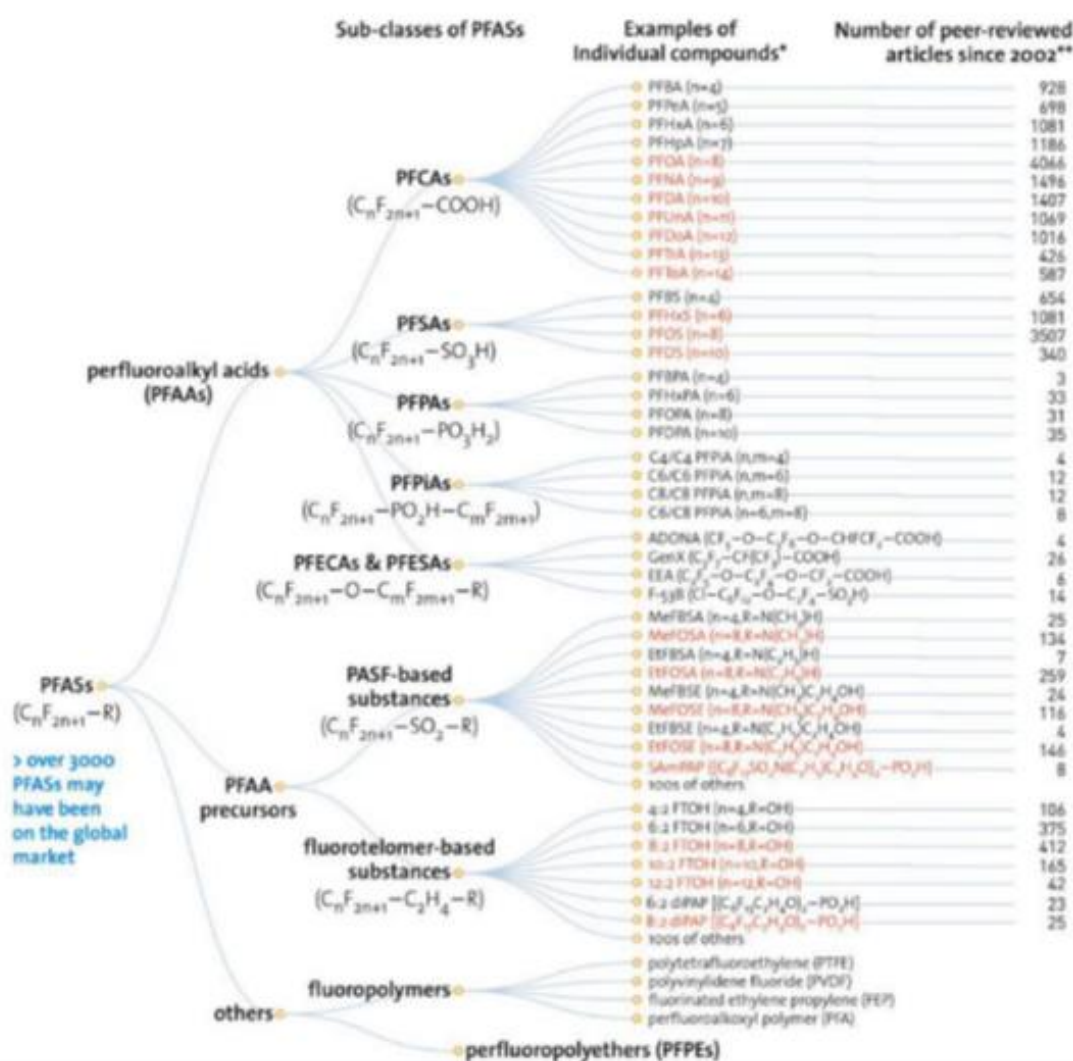
Velika primjena spojeva PFAS je zbog njihovih jedinstvenih kemijskih i fizikalnih svojstava kao što su visoka toplinska i kemijska stabilnost (čvrstoća veze ugljik-fluor) i njihove sposobnosti smanjenja površinske napetosti, otpornosti na ulje, vodu, temperaturu, kemikalije i vatru, kao i električna izolacijska svojstva. Spojevi PFAS razlikuju se od drugih organskih tvari jer dobar dio njih topljivi u vodi. Glavni izvor PFAS za ljude i okoliš je njihova proizvodnja i uporaba u industrijskim postrojenjima kao što je primjerice proizvodnja fluoropolimera, upotreba protupožarnih pjena, uporaba u proizvodnji tekstila i boja, osobito tiskarskih boja. PFAS se ispuštaju u okoliš i iz industrijskih i komunalnih postrojenja za pročišćavanje otpadnih voda, odlagališta otpada, postrojenja za recikliranje i spaljivanje otpada te iz ponovne upotrebe zagađenog kanalizacijskog mulja. Brojnim studijama određene su velike koncentracije spojeva PFAS u gradskim i ruralnim područjima na svih sedam kontinenata, a mnoga nalazišta smještena su na velikim udaljenostima od potencijalnih izvora zagađenja, poput primjerice Antarktike.³⁻⁵

Zbog njihove postojanosti, niske biorazgradivosti te velike bioakumulacije u okolišu i ljudskom organizmu, štetni učinci PFAS na ljudsko zdravlje predstavljaju globalni problem. Osobito je zabrinjavajuće što PFAS imaju široku primjenu u kućanskim proizvodima i materijalima koji dolaze u dodir s hranom, primjerice u proizvodnji neljepljivog posuđa i kao premazi papira i drugih materijala za ambalažu. U ljudski organizam najviše ih se unosi putem vode za piće i kontaminiranom hranom.³⁻⁵ Moguća je i izloženost spojevima PFAS udisanjem čestica prašine te izloženosti proizvodima za čišćenje ili proizvodima za osobnu njegu koji sadrže takve spojeve.⁸ Istraživanja uzorka ljudskog krvnog seruma pokazala su povećanje koncentracije PFAS sa starošću donora seruma, a glavni mogući način unosa smatra se preko ambalaže za hranu. Dok se za neke spojeve PFAS sumnja da su kancerogeni, drugi su povezani s problemima u razvoju djece, a mnogi pokazuju štetne učinke čak i pri niskim koncentracijama, utječući, između ostalog, na imunološki i endokrini sustav.⁵

2.1.1. Sinteza i podjela spojeva PFAS

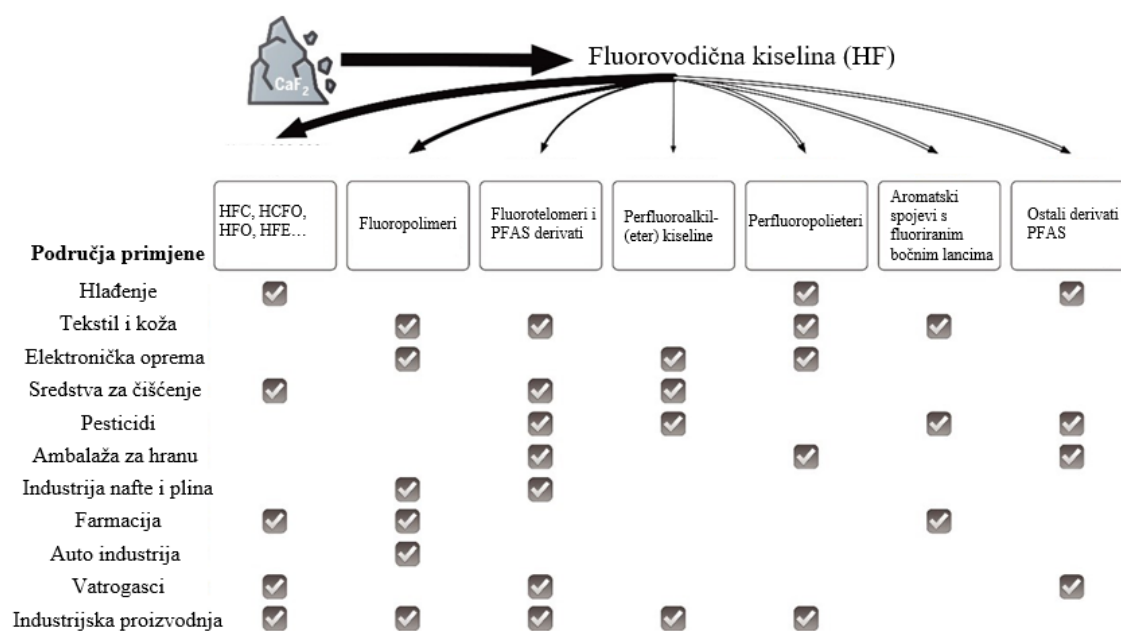
PFAS (per- i polifluoralkilni spojevi) su vrsta organskih spojeva s fluorom. Kratkolančani spojevi PFAS sastoje se od šest ili manje od šest atoma ugljika u lancu. Spojevi PFAS koji se najčešće koriste podjeljeni su u tri podskupine: perfluoralkil karboksilna kiselina (PFCA), fluoralkil sulfonska kiselina (PFSA) i tvari na osnovi fluorotelomera (prekursorski spojevi).^{9,10} Spojevi PFAS sadrže vrlo stabilnu vezu između atoma fluora i ugljika pa su vrlo otporni na

hidrolizu, fotolizu, biorazgradnju i metaboličke procese u živim organizmima, a spojevi koji se najčešće koriste u različitim proizvodima prikazani su na slici 2.¹¹



Slika 2. Podjela PFAS spojeva koji se najčešće koriste u različitim proizvodima. Preuzeto iz literaturnog izvora¹⁰

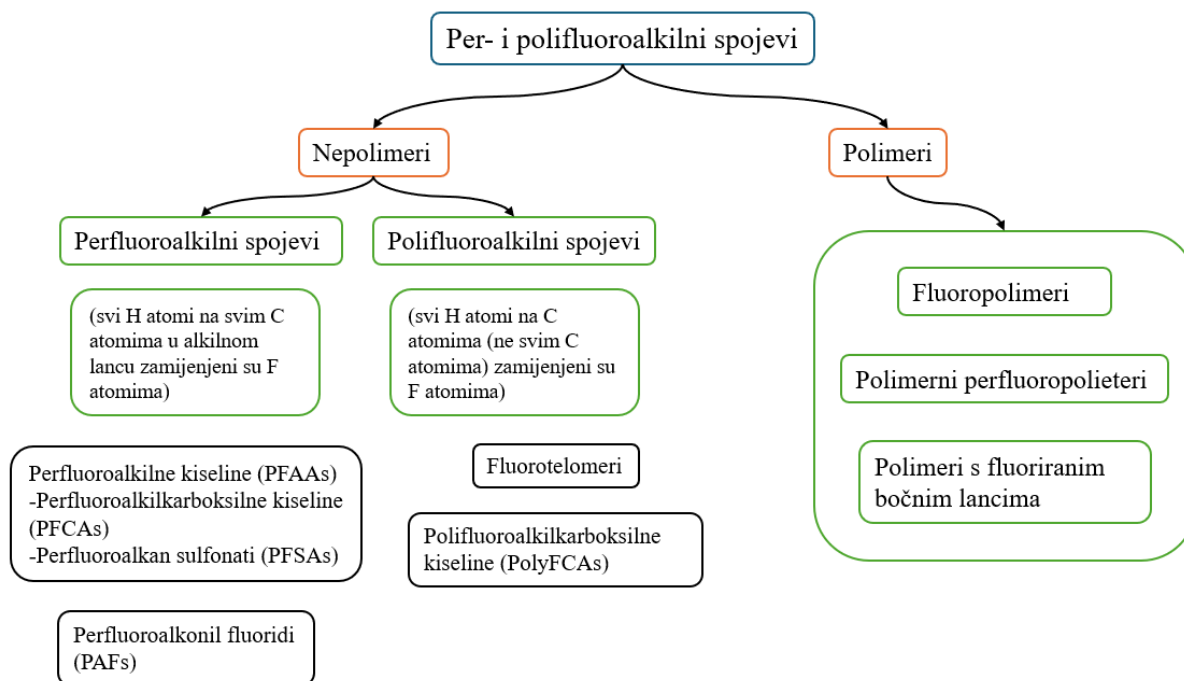
Sintetiziraju se dvama postupcima iz fluorovodične kiseline (HF), izravnim fluoriranjem (uvođenje fluora u organske spojeve) i oligomerizacijom (pretvaranje monomera u veće molekule). Fluor se dobiva iz minerala fluorita (CaF₂) koji se preradi kako bi se dobila fluorovodična kiselina. Reakcije ugljikovodika s elementarnim fluorom vrlo su egzotermne zbog visokih entalpija formiranja veze ugljik-fluor (456 kJmol⁻¹), a odvijaju se u odsustvu svjetla i povišene temperature. Shematski prikaz skupina spojeva PFAS i njihova različita područja primjene prikazana je na slici 3.



