



Per- ve Polifloroalkil maddelerin (sonsuz kimyasalların) çevredeki kalıcılığı, yayılımı, birikimi ve sağlığa etkileri

Persistence, distribution, accumulation and health effects of forever chemicals (Per- and Polyfluoroalkyl Substances) in the environment

Meral Yurtsever^{1,*} 

¹ Sakarya Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 54187, Sakarya Türkiye

Öz

Per- ve polifloroalkil maddeler (PFAS) her alanda yaygın kullanılan ve yüksek kararlılıkları nedeniyle de çevrede kalıcı halde biriken sentetik kimyasallardır. Florlanmış hidrofobik bir kuyruk ve hidrofilik bir fonksiyonel grup içeren kısa ve uzun zincirli bileşikler sayesinde yapısal olarak çok çeşitli olan bu maddeler, yağ ve su itici özellikleri nedeniyle birçok endüstriyel ve tüketici ürününde yer almaktadır; ancak canlılarda biyobirikim ve toksisite riskleri taşımaktadır. Küresel ölçekte 4700'den fazla türü üretilmiş olan PFAS'ların uzun zincirli türleri kısa zincirli türler göre daha kalıcıdır, ancak iki grubunda oluşturabileceği toksik riskler benzer olabilmektedir. 1940'lardaki ilk üretiminden bu yana çevresel ortamlarda (hava-su-toprak-biyota) birikmeye başlayan, bitkilerde ve hayvanlarda biyokümüle olabilen PFAS'ların, insan sağlığı üzerinde kanser, hormonal bozukluklar ve bağışıklık sistemi üzerinde olumsuz etkiler sergilediği anlaşılmıştır. Bu nedenle PFAS'ların kontrolü ve çevresel izleme stratejilerinin geliştirilmesi önem kazanmıştır. PFAS'ların tespitinde, çevreden uzaklaştırılmasında ve kontrolünde dikkatle ele alınması gereken birçok zorluk bulunmaktadır. Gelecekte sürdürülebilirlik açısından, öncelikle mevcut PFAS üretimi sınırlandırılıp tüketim alışkanlıkları çevre dostu ürünlere kaydırılarak PFAS'ların kaynağa azaltılması gereklidir. PFAS'ların ölçülmesiyle ilgili analitik tekniklerin küresel ölçekte yaygınlaşması ve geliştirilmesi, PFAS'ların ve yan ürünlerinin izlenmesi, maruziyet ve toksisite seviyelerinin ortaya çıkarılması, risk değerlendirmelerinin yapılması, PFAS'ların kaynaklarından bertarafına kadar her kademede kontrol sağlanarak yönetilmesi, bu sonsuz maddelerin gelecekteki etkilerinin anlaşılabilmesi ve uygun şekilde kontrol edilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Bu çalışma, PFAS'ların çevredeki kalıcılığını, hareketliliğini, taşınım ve birikimini ele alarak insan sağlığı üzerindeki potansiyel riskleri ve bu doğrultuda alınması gereken izleme ve kontrol önlemlerinin önemini vurgulamaktadır.

Anahtar kelimeler: Ekotoksik, Hareketlilik, Kalıcı kirleticiler, Oleofobik, PFAS.

Abstract

Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are widely used synthetic chemicals that accumulate persistently in the environment due to their high stability. These substances, which are structurally diverse thanks to their short and long-chain compounds containing a fluorinated hydrophobic tail and a hydrophilic functional group, are used in many industrial and consumer products due to their oil and water repellent properties; however, they carry bioaccumulation and toxicity risks. More than 4700 types of PFASs have been produced globally and long-chain types are more persistent than short-chain types, but the toxic risks they may pose in both groups may be similar. Since their first production in the 1940s, PFASs, which have begun to accumulate in environmental compartments (air-water-soil-biota) and can bioaccumulate in plants and animals, have been understood to have adverse effects on human health, such as cancer, hormonal disorders, and the immune system. Therefore, the control of PFASs and the development of environmental monitoring strategies have gained importance. There are many challenges in detecting, removing and controlling PFASs from the environment that need to be carefully addressed. For future sustainability, PFASs need to be reduced at source, primarily by limiting current PFAS production and shifting consumption patterns towards environmentally friendly products. It is of great importance for understanding and appropriately controlling the future impacts of these forever substances that analytical techniques for measuring PFASs become widespread on a global scale, that PFASs and their by-products are monitored, exposure and toxicity levels are revealed, risk assessments are made and PFASs are managed by providing control at every level from their sources to their disposal. This study addresses the persistence, mobility, transport and accumulation of PFASs in the environment and highlights the potential risks to human health and the importance of monitoring and control measures to be taken accordingly.