Slika 3. Shematski prikaz skupina spojeva PFAS i njihova različita primjena. Deblje strelice prikazuju spojeve koji se proizvode u većim količinama. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora²

Izravno fluoriranje je agresivno i često rezultira nekontroliranim kemijskim reakcijama poput skraćivanja i preuređivanja ugljikovog lanca, što dovodi do širokog spektra nusprodukata uključujući cikličke i razgranate izomere. Oligomerizacija je manje agresivna i uglavnom rezultira homolognom serijom ciljanih spojeva. Najvažnije skupine spojeva PFAS nastale izravnim fluoriranjem uključuju hidrofluorougljike, hidrofluoroetere i hidrofluoroalkene koji sadrže $-CF_3$ skupinu, a koriste se kao rashladni mediji, tekućine za prijenos topline, otapala i sredstva za pjenjenje. Skupina $-CF_3$ povećava biološku aktivnost, daje otpornost na biološku razgradnju i pomaže u transportu kroz membrane te stoga ove vrste spojeva nalaze primjenu u farmaciji i poljoprivredi. Ovi spojevi zamijenili su tvari koje oštećuju ozon kao što su klorofluorougljici i hidroklorofluorougljici. Iako imaju manji utjecaj na globalno zatopljenje, hidrofluoroeteri i hidrofluoroalkeni mogu se u konačnici razgraditi u vrlo stabilne perfluoroalkilkarboksilne kiseline (engl. *Perfluoroalkyl carboxylic acids*, PFCA) kao što je trifluorooktana kiselina i akumulirati se u prirodi. Druga važna skupina spojeva PFAS dobivena izravnim fluoriranjem su aromatični spojevi s bočnim lancem koji sadrži skupine s fluorom, npr. benzotrifluorid nastao reakcijom benzotriklorida s HF. Ostale skupine spojeva PFAS uključuju perfluoroalkil-terc-amine i perfluoroalkanoil/perfluoroalkansulfonil fluoride

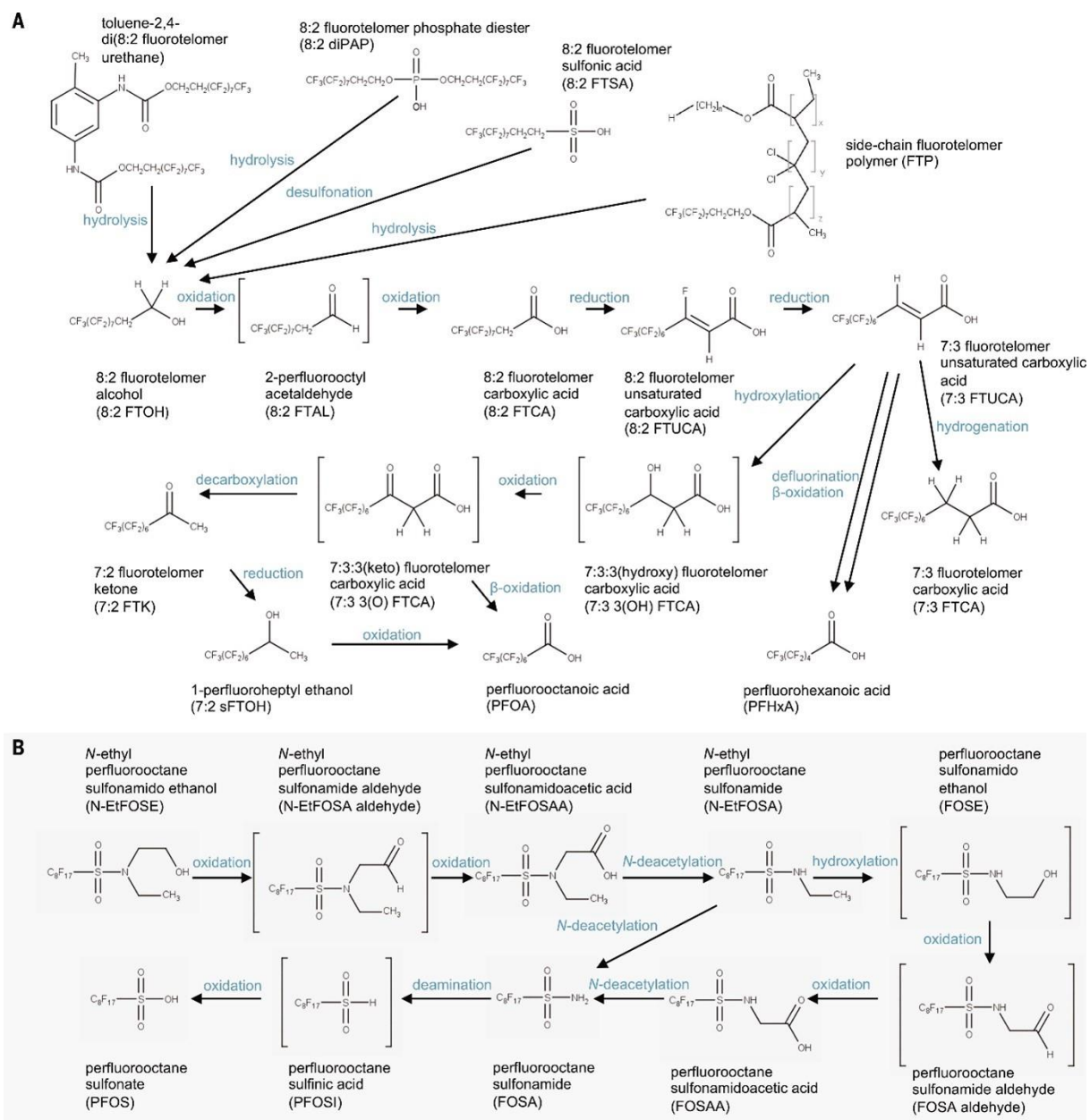
(PACF/PASFs), koji se dalje prerade kako bi se proizveli perfluoroalkilkarboksilne kiseline, perfluoroalkansulfonati i drugi derivati. Oligomerizacijom se dobivaju dvije glavne skupine spojeva PFAS, fluoropolimeri i perfluoropolieteri. To su polimeri s fluoriranim lancima, a spojevi ovih skupina su raznoliki, mogu sadržavati $-CF_3$ krajeve ili neku funkcijsku skupinu, različite strukturne kombinacije i molarne omjere monomera i polimera. Ostale skupine spojeva koje se mogu dobiti oligomerizacijom su fluorotelomeri, perfluoroalkil(eter) karboksilne i sulfonske kiseline i perfluoroalkanski derivati. Na slici 4 prikazan je shematski prikaz najvažnijih per- i polifluoroalkilnih spojeva.²



Slika 4. Podijela spojeva PFAS. Prilagođeno iz literaturnog izvora¹²

2.1.2. Transformacije spojeva PFAS

Unatoč tome što općenito imaju visoku stabilnost, oko 20% spojeva PFAS se može razgraditi u okolišu procesima poput hidrolize, oksidacije, redukcije, dekarboksilacije i hidroksilacije čime nastaju stabilniji i inertniji spojevi PFAS (slika 5).



Slika 5. Najvažniji razgradni putevi nekih spojeva PFAS. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora²

Složenost okolišnih uvjeta koji djeluju na primarne prekursore, međuprodukte i krajnje produkte može dovesti do odstupanja od reakcijske sheme i brzine razgradnje dobivene u laboratorijskim uvjetima. Ovo dodatno otežava eksperimentalne izazove povezane s većim molekulama PFAS kao što su fluoropolimeri i polimeri s fluoriranim bočnim lancima, čija struktura i monomerni sastav često nije potpuno okarakteriziran. Spojevi PFAS se mogu potpuno razgraditi na anorganske komponente korištenjem takozvanih sanacijskih tehnologija

koje zahtijevaju puno energije. Unatoč niskom tlaku para i dobroj topljivosti u vodi velikog broja spojeva PFAS, neki uvjeti (npr. unutar industrijskih dimnjaka) mogu potaknuti prijelaz u zrak putem sorpcije na lebdeće čestice, a hlapljivi PFAS kao što su FTOH (fluorotelomeri s alkoholnom -OH skupinom) mogu biti i u plinovitom stanju. U tlu i vodi, mikrobnom posredovana biotransformacija funkcijskih skupina može se odvijati aerobno ili anaerobno, a identificirane su neke vrste mikroba koje provode te reakcije.²

2.1.3. Zakonska regulativa spojeva PFAS

Kao dio Europskog zelenog plana, Europska unija obvezala se na postupno ukidanje PFAS u skladu sa svojom planom nultog onečišćenja za netoksični okoliš. Kako bi se ovaj plan proveo, početkom 2023. Europskoj kemijskoj agenciji (ECHA) podnesen je prijedlog za sveobuhvatno ograničenje PFAS što je bio prvi korak za dugoročnu zakonsku regulativu čiji je cilj značajno ograničiti PFAS u Europi. U prijedlogu ograničenja uporabe spojeva PFAS objavljen je prvi službeni popis EU sa 47 spojeva PFAS. Do danas je 37 od ovih predloženih 47 spojeva, što predstavlja 12% sintetskih spojeva PFAS odobrenih u EU, još uvijek odobreno za upotrebu kao što su primjerice pesticidi u proizvodnji hrane.⁷

Prema istraživanju Agencije za zaštitu okoliša (engl. *Environmental Protection Agency*, EPA), agencija američke vlade odgovorna za kontrolu onečišćenja zraka i vode, pesticide, opasnost od radijacije i onečišćenje, pojedini spojevi PFAS vrlo štetno utječu na ljudsko zdravlje. Primjerice, perfluorobutan sulfonske kiseline (PFBS) štetno utječe na ljudsko zdravlje nakon oralnog izlaganja organizma, na razvoj fetusa, uzrokuje bolesti bubrega, štitnjače i reproduktivnih organa i tkiva.¹³ Tijekom procjene toksičnosti određene su oralne referentne doze (RfD) za PFBS odnosno procijenjena količina spojeva koju osoba može dnevno unijeti tijekom života (*kronični RfD*) i subkronična doza koja neće uzrokovati štetne posljedice na ljudski organizam (*subkronični RfD*).¹³ Kronična doza (masena koncentracija) za spojeve PFBS iznosi 0,0003 mg/kg na dan, a subkronična doza 0,001 mg/kg na dan. Za spojeve PFOS i PFOA kronična doza iznosi 0,00002 mg/kg na dan pa se smatraju vrlo toksičnim spojevima i opasnim za ljudsko zdravlje.¹³

Kako bi zaštitili potrošače od izloženosti PFAS koji prelaze iz materijala koji dolaze u kontakt s hranom, usvojena je stroga zakonska regulativa za kontrolu njihove proizvodnje i primjenu. Danska uprava za veterinarstvo i hranu ograničila je ukupni sadržaj fluora u ambalažnom papiru i kartonu na 0,35 $\mu\text{g dm}^{-2}$. Američka Agencija za hranu i lijekove (engl. *Food and Drug Administration*, FAD) dovršila je izmjenу propisa kojom nisu dopuštene

određene vrste PFAS kao aditiva u proizvodnji materijala koji dolaze u kontakt s hranom (engl. *Food contact materials*, FCM). U Kini, Nacionalni standard za sigurnost hrane GB 9685, koji je norma za korištenje aditiva u FCM-u, dodao je izmjenu 2016. godine kojom se više ne dozvoljava korištenje PFAS kao aditiva u proizvodnji FCM-a. Godine 2017. Europska agencija za kemikalije (engl. *European Chemicals Agency*, ECHA) dodala je PFCA i PFSA (perfluoralkilkarboksilne kiseline i perfluoralkan sulfonati) na popis vrlo opasnih (zabrinjavajućih) tvari, što je privuklo pozornost i na sve druge spojeve PFAS i njihove učinke na okoliš i ljudsko zdravlje. Od svibnja 2019. godine Stockholmskom konvencijom, koju je prihvatilo 180 zemalja, zabranjuje se proizvodnja i korištenje spojeva PFAS. Kina nije prihvatila zabranu korištenja te je nastavila proizvodnju i uporabu velike količine spojeva PFAS.¹⁴ Spojevi PFOS, PFOA i njihove soli navedene su u Stockholmskoj konvenciji pod postojećim organskim zagađivačima (POPs) kao visoko ograničene kemikalije, PFHxS se također preporučuje za stavljanje na popis, a o daljnjem proširenju popisa razmatralo se na konferenciji koja je održana 2021. godine.^{10, 15}

Europska agencija za sigurnost hrane (engl. *The European Food Safety Authority*, EFSA) izvjestila je o prisutnosti spojeva PFBS u voću, povrću, siru i pitkoj vodi iz boce.¹³ Rezultati pokazuju da primjena pesticida sa spojevima PFAS dovodi do sve češćeg izlaganja europskih potrošača ovim spojevima putem hrane. Ovaj izvor izloženosti spojevima PFAS trebao bi se smatrati prioritetom za zakonodavce jer kontinuirano nakupljanje spojeva PFAS u tlu, vodama, prehrambenom lancu predstavlja kronični rizik za ljudsko zdravlje i okoliš. Bolja regulacija i zabrana PFAS je hitna kako bi se zaštitilo zdravlje građana, osobito najosjetljivije skupine, kao što su trudnice i djeca.

Vođeni spoznajom o raširenoj prisutnosti i štetnosti PFAS za okoliš i ljudsko zdravlje, mnoge države i organizacije od javnog interesa počele su donositi ili promovirati zakone koji bi regulirali upotrebu PFAS-a u potrošačkim proizvodima. Na primjer, u Sjedinjenim Američkim Državama, Colorado postupno ukida dodavanje PFAS u kozmetiku, tekstil, ambalažu za hranu i dječje proizvode, a uz Colorado zabranu su donijele i Kalifornija, Connecticut, Havaji, Maryland, Maine, Minnesota, New York, Oregon, Rhode Island, Vermont i Washington.¹⁷ Oslanjajući se na postojeće zakone, Minnesota donosi zakon po kojem zabranjuje sve uporabe PFAS u proizvodima do 2032. godine (osim onih koji su neophodni za javno zdravlje), zahtijeva od proizvođača da prijavljuju korištenje PFAS u proizvodima do 2026. godine i zabranjuje specifične uporabe u nekoliko proizvoda od 2025. godine.¹⁸

Ambalaža za hranu ima ključnu ulogu u osiguravanju sigurnosti hrane, štiti je od mikroorganizama, kemijskih i bioloških promjena, olakšava transport i skladištenje te pruža informacije potrošačima o sastojcima i nutritivnim vrijednostima. Međutim, nedavno se pojavila zabrinutost vezana za sigurnost hrane zbog potencijalne kontaminacije tvarima koje migriraju iz ambalaže u hranu. Stoga je karakterizacija materijala za pakiranje hrane od velike važnosti kako bi se podržale dobre proizvođačke prakse i ispoštovali propisi o sigurnosti hrane. Zabrane PFAS u ambalaži za hranu navele su tvrtke iz prehrambene industrije da izbace PFAS iz svojih materijala koji dolaze u kontakt s hranom. Neke od njih su: Wendy's, Chipotle, Starbucks, McDonald's, Burger King, Taco Bell, Ceva i Sweetgreen.¹⁷

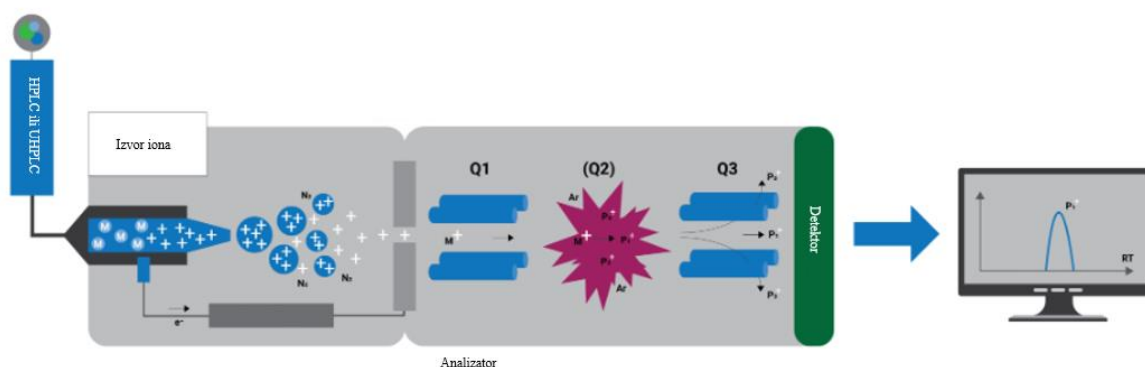
2.2. Analitičke metode za analizu per- i polifluoralkilnih spojeva

Određivanje i analiza per- i polifluoralkilnih spojeva (PFAS) predstavljaju brojne analitičke izazove zbog njihove široke prisutnosti u okolini, pojave izomera za neke spojeve i transformacije prekursora koje se mogu dogoditi tijekom stajanja i skladištenja uzorka.¹⁶ Praćenje i karakterizacija ovih spojeva otežana je zbog velikog broja različitih spojeva i proizvodnje novih generacija PFAS te nedovoljno informacija koje su dostupne javnosti za mnoge PFAS jer su dio povjerljivih poslovnih informacija.² Za analizu PFAS najčešće se koriste vezani sustavi kromatografskih metoda i spektrometrije masa.

2.2.1. Vezani sustavi LC-MS/MS i GC-MS/MS

Općenito, tekućinska kromatografija sa spektrometrom masa kao detektorom (engl. *Liquid chromatography–mass spectrometry*, LC-MS) je analitička tehnika koja uključuje odvajanje ciljanih spojeva i njihovu detekciju na temelju omjera mase i naboja (m/z) nabijenih čestica. Često se za analizu koristi i vezani sustav tekućinska kromatografija - tandemna spektrometrija masa (engl. *Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry*, LC-MS/MS) koji omogućuje odjeljivanje komponenata smjese i njihovu detekciju bez potrebe za dugotrajnom i složenom pripremom uzorka. Ovom analitičkom metodom moguća je kvalitativna analiza: snimanje spektra uzorka, određivanje molekulske mase spoja, analiza fragmentacije određenog molekuskog iona (*product ion*) te određivanje prekursora određenog fragmenta (*precursor ion*). Također je moguća i kvantitativna analiza, pomoću standardnih otopina analita i unutarnjeg standarda izradi se kalibracijska krivulja na temelju koje se odredi koncentracija

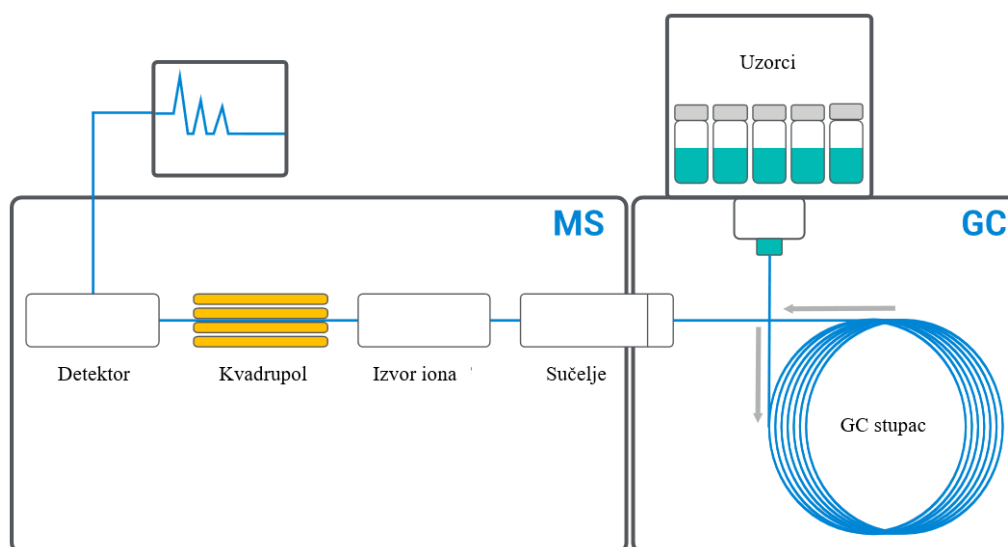
analita u uzorcima. Postupak analize LC-MS/MS započinje kromatografskim odjeljivanjem u kojem dolazi do odvajanja i koncentriranja komponenta uzorka prije nego što dopiju do spektrometra masa. U kvadrupolnom spektrometru masa ioni se filtriraju primjenom oscilirajuće radiofrekvencije u kombinaciji s električnim poljem, što dovodi do odvajanja iona ne temelju njihovog omjera mase i naboja. Često se u vezanim sustavima koriste tri kvadrupola, prvi kvadrupol izolira ione analita, drugi kvadrupol fragmentira odabrane molekulske ione, a treći selektivno izolira fragmente iona za mjerenje detektorom (prikazano na slici 6).