Keywords: Ecotoxic, Mobility, Persistent pollutants, Oleophobic, PFAS.

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: mevci@sakarya.edu.tr (M. Yurtsever)

Geliş / Received: 22.08.2024 Kabul / Accepted: 19.10.2024 Yayınlanma / Published: 15.01.2025

doi: 10.28948/ngumuh.1537421

1 Giriş

Sonsuz kimyasallar olarak adlandırılan Per-ve Polifloroalkil Maddeler (PFAS'lar), yüksek kararlılık ve direnç gösteren florokarbon zincirleri içerir; bu zincirler, karbon ve flor atomları arasındaki çok güçlü kovalent bağlar nedeniyle kimyasal ve termal bozunmaya karşı son derece dayanıklıdır [1]. Bu yapısal özellikler, PFAS maddelerini endüstriyel işlemlerde ve çeşitli günlük kullanımlarda agresif kimyasallara ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklı kılmaktadır.

İlk olarak 20. yüzyılın ortalarında piyasaya sürülmelerinden bu yana PFAS'lar [2], yangın söndürme köpükleri, yapışmaz pişirme kapları, su itici, yağ itici ve leke tutmayan kumaşlar gibi birçok endüstriyel ve tüketici ürününde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Tüm PFAS türevi maddeler, endüstriyel uygulamalarda, özellikle de su ve yağ itici (oleofobik) özelliklere sahip ürünlerin üretiminde kullanılır. Oleofobik özelliklere sahip bir madde, yağa karşı direnç gösterir veya yağı iterek yüzeyinden uzaklaştırır [3, 4]. Oleofobik özellikler, genellikle su, kir ve diğer kirleticilerin yüzeye yapışmasını önlemek amacıyla malzemelerin kaplanması veya işlenmesinde kullanılır. Oleofobik özellikler, özellikle giyim, dış cephe kaplamaları, elektronik cihazlar gibi çeşitli endüstriyel ve tüketici ürünlerinde tercih edilmektedir. Bu özellik, yüzeylerin temiz kalmasına ve yağ bazlı lekelerin daha az yapışmasına yardımcı olmaktadır.

PFAS, flor-karbon bağlarının varlığı ile karakterize edilen geniş bir sentetik kimyasallar sınıfını temsil etmektedir. PFAS'ın bozulmaya karşı direnci ticari ve endüstriyel faydalar sunarken, aynı kalite onların çevrede her yerde bulunmasına, biyolojik birikme eğilimine ve insan ve diğer hayvanların doku ve sıvılarında kalıcı olmasına yol açmıştır. PFAS'ların çevre ve sağlık üzerindeki riskleri, 2000'li yılların başında yapılan toksikolojik çalışmalar ve epidemiyolojik verilerle netleşmeye başlamış olup, bu maddelerin kanserojenik, endokrin bozucu etkileri gibi çoklu sağlık tehlikeleri içerdiği belirlenmiştir [5]. İnsanların ve diğer canlıların aynı anda çeşitli PFAS türüne maruz kaldığı bilinmekle beraber bu maruziyetlerin dozları ve kümülatif etkileri halen belirsizliğini korumaktadır [6].