Slika 6. Shematski prikaz vezanog sustava LC-MS/MS. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora¹⁹

Prvi i treći kvadrupol su analizatori masa, dok drugi funkcionira kao kolizijska ćelija. Pomoću njih moguće je razlikovati molekule slične molekulske mase ili razlikovati analite u složenoj smjesi ili složenoj matrici. Nakon što fragmenti i ioni dopiju do detektora stvaraju struju koju računalni program prevodi u spektar masa. Spektar masa prikazuje različite omjere mase i naboja iona u odnosu na njihovu učestalost unutar uzorka.¹⁹

Komponente uzorka pomoću vezanog sustava plinske kromatografije - tandemna spektrometrija masa (engl. *Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry*, GC-MS/MS) razdvajaju se na temelju njihovih različitih fizikalnih i kemijskih svojstva te njihove interakcije sa stacionarnom fazom u kromatografskoj koloni. Shematski prikaz vezanog sustava GC-MS/MS prikazan je na slici 7.



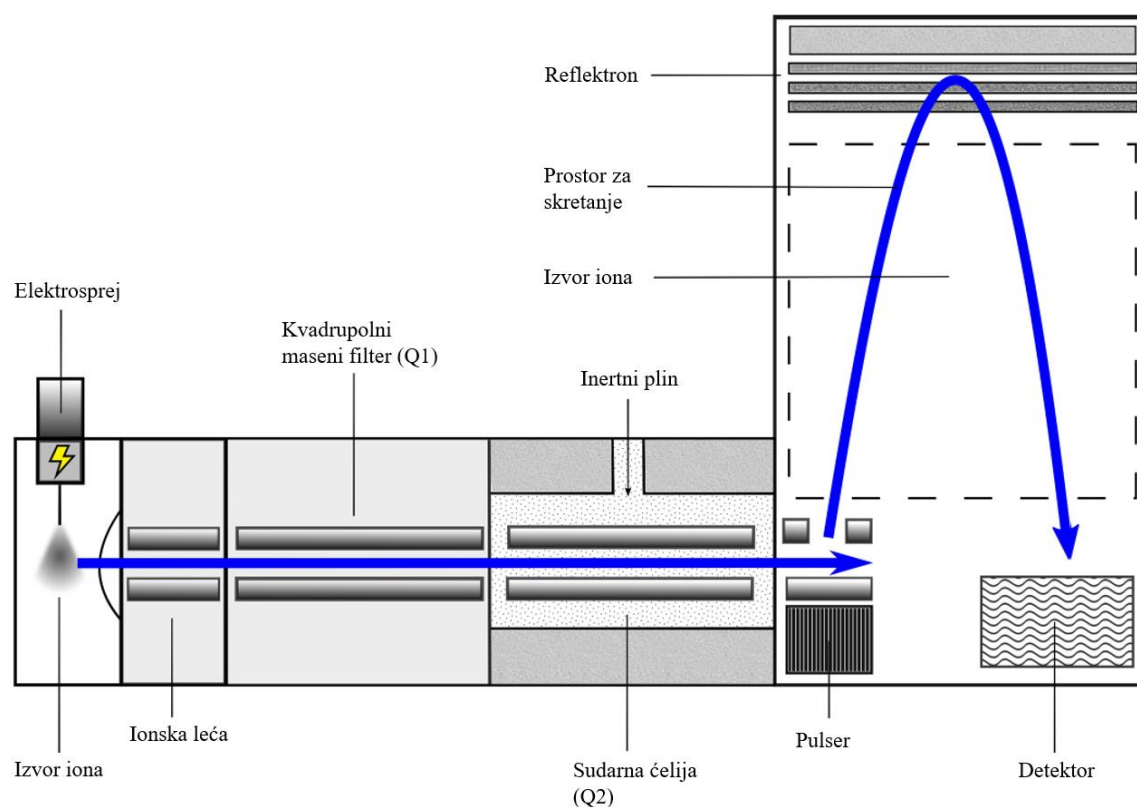
Slika 7. Shematski prikaz vezanog sustava GC-MS/MS. Preuzeto i prilagođeno iz literaturnog izvora²⁰

Kad komponente uzorka prođu kroz kromatografsku kolonu ulaze u tandemni spektrometar masa (MS/MS) koji se sastoji od dva skenirajuća analizatora masa odvojena kolizijskom ćelijom. U kolizijskoj ćeliji, fragmenti odabrani u prvom analizatoru reagiraju s inertnim plinom pri čemu dolazi do daljnjeg fragmentiranja, a nastali fragmenti dalje se odeđuju u sljedećem spektrometru masa. Vezani sustav GC-MS/MS može se koristiti za analizu tekućina, plinova ili krutina. Za tekućine, uzorak se izravno unosi u plinski kromatograf, a za krutine se analiza provodi nakon prethodne ekstrakcije otapalima ili pirolize. Analiti se mogu kvantificirati pomoću unutarnjih ili vanjskih standarda. Osim kvantifikacije, sustav GC-MS/MS učinkovit je za identifikaciju nepoznatih hlapljivih komponenti pomoću usporedbe fragmentacije masa i spektra masa iz baze podataka s nepoznatim analitom.²⁰

2.2.2. Primjena vezanog sustava LC-MS/MS i GC-MS/MS za određivanje spojeva PFAS u ambalaži za hranu

Kako bi se podržala dobra proizvođačka praksa usklađena s propisima o sigurnosti hrane, važna je karakterizacija materijala za pakiranje hrane i razvoj analitičkih metoda koje to omogućuju. Prije analize vezanim sustavima kromatografije i spektrometrije masa potrebno je uzorke hrane i ambalaže za hranu ekstrahirati ili pripremiti za analizu nekom separacijskom metodom. Najčešće se koriste ekstrakcijske metode tekuće-tekuće s različitim otapalima ili smjesama otapala i ekstrakcija čvrsto-tekuće, često potpomognute ultrazvukom ili mikrovalnim zračenjem.

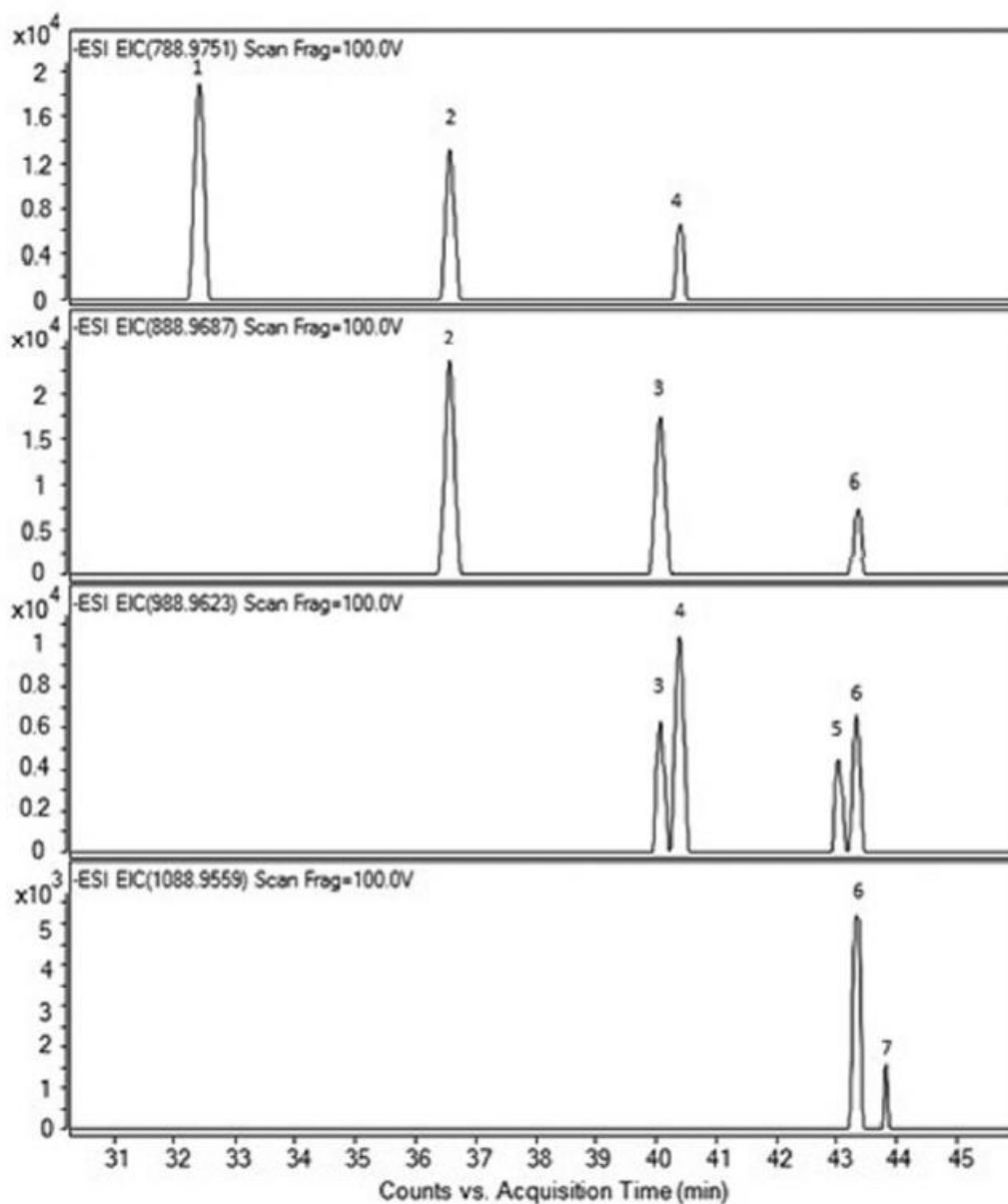
Zabaleta i sur. analizirali su sastav vrećica za kokice za mikrovalnu pećnicu različitih brendova iz različitih zemalja. Na uzorke papirne ambalaže primjenjena je usmjerena ultrazvučno potpomognuta ekstrakcija čvrsto-tekuće (eng. *Focused ultrasound solid-liquid extraction*, FUSLE), pri čemu ultrazvučna energija omogućuje bolji prodor otapala u uzorak i povećava učinkovitost prijenosa analita u otapalo.²¹ Nakon ekstrakcije provedena je identifikacija i kvantifikacija spojeva PFAS pomoću vezanog sustava tekućinske kromatografije spregnute sa spektrometrom masa s kvadrupolnim analizatorom masa i analizatorom vremena leta (engl. *Liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry*, LC-QToF-MS). Prvi kvadrupol služi kao filter za odabir iona na temelju njihovog omjera mase i naboja (m/z), drugi služi kao kolizijska ćelija gdje se ioni fragmentiraju prilikom sudara s neutralnim molekulama plina, nakon toga ioni se ubrzavaju u prostoru analizatora vremena leta pri čemu lakši ioni putuju brže do detektora nego teži, što omogućava razdvajanje mase na temelju duljine leta (slika 8).²²