Günümüzde çevresel ortamlar tüm kirleticilerin biriktiği bir yutak gibidir ve PFAS'lar da çevrede kimyasal, biyolojik ve fotolitik bozulmaya direnen 'sonsuz kirleticiler' olarak su, toprak ve biyolojik sistemlerde kalmaktadır [7]. Potansiyel tehlikeleri anlaşıldıktan sonra bazı PFAS türüleri, belli ölçüde sınırlandırılmış olsa da, PFAS'ların çevresel dayanıklılık, biyobirikim, hareketlilik ve toksisite riskleri halen devam etmektedir. Bu çalışmanın amacı, sonsuz kimyasallar olarak bilinen (forever chemicals) per- ve polifloroalkil madde'lerin çevredeki yayılımını, hareketliliğini, birikimini, kalıcılığını ve sağlığa etkilerini ilgili araştırma örnekleriyle vurgulayarak, potansiyel riskleri ortaya koymaktır.

2 Uzun ve kısa zincirli PFAS'ların sınıflandırılması ve kalıcılıkları

Aşağıda Şekil 1'de PFAS'ların küresel ölçekte genel olarak sınıflandırılmaları ve pratik şekilde isimlendirilmeleri konusunda ortak kabul gören bir terminoloji sunulmuştur.

PFCA'ların, PFSA'ların ve bunların öncüllerinin farklı türlerini ayırt etmek için PFAS'larla ilgili olarak "Uzun zincirli" ve "Kısa zincirli" terminolojisi kullanılır [8]. Uzun zincirli PFAS'lar, genellikle karbon zincirlerinde 8 veya daha fazla karbon atomu içeren bileşiklerdir ($C \geq 8$), bu nedenle kısa zincirli PFAS'lara ($C < 8$) göre çevrede daha kalıcıdır. Çünkü, uzun karbon zincirleri ve florokarbon bağları nedeniyle, biyolojik sistemlerde zor ayrışır ve çevresel şartlarda daha az bozunurlar. PFOA ($C_8HF_{15}O_2$), PFOS ($C_8HF_{17}O_3S$), PFNA ($C_9HF_{17}O_2$), PFDA ($C_{10}HF_{19}O_2$), PFDaA ($C_{12}HF_{23}O_2$) ve PFHxDA ($C_{16}HF_{31}O_2$) gibi bileşikler uzun zincirli PFAS'lar kategorisindedir [9].

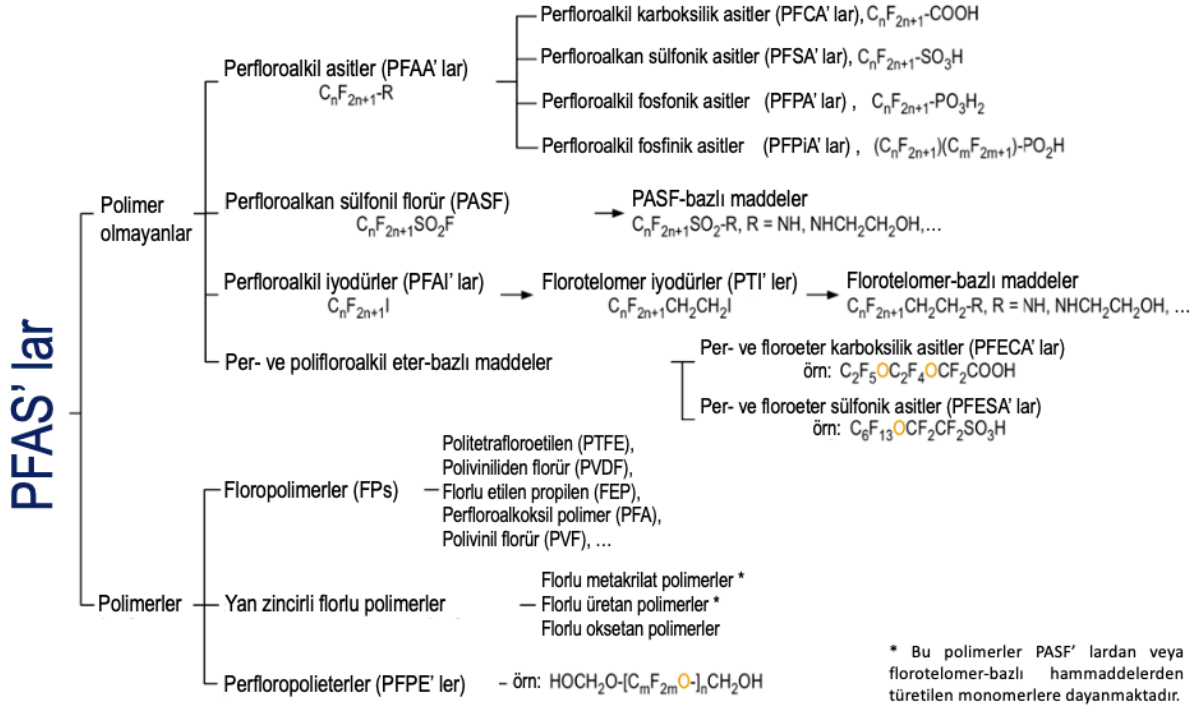
"C8" terimi, genellikle per- ve polifluorlu alkil maddeler (PFAS'lar) ile ilişkilidir ve özellikle Perfluorooktanik Asit (PFOA) gibi sekiz karbonlu ($CF_3(CF_2)_6COOH$) PFAS bileşiklerini ifade eder [10]. C8 ve bu tür PFAS bileşikleri çevresel direnci (persistansı) ile biyolojik birikme potansiyeli nedeniyle çeşitli endişelere yol açmaktadır [11]. Bu maddelerin çevresel ve sağlık etkileri nedeniyle birçok ülkede düzenlemelere tabi tutulmuş ve bazı durumlarda kullanımları sınırlandırılmıştır. GenX, ADONA ve F-53B gibi maddeler; perfluorooktanik asit (PFOA) ve perfluorooktanesülfonik asit (PFOS) gibi PFAS'lara alternatif olarak geliştirilen kısa zincirli ikame analoglardır [12-15]. GenX kimyasalı, PFOA ve benzeri perfluorooktanik asitlere alternatif olarak geliştirilmişken; ADONA ve F-53B ise PFOS'un yerini almaya yönelik olarak tasarlanmıştır.

Florotelomer ise perfluorooktil (C_8F_{17} -) kimyasal türüdür. Telomerizasyon işlemi, elektrokimyasal florlamadan daha karmaşık ve çalıştırılması daha zor olan, ancak daha yüksek saflıkta nihai ürünün daha yüksek verimini üreten PFAA'ların üretimine yönelik bir endüstriyel işlemidir [16]. Bu teknikle en yaygın olarak akrilatlar (FTA'lar), florotelomer olefinler (FTO'lar) ve florotelomer alkoller (FTOH'lar) gibi florotelomer maddeleri üretilir. Çok az dallanmaya sahip veya hiç dallanma olmayan doğrusal zincire sahip PFAS, telomerizasyon işlemiyle üretilir ve bu işlem esas olarak çift sayılı, düz karbon zinciri izomerleri verir.

3 Çevresel maruziyet: Yaygınlık, kalıcılık, birikim ve hareketlilik

PFAS kirliliği, toprak, su, hava ve biyolojik sistemlerde geniş bir dağılım göstermeye başlamıştır. PFAS'lar küresel ölçekte akarsular, göller, yeraltı suları, kıyıları, açık deniz suları, kar ve yağmur gibi birçok çevresel örnekte tespit edilmiştir. Bazı PFAS türlerinin binlerce yıllık kalıcılığa sahip olduğu tahmin edilmektedir [17]. PFAS'ların çoğunun molekül ağırlığı 300 g/mol - 700 g/mol arasındadır. Tüm bu bileşikler arasında PFOA ve PFOS çok daha yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu nedenle sularda potansiyel bir kirletici olmaya çok yatkındır [18].