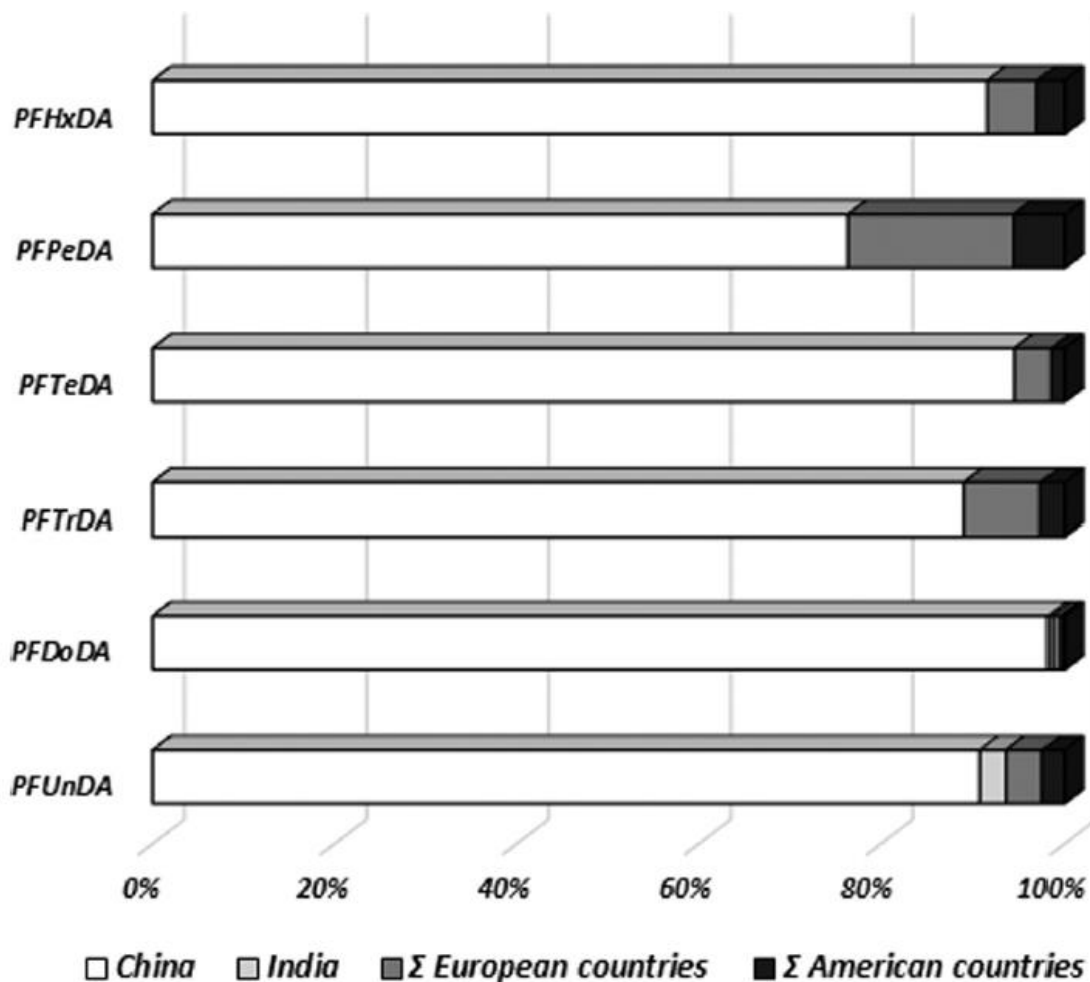
Slika 8. Shematski prikaz vezanog sustava LC-QToF-MS. Preuzeto i prilagođeno iz literarnog izvora²²

Kromatogram eksrahiranih iona spojeva uzorka iz ekstrakta uzorka papira za kokice za mikrovalnu pećnicu različitih brendova iz različitih zemalja prikazani su na slici 9, a udio

spojeva dugolančanih spojeva PFCA u vrećicama za kokice za mikrovalnu pećnicu iz različitih zemalja na slici 10.



Slika 9. Kromatogram eksrahiranih iona spojeva uzorka iz ekstrakta uzorka papira za kokice za mikrovalnu pećnicu. Identificirani su: (1) 6:2/6:2/6:2 triPAP, (2) 6:2/6:2/8:2 triPAP, (3) 6:2/8:2/8:2 triPAP, (4) 6:2/6:2/10:2 triPAP, (5) 8:2/8:2/8:2 triPAP, (6) 6:2/8:2/10:2 triPAP i (7) 6:2/6:2/12:2 triPAP. Preuzeto iz literaturnog izvora²³



Slika 10. Udio spojeva dugolančanih spojeva PFCA u vrećicama za kokice za mikrovalnu pećnicu iz različitih zemalja. Preuzeto iz literaturnog izvora²³

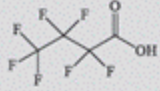
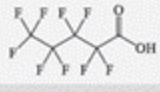


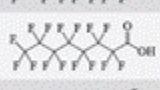

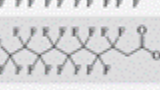
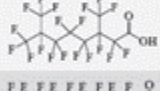



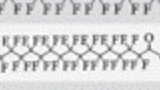





Provedena analiza spojeva PFAS iz papirne ambalaže dala je uvid u spojeve PFAS različitih duljina lanca i njihovu zastupljenost u ambalaži iz različitih zemalja (slika 10).

Slični pristup analizi imali su i Moreta i sur. koristeći ekstrakciju potpomognutu usmjerenim ultrazvukom, tekućinsku kromatografiju ultravisoke učinkovitosti sa spektrometrom masa s kvadrupolnim analizatorom i vremenom leta (FUSLE–UHPLC–(Q–TOF)MS/MS). Nakon validacije, metoda je primijenjena za analizu spojeva PFAS u ambalaži za kokice. Metoda je pokazala mogućnost brze analize spojeva PFAS u ambalaži uz dobru ponovljivost.²⁴

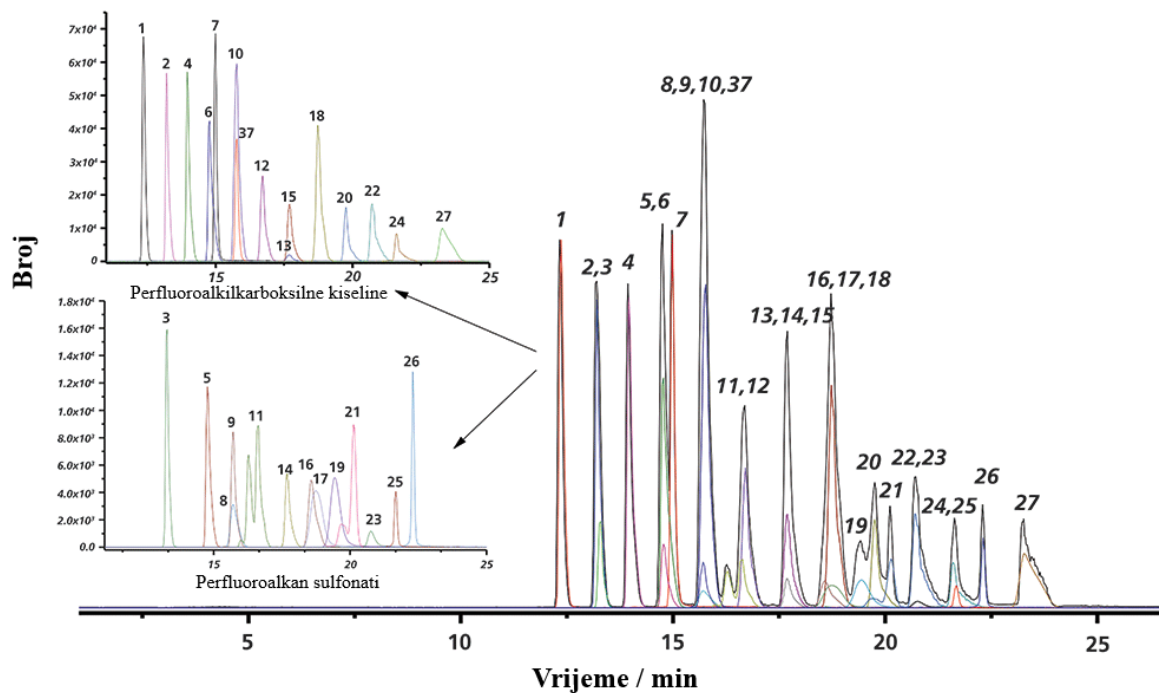
U svrhu službene kontrole, Li i sur. su predložili učinkovitu metodu za istovremeno mjerenje više različitih spojeva PFAS i njihovih prekursora ekstrahiranih iz ambalaže za hranu i uzorka hrane vezanim sustavima LC-MS/MS i GC-MS/MS. Kako bi rezultati analize spojeva

koji su prešli iz ambalaže u hranu bili usporedivi, mjerenja su prvo optimirana i provedena na modelnim uzorcima određenih vrsta hrane koji su bili izloženi istoj ambalaži koja je sadržavala spojeve PFAS jednako dugo (2h) i pri istoj temperaturi (70 °C). Kao otopine modelnih uzoraka hrane korišteni su smjesa 3% octene kiseline, 10% i 50% etanola i maslinovog ulja. Spojevi PFAS podijeljeni su i analizirani u dvije skupine uzorka ovisno o vrsti spojeva, načinu pripreve i analiziranoj metodi: skupina spojeva 1 (27 PFAS ekstrahirani u 10% i 50% etanolu, 3% octenoj kiseline i analizirani vezanim sustavom LC-MS/MS) i te skupina spojeva 2 (vodene otopine modelnih uzoraka s 9 PFAS, ekstrahirani diklorometanom i analizirani vezanim sustavom GC-MS/MS). Analizirani spojevi PFAS iz skupina spojeva 1 i 2 s pripadajućim brojem CAS, strukturnim formulama, vremenom zadržavanja, prekursorskim ionom (*precursor ion*), molekulskim ionom (*product ion*), prekursorom određenog fragmenta i kolizijskome energijom (eV) dani su u tablici 1 a njihovi kromatogrami na slikama 11 i 12.³