Per- ve polifloroalkil maddeler (PFAS' lar)



Şekil 1. PFAS' ların genel sınıflandırması

Florotelomer alkoller (FTOH'ler) [19, 20], perflorokarboksilik asitlerin (PFCA'lar) öncülleridir ve bu nedenle su matrislerinde yaygın olarak tespit edilirler; bu da sonuçta içme suyu kaynaklarında PFAS kirliliğine ve dolayısıyla potansiyel bir insan maruziyeti kaynağına işaret eder. Toksik, kalıcı, biyobirikimli ve hareketli olduğu iyi bilinen bazı düşük molar kütleli per ve polifloroalkil maddelerin (PFAS'ler) aksine, floropolimerler (FP'ler) suda çözünmez, biyoinert ve dayanıklıdır [21]. Everest Tepesi'nde yapılan bir araştırmada [22], 8 kar örneğinin dördünde PFOS tespit edilmiştir, en yüksek konsantrasyonlar, Everest Ana Kampı (26.14 ng/L), Kamp II (10.34 ng/L) ve Lobuche dağındaki (1.10 ng/L) kar numunelerinde tespit edilmiştir. PFOA, Everest Ana Kampı (2.14 ng/L), Kamp I (5.09 ng/L) ve Kamp II (1.11 ng/L) dahil olmak üzere 4 kar örneğinde bulunmuştur. PFHxA, Ana Kamptan (3.38 ng/L) alınan bir kar örneğinde ve Everest Balkonunda (0.63 ng/L) eser miktarda bulunmuştur.

PFAS moleküllerinin fonksiyonel baş grupları (örneğin, -COOH ve -SO₃H) tipik olarak elektrostatik bağlanma ve hidrofobik etkileşimler yoluyla pozitif yüklü adsorbentler tarafından adsorbe edilir [23]. Perfloroalkil maddenin derin denizlere ulaşmasını araştıran bir çalışmada, Kuzeybatı Akdeniz'in derinliklerine batan partiküllerde perfloroalkil maddeler (PFAS) tespit edilmiş ve bu maddelerin kirleticilerin derin denizlere aktarılmasında vektör olarak rol oynadığı bildirilmiştir [24]. Uzun zincirli PFOA, PFOS ve PFNA maddelerinin ölçülebilir konsantrasyonlarının ve kısa zincirli PFHxA ve PFBA maddelerinin önemli ölçüde yüksek konsantrasyonlarının bulunması, partikül madde

üzerine emilen bu bileşiklerin okyanusun iç kısımlarına hızlı ve doğrudan aktarıldığını göstermektedir. Uzun zincirli ve kısa zincirli PFAS arasındaki rekabetçi adsorpsiyonunun ve granül aktif karbon (GAC) filtrelerinden kısa zincirli PFAS'ın erken atılımına yol açan mekanizmaların incelendiği bir çalışmada [25], en dış bölgelere adsorbe edilen kısa zincirli PFAS'ın, uzun zincirli PFAS tarafından desorbe edildiği gözlemlenmiş, ortama eklenen Na⁺, Ca²⁺ gibi katyonların ise kısa zincirli PFAS emilimini daha da inhibe ederken, uzun zincirli PFAS sorpsiyonu üzerinde daha az etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır.

Gezegenin çeşitli bölgelerinde, büyük yerleşim merkezlerinden uzak bölgelerinde bulunanlar dahil olmak üzere hem deniz hem de kara organizmalarında PFAS'ların varlığı kanıtlanmıştır [26, 27]. Hayvanlar konusunda yapılmış çalışmalar çoğunlukla balıklardaki ve diğer sucul canlılardaki PFAS konsantrasyonlarını göstermektedir [28, 29], çalışmaların %13'ü karasal iç bölgelerdeki yabani hayvanlar üzerinedir. PFAS incelenen yaban hayatı türleri veya gruplarında foklar, deniz kuşları, levrek, çipura ve martılar gelmektedir. PFAS ve diğer KOK'lar gibi kirleticieye maruz kalmanın işlevsel sonuçlarını (örn. hormonlar ve tiroid) araştıran çalışmalar ise daha az sayıdadır ve çoğunlukla kuşlar (ve bazı kuş tüylerinde) üzerine yapılmıştır [30]. Ayrıca kutup ayılarında [31] ve nesli tehlike altında olan katil balinalarda da [32] PFAS konsantrasyonlarının tespit edildiği çalışmalar bulunmaktadır. Somon, ton balığı, morina, berlam