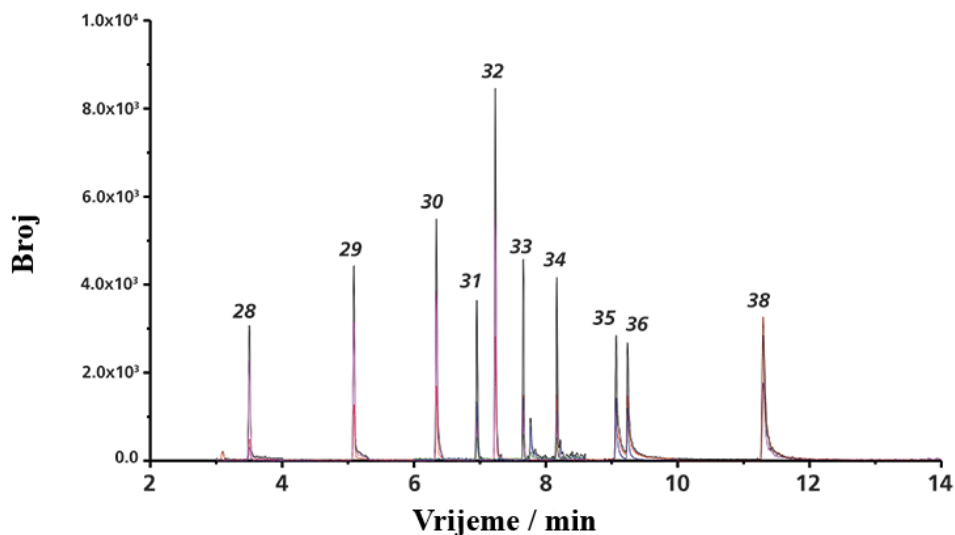
Tablica 1. Analizirani spojevi PFAS iz skupina spojeva 1 i 2 s pripadajućim brojem CAS, strukturnim formulama, vremenom zadržavanja, prekursorskim ionom (*precursor ion*), molekulskim ionom (*product ion*), prekursorom određenog fragmenta i kolizijskom energijom (eV).³

No	Compound (Abbreviation)	CAS Number	Structure	Retention Time (min)	Precursor Ion (m/z)	Product Ion (m/z)	Fragmentor (V)	Collision Energy (eV)
Group 1								
1	Perfluorobutyric acid (PFBA)	375-22-4		12.36	213.0	168.9	60	1
2	Perfluoropentanoic acid (PFPeA)	2706-90-3		13.18	262.9	218.9, 69.1	61	1, 47
3	Perfluorohexanoic acid (PFHxA)	307-24-4		13.94	313.0	269.0, 118.9	67, 68	5, 20
4	Perfluoroheptanoic acid (PFHpA)	375-85-9		14.76	362.8	319.0, 168.9	75, 75	5, 15
5	7H-Dodecafluoroheptanoic acid (HPFHpA)	1546-95-8		14.97	344.9	280.9, 131.1	70, 70	5, 25
6	Perfluorooctanoic acid (PFOA)	335-67-1		15.76	413.0	369.0, 168.9	90, 90	5, 15
7	Perfluorononanoic acid (PFNA)	375-95-1		16.71	462.8	419.0, 218.9	106, 106	5, 10
8	Perfluorodecanoic acid (PFDA)	335-76-2		17.69	512.8	468.9, 218.9	90, 90	10, 15
9	2H,2H-Perfluorodecanoic acid (H2PFDA)	27854-31-5		17.59	476.9	393.0, 243.0	90, 90	20, 25
10	Perfluoro-3,7-dimethyloctane carboxylate (PF-3,7-DMOA)	172155-07-6		17.69	512.8	218.9, 168.9	88, 88	20, 33
11	Perfluoroundecanoic acid (PFUnA)	2058-94-8		18.74	562.9	518.9, 268.9	90, 90	5, 15
12	2H,2H,3H,3H-Perfluoroundecanoic acid (H4PFUnA)	34598-33-9		20.76	490.7	366.9, 386.9	96, 96	23, 11
13	Perfluorododecanoic acid (PFDoA)	307-55-1		19.74	613.0	569.1, 168.9	96, 96	4, 24
14	Perfluorotridecanoic acid (PFTRIDA)	72629-94-8		20.69	663.1	619.0, 168.9	101, 101	8, 28
15	Perfluorotetradecanoic acid (PFTEDA)	376-06-7		21.60	713.0	669.1, 168.9	114, 114	8, 24
16	Perfluorohexadecanoic acid (PFHeDA)	67905-19-5		23.27	813.0	768.9, 168.9	100, 100	5, 26
17	Perfluorobutanesulfonic acid (PFBS)	375-73-5		13.28	299.1	80.0, 99.0	120, 120	35, 35
18	Perfluorohexanesulfonic acid (PFHxS)	355-46-4		14.77	398.8	80.0, 99.0	161, 161	48, 36
19	Perfluoroheptanesulfonic acid (PFHpS)	375-92-8		15.74	448.9	80.0, 99.0	114, 114	61, 56

20	Perfluorooctanesulfonic acid (PFOS)	1763-23-1		16.65	498.8	80.0, 99.0	120, 120	60, 60	
21	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctanesulfonic acid (H4PFOS6:2)	27619-97-2		15.71	426.8	407.0, 81.1	124, 124	43, 5	
22	Perfluorodecane sulfonic acid (PFDS)	335-77-3		18.56	598.8	80.0, 99.0	195, 195	80, 60	
23	Perfluorooctanesulfonamide (PFOSA)	754-91-6		20.14	497.9	77.9, 147.9	161, 161	49, 29	
24	N-Methyl-Perfluorooctanesulfonamide (N-MeFOSA-M)	31506-32-8		21.67	511.8	168.9, 218.9	116, 116	31, 29	
25	N-Ethyl-Perfluorooctanesulfonamide (N-EtFOSA-M)	4151-50-2		22.32	526.1	168.9, 219.1	124, 124	31, 28	
26	N-Methyl-Perfluorooctanesulfonamidoacetic acid (N-MeFOSAA)	n.a.		18.75	570.2	511.9, 418.9	135, 135	24, 28	
27	N-Ethyl-Perfluorooctanesulfonamidoacetic acid (N-EtFOSAA)	n.a.		19.42	584.2	525.9, 418.9	135, 135	23, 25	
Group 2									
28	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-hexanol (4:2FTOH)	2043-47-2		1.78	196.0, 94.8	50.9, 69.0	/	25, 25	
29	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-octanol (6:2FTOH)	647-42-7		2.46	94.9, 131.0	69.0, 69.0	/	23, 27	
30	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-decanol (8:2FTOH)	678-39-7		3.69	94.9, 131.0	69.0, 69.0	/	25, 25	
31	1H,1H,2H,2H-Perfluoro-1-dodecanol (10:2FTOH)	865-86-1		4.78	94.9, 131.0	69.0, 69.0	/	26, 25	
32	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctylacrylate (6:2FTA)	27619-97-2		4.40	55.1, 131.0	27.2, 69.0	/	15, 30	
33	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylate (8:2FTA)	17527-29-6		5.34	55.1, 131.0	27.2, 69.0	/	5, 20	
34	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylacrylate (10:2FTA)	27905-45-9		6.05	55.1, 131.0	27.2, 69.0	/	60, 45	
35	N-Methyl-Perfluorooctanesulfonamidoethanol (N-MeFOSE)	24448-09-7		7.29	130.9, 526.0	69.0, 169.0	/	25	
36	N-Ethyl-Perfluorooctanesulfonamidoethanol (N-EtFOSE)	1691-99-2		7.53	130.9, 540.0	69.0, 169.0	/	25	
Internal Standard									
37	1,2,3,4-13C4-Perfluorooctanoic acid (MPFOA)	n.a.		15.76	417.0	371.9, 168.9	95	5, 15	
38	Methyl Margarate-d33	1219804-81-5		11.28	155.0	107.0, 78.9, 62.0	/	10, 15, 20	



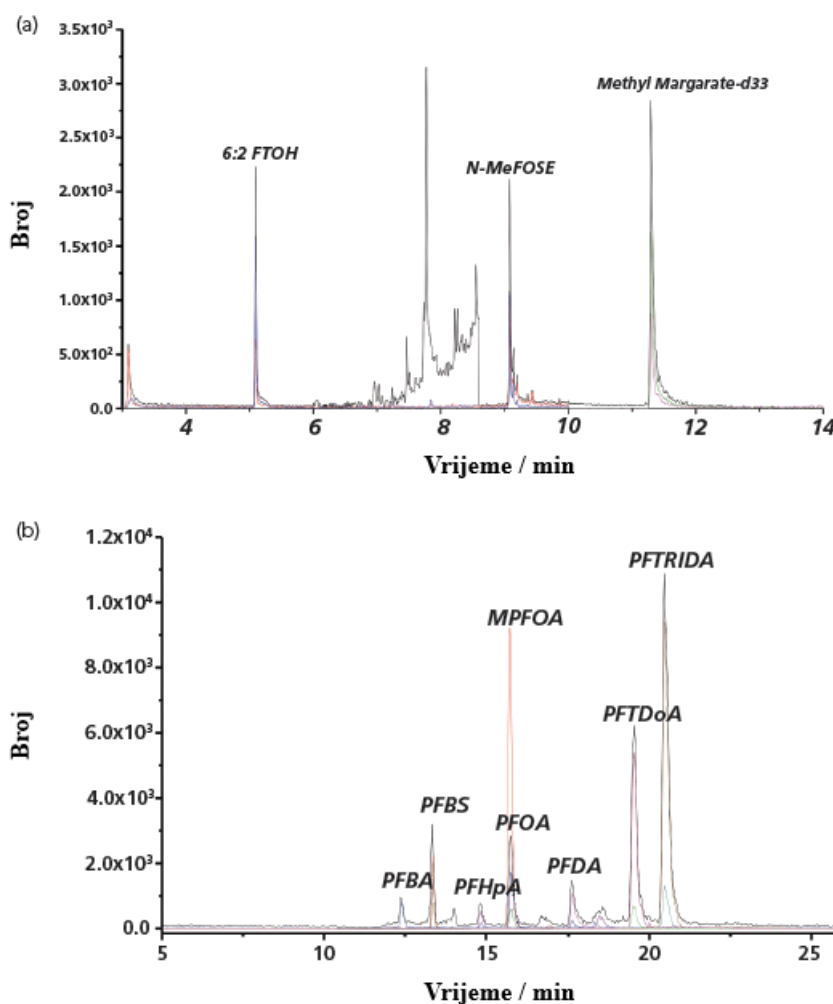
Slika 11. Kromatogram 27 PFAS iz skupine spojeva 1 analiziranih vezanim sustavom LC-MS/MS. Preuzeto iz literaturnog izvora³



Slika 12. Kromatogram 9 PFAS iz skupine spojeva 2 analiziranih vezanim sustavom GC-MS/MS. Preuzeto iz literaturnog izvora³

Nakon validacije metode na modelnim uzorcima metoda je primijenjena na realnim uzorcima ambalaže za hranu iz supermarketa, uključujući obložni karton, višeslojnu papirnatu ambalažu za hranu, višeslojnu plastičnu ambalažu i obložene toplinski otporne spremnike. Spojevi PFAS

su većinom pronađeni u višeslojnom kartonu i obložnom kartonu s prosječnom masenom koncentracijom od $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$. Rezultati analize spojeva prikazani su na slici 13.



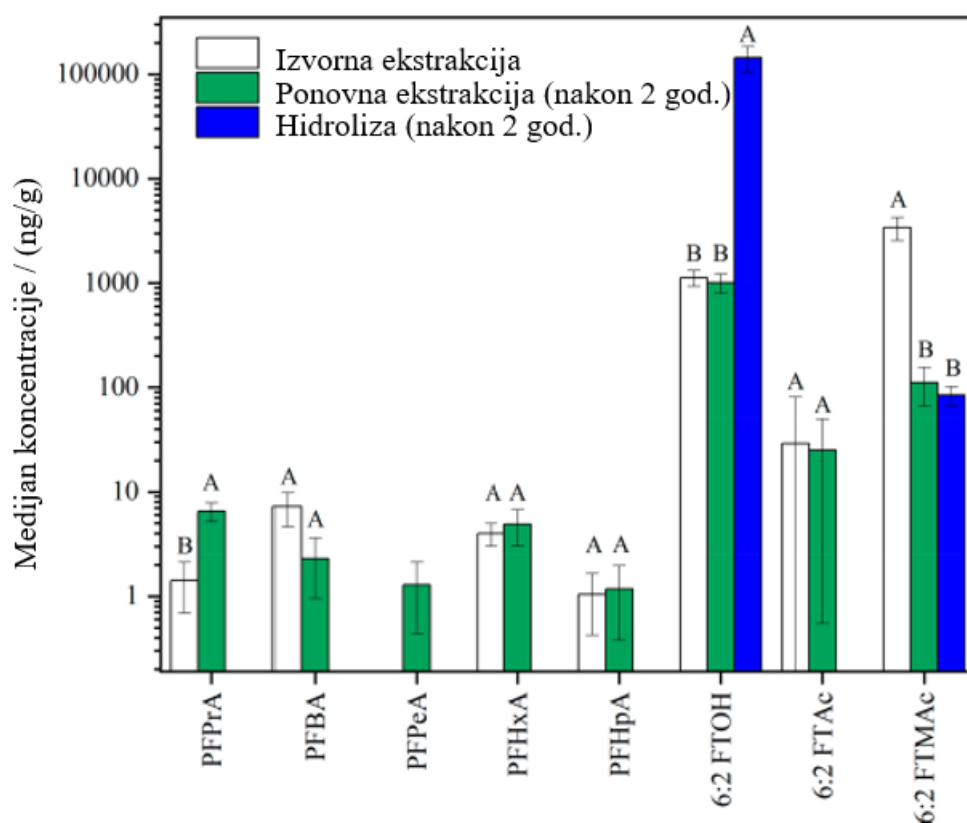
Slika 13. Kromatogrami spojeva PFAS iz obložnog kartona dobiven veznim sustavom (a) GC-MS/MS i (b) LC-MS/MS. Preuzeto iz literaturnog izvora³

Prednosti ovih analitičkih postupaka je mogućnost istovremene analize više spojeva PFAS iz različitih materijala u kontaktu s hranom sa zadovoljavajućom osjetljivošću, točnošću i preciznošću.³

Kako bi se dobio što bolji uvid u spojeve PFAS u ambalaži za hranu i njihov potencijalni prelazak u hranu, Schwartz-Narbonne i sur. su koristili različite analitičke metode. Uzorci ambalaže za hranu prvo su analizirani spektroskopijom emisije gama zraka induciranih česticama (eng. *Particle-induced gamma ray emission spectroscopy*, PIGE) kako bi se odredila ukupna količina fluora u uzorku. Općenito, spektroskopija PIGE uključuje ozračivanje uzorka ionskim snopom određene jakosti i mjerenja emisije gama zraka iz uzorka iz čega se može

dobiti ukupna koncentracija fluora. Analiza PIGE dala je uvid u količinu fluora u materijalu za ambalažu i prisutnog u uzorcima hrane. Najviša koncentracija fluora određena je u oblikovanim kartonskim zdjelicama od vlakana koje bi trebale biti ekološki prihvatljiva alternativa za plastične zdjelice.¹⁶ Spektrometrija PIGE pokazala se kao brza i nedestruktivna metoda za brzu primjenu u regulatorne svrhe, a zbog ograničene dubine prodiranja čestica može razlikovati premazane i nepremazane ambalaže za hranu. Uzorci ambalaže za hranu s najvišom koncentracijom fluora podvrgnuti su ekstrakciji potpomognutoj ultrazvukom nakon čega je slijedila ciljana analiza tekućinskom kromatografijom s tandemskom spektrometrijom masa (LC-MS/MS) i plinskom kromatografijom spregnutom sa spektrometrom masa (GC-MS). Ciljane analize uključuju metode koje se primjenjuju na definiran skup poznatih analita. Koriste se analitički standardi za kvantifikaciju i metodom se mjere samo ciljani analiti, pri čemu nakon završetka analize nije moguće analizirati druge analite. Za analizu ostalih prisutnih spojeva, uzorci su podvrgnuti neciljanoj analizi korištenjem tekućinske kromatografije ultravisoke učinkovitosti (UHPLC) sa spektrometrom masa visoke rezolucije kojim je moguće odrediti spojeve PFAS koji nisu bili uključeni u ciljanoj analizi. Neciljanom analizom s visokorezolucijskim spektrometrom masa može se identificirati većina poznatih i nepoznatih analita u uzorku. Za analizu nepoznatih uzoraka može se primijeniti tekućinska kromatografija spregnuta sa spektrometrom masa uz kvantifikaciju odgovarajućim standardima. Nedostatak je što za pojedine analite ne postoje standardi pa ih je ne moguće odrediti, stoga se podaci pohranjuju u bazu neidentificiranih spojeva i koriste za daljnju analizu uzoraka.²⁵

Isti uzorci ambalaže za hranu analizirani su nakon dvije godine kako bi odredilo kako stajanje hrane u ambalaži utječe na količinu prisutnih spojeva PFAS u hrani. Hlapljivi i neutralni spojevi PFAS kao što je 6:2 FTOH potencijalno se mogu transformirati ili osloboditi iz ambalaže. U nekim uzorcima primijećeno je smanjenje koncentracija spoja 6:2 FTOH, dok je u drugim vidljivo povećanje koncentracije navedenog spoja, vjerojatno zbog transformacije prekursora. Nakon hidrolize uzorka došlo je do oslobađanja spojeva kao što su 6:2 FTOH, 6:2 FTMAc i 6:2 FTAc što omogućuje procjenu masa nepoznatih prekursora i smanjuje razlike u rezultatima za udio spojeva PFAS određenih ciljanim analizama i ukupne količine fluora određene spektroskopijom PIGE. Podaci o udjelima fluora u uzorcima određeni prije i nakon stajanja 2 godine te nakon hidrolize prikazani su na slici 14.

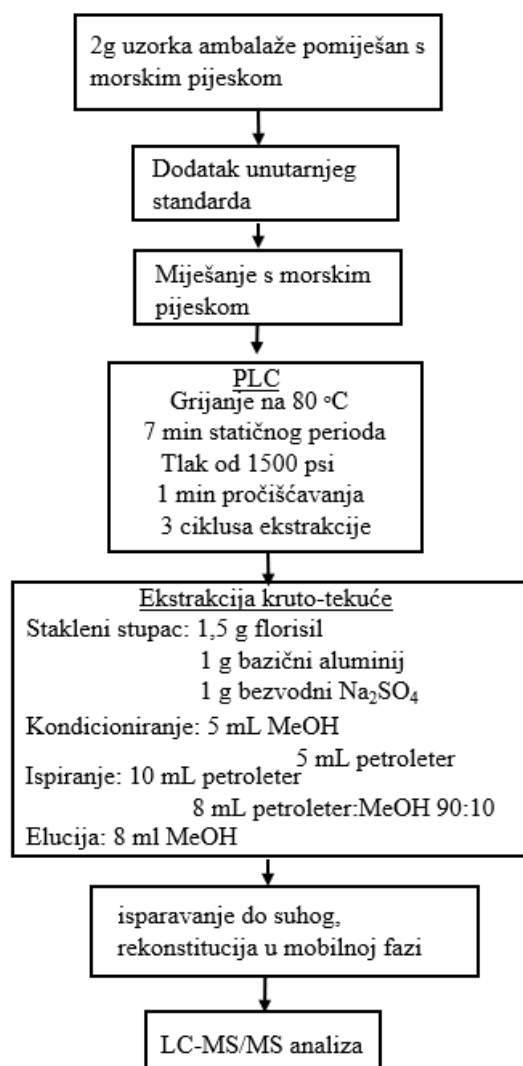


Slika 14. Medijan udjela (ng/g) detektiranih PFAS u ekstraktima uzorka prije i nakon 2 godine skladištenja i nakon hidrolize (provedene na uzorcima nakon dvije godine skladištenja). Preuzeto iz literaturnog izvora¹⁶

Na temelju rezultata istraživanja može se zaključiti kako je kontinuirana upotreba spojeva PFAS u prehrambenoj ambalaži vrlo zabrinjavajuća i treba se preispitati zbog mogućnosti njihove migracije, osobito tijekom stajanja, čime se povećava izloženost ljudi ovim spojevima. Uključivanje PFAS spojeva u prehrambenu ambalažu na bazi biljnih vlakana (kartonske zdjelice) moglo bi se smatrati izuzetno nepovoljnom alternativnom za plastičnu ambalažu.¹⁶

Kako bi odredili količinu perfluoralkilnih spojeva (PFC) u različitim materijalima prehrambene ambalaže na grčkom tržištu, Zafeiraki i sur. razvili su analitički postupak temeljen na uporabi ekstrakcije otapalom pod pritiskom (eng. *Pressurized liquid extraction*, PLE), tekućinske kromatografije s tandemskom spektrometrijom masa (LC-MS/MS) i metode izotopnog razrjeđivanja. Razvijeni analitički postupak prikladan je za analizu 12 perfluoriranih spojeva (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoA, PFBS, PFHxS i PFOS) te za detekciju još 5 spojeva (PFTTrDA, PFTTeDA, PFHxDA, PFODA i PFDS).

Shematski prikaz analitičkog protokola za analizu perfluoralkilnih spojeva u prehrambenoj ambalaži prikazan je na slici 15.



Slika 15. Shematski prikaz analitičkog protokola za analizu perfluoralkilnih spojeva u prehrambenoj ambalaži. Preuzeto iz literaturnog izvora²⁶

Materijali koji su bili podvrgnuti analizi bili su papir, karton i aluminijska folija koji su korišteni kao omoti za brzu hranu, čokoladu, farmaceutske proizvode te poklopci za jogurt i marmeladu. Osim njih analizirane su i čaše za piće, čaše za sladoled, vrećice za kokice i rižu za mikrovalnu pećnicu, kutije brze hrane i papir za pečenje.

Uzorci ambalaže za hranu ekstahirani su pomoću ekstrakcije pod pritiskom uz metanol kao otapalo i dodatak unutarnjih standarda označenih izotopima ugljika.²⁶ Tehnika kombinira povišenu temperaturu i tlak tekućeg otapala kako bi se postigla brza i učinkovita ekstrakcija

analita iz čvrstih matrica tako da se zagrijanoj tekućini u koju su uronjeni uzorci periodično mijenja tlak tijekom određenog vremenskog razdoblja.²⁷ Svaki uzorak je pomiješan s morskim pijeskom kako bi se smanjio mrtvi volumen i smanjila količina otapala. Nakon ekstrakcije slijedilo je pročišćavanje koje je uključivalo centrifugu za uklanjanje netopljivih čestica, uparavanje otapala, ponovno otapanje u eteru i nanošenje na kolonu, zatim ponovno uparavanje i otapanje u mobilnoj fazi za LC (5 mM amonijev acetat:metanol 80:20 v/v).

Metodom nisu detektirani perfluorirani spojevi u aluminijskim folijama, metrijalima za pečenje ili čašama za piće. PFTTrDA, PFTTeDA i PFHxDA otkriveni su u kutijama za brzu hranu, a u uzorcima čaša za sladoled detektiran je samo PFHxA. Najviši udjeli PFC-a detektirani su u uzorcima vrećica za mikrovalnu pećnicu. Koncentracije detektiranih spojeva prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Koncentracije analiziranih perfluoralkilnih spojeva (ng g^{-1}) u različitim uzorcima prehrambene ambalaže, granice detekcije (LOD) i kvantifikacije (LOQ).

Compound	LOD	LOQ	Beverage cups (n = 8)	Ice cream cup (n = 1)	Fast food paper boxes ^a (n = 8)	Fast food wrappers (n = 6)	Paper materials for baking ^b (n = 2)	Microwave bags ^c (n = 3)	Aluminum foil bags/wrappers ^d (n = 14)
PFBA	0.51	1.54	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-3.19	<LOD	<LOD-275.84	<LOD
PFPeA	0.39	1.17	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFHxA	0.94	2.83	<LOD	25.56	<LOD	<LOD-19.17	<LOD	<LOD-341.21	<LOD
PFHpA	0.40	1.21	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-10.02	<LOD	<LOD-5.19	<LOD
PFOA	0.60	1.82	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFNA	0.42	1.25	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-4.97	<LOD	<LOD	<LOD
PFDA	0.69	2.08	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-28.25	<LOD	<LOD	<LOD
PFUnDA	0.70	2.11	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFDoA	0.20	0.59	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD-19.12	<LOD	<LOD	<LOD
PFTTrDA	1.40		<LOD	<LOD	<LOD-detect.	<LOD-detect.	<LOD	<LOD	<LOD
PFTTeDA	2.42		<LOD	<LOD	<LOD-detect.	<LOD-detect.	<LOD	<LOD	<LOD
PFHxDA	1.36		<LOD	<LOD	<LOD-detect.	<LOD-detect.	<LOD	<LOD	<LOD
PFODA	1.15		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFBS	0.57	1.70	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFHxS	0.18	0.54	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFOS	0.49	1.48	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
PFDS	2.65		<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD

Dodatak unutarnjih izotopno označenih standarda pomogao je u određivanju oporavka metode koji je u rasponu od 60 - 90%. U usporedbi s drugim studijama iz različitih zemalja, detektirane su vrlo niske koncentracije PFC-a u materijalima za ambalažu hrane koji su proizvedeni u Grčkoj, gdje se u procesu proizvodnje vjerojatno koriste alternative poput fluorofosfata i fluoriranih polietera.²⁶

2.3. Zaključak

Zbog velike stabilnosti i široke primjene spojevi PFAS postali su neizbježan dio svakodnevice. Nalaze se u različitim ambalažama za hranu, hrani, odjeći i materijalima otpornim na vodu i masnoće te u vodi, tlu i zraku. Najčešća se za analizu spojeva PFAS koriste vezani sustavi

kromatografije i spektrometrije masa je LC-MS/MS i GC-MS/MS, no zbog neprestane sinteze i uporabe novih spojeva PFAS, otežane su ciljane analize. Kako bi se zaštitio okoliš i ljudsko zdravlje potrebno je odabrati, razviti i unaprijediti analitičke metode koje će na brz i ponovljiv način s dobrom točnošću moći analizirati spojeve PFAS kako bi se olakšalo njihovo praćenje i poboljšala zakonska regulativa za njihovo praćenje u realnim uzorcima.

§ 3. LITERATURNI IZVORI

1. *Reconciling Terminology of the Universe of Per-and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance, Series on Risk Management*, No. 61, JT03479350, OFDE, 2021. https://www.oecd-ilibrary.org/environment/reconciling-terminology-of-the-universe-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances_e458e796-en (datum pristupa 1.9.2024.)
2. M. G. Evich, M. J. B. Davis, J. P. McCord, B. Acrey, J. A. Awkerman, D. R. U. Knappe, Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment, *Science* **375** (2022) 6580-6614.
3. D. Li, L. Zhu, J.-J. Pan, H. Zhong, Z. Zhang, Q. Lin, The Determination of Trace Per- and Polyfluoroalkyl Substances and Their Precursors Migrated into Food Simulants from Food Contact Materials by LC–MS/MS and GC–MS/MS, *LCGC North America* (2019) 464–475.
4. G. W. Olsen, H. Y. Huang, K. J. Helzlsouer, K. J. Hansen, J. L. Butenhoff, J. H. Mandel, Historical comparison of perfluorooctanesulfonate, perfluorooctanoate, and other fluorochemicals in human blood, *Environ. Health Perspect* **113** (2005) 539–545.
5. L. S. Haug, C. Thomsen, G. Becher, Time trends and the influence of age and gender on serum concentrations of perfluorinated compounds in archived human samples, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 2131–2136.
6. *Europska agencija za okoliš, Što su PFAS kemikalije i zašto su opasne za moje zdravlje?* <https://www.eea.europa.eu/hr/pomoc/cesto-postavljana-pitanja-faq/sto-su-pfas-kemikalije-izasto-su-opasne> (datum pristupa 23.8.2024.)
7. *ECHA, Per- i polifluoroalkilne tvari (PFAS).* <https://echa.europa.eu/hr/hot-topics/perfluoroalkyl-chemicals-pfas> (datum pristupa 23.8.2024.)
8. N. M. DeLuca, M. Angrish, A. Wilkins, K. Thayer, E. A. Cohen Hubal, Human exposure pathways to poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from indoor media: A systematic review protocol, *Environ. Int.* **146** (2021) 107149-107161.
9. S. Brendel, É. Fetter, C. Staude, L. Vierke, A. Biegel-Engler, Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH, *Environ. Sci. Eur.* **30** (2018) 9 -20.
10. W. Wang, X. Mi, H. Shi, X. Zhang, Z. Zhou, C. Li, D. Zhu, Adsorption behaviour and mechanism of the PFOS substitute OBS (sodium p-perfluorous nonenoxybenzene sulfonate) on activated carbon, *R. Soc. Open Sci.* **6** (2019) 1-11.

11. V. Dufková, R. Čabala, V. Ševčík, Determination of C5-C12 perfluoroalkyl carboxylic acids in river water samples in the Czech Republic by GC-MS after SPE preconcentration, *Chemosphere* **87** (2012) 463–469.
12. <https://pfas-1.itrcweb.org/2-2-chemistry-terminology-and-acronyms/> (datum pristupa 10.7.2024.)
13. *States Environmental Protection Agency U. Human Health Toxicity Values for Perfluorobutane Sulfonic Acid (CASRN 375-73-5) and Related Compound Potassium Perfluorobutane Sulfonate (CASRN 29420-49-3).*
<https://assessments.epa.gov/risk/document/&deid%3D350888> (datum pristupa 24.8.2024.)
14. F. Pavić. Najveći korporativni zločin u povijesti: Trebamo li preispitati svoju ljubav prema teflonu? *Jutarnji list*. 8. veljače 2020. SLABBERS BASTIAAN (2020.): najveći korporativni zločin u povijesti: trebamo li preispitati svoju ljubav prema teflonu? <https://novac.jutarnji.hr/novac/aktualno/najveci-korporativni-zlocin-u-povijestitrebamo-li-preispitati-svoju-ljubav-prema-teflonu-9951619> (datum pristupa 3.8.2024.)
15. *STOCKHOLMSKA KONVENCIJA O POSTOJANIM ORGANSKIM ONEČIŠĆUJUĆIM TVARIMA,* 2020.
https://mingo.gov.hr/UserDocsImages/klimatske_aktivnosti/zrak_tlo_svjetlosno/pops_vodici_brosure/brosura_stockolmska.pdf (datum pristupa 24.8.2024.)
16. H. Schwartz-Narbonne, C. Xia, A. Shalin, H. D. Whitehead, D. Yang, G. F. Peaslee, Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Canadian Fast Food Packaging, *Environ. Sci. Technol. Lett.* **10** (2023) 343–349.
17. B. Valencia, A. Van Osselaer, PFAS in Food Packaging: Is it Time to Consider a Change? *Food Safety Magazin*. 23. listopada 2023. <https://www.food-safety.com/articles/8991-pfas-in-food-packaging-is-it-time-to-consider-a-change> (datum pristupa 24.8.2024.)
18. *First-in-nation ban on PFAS 'forever chemicals' in menstrual products, cleaning ingredients, cookware, and dental floss signed by Minnesota Governor,* svibanj 2023.
[https://www.saferstates.org/press-room/first-in-nation-ban-on-pfas-forever-chemicals-in-menstrual-products-cleaning-ingredients-cookware-and-dental-floss-signed-by-minnesota-governor-today/#:~:text=Twelve%20states%20\(CA%2C%20CO%2C,on%20oil%20and%20gas%20products](https://www.saferstates.org/press-room/first-in-nation-ban-on-pfas-forever-chemicals-in-menstrual-products-cleaning-ingredients-cookware-and-dental-floss-signed-by-minnesota-governor-today/#:~:text=Twelve%20states%20(CA%2C%20CO%2C,on%20oil%20and%20gas%20products) (datum pristupa 23.8.2024.)
19. <https://blog.perkinelmer.com/posts/mass-spectrometry-explained-how-lc-ms-ms-works/> (datum pristupa 12.7.2024.)
20. <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/gcms-fundamentals> (datum pristupa 22.8.2024.)

21. R. A. Pérez, B. Albero, Ultrasound-assisted extraction methods for the determination of organic contaminants in solid and liquid samples, *Trends Ana. Chem.* **166** (2023) 1–13.
22. D. R. Allen, B. C. McWhinney, Quadrupole Time-of-Flight Mass Spectrometry: A Paradigm Shift in Toxicology Screening Applications, *Clin. Biochem. Rev.* **40** (2019) 135–146.
23. I. Zabaleta, N. Negreira, E. Bizkarguenaga, A. Prieto, A. Covaci, O. Zuloaga, Screening and identification of per- and polyfluoroalkyl substances in microwave popcorn bags. *Food Chem.* **230** (2017) 497–506.
24. C. Moreta, M. T. Tena, Determination of perfluorinated alkyl acids in corn, popcorn and popcorn bags before and after cooking by focused ultrasound solid-liquid extraction, liquid chromatography and quadrupole-time of flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1355** (2014) 211–218.
25. L. Schultes, G. F. Peaslee, J. D. Brockman, A. Majumdar, S. R. McGuinness, J. T. Wilkinson, O. Sandblom, R. A. Ngwenyama, J. P. Benskin, Total Fluorine Measurements in Food Packaging: How Do Current Methods Perform? *Environ Sci Technol. Lett.* **6** (2019) 73–78.
26. E. Zafeiraki, D. Costopoulou, I. Vassiliadou, E. Bakeas, L. Leondiadis, Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in various foodstuff packaging materials used in the Greek market, *Chemosphere* **94** (2014) 169–176.
27. A. Mustafa, C. Turner, Pressurized liquid extraction as a green approach in food and herbal plants extraction: A review, *Anal. Chim. Acta* **703** (2011) 8–18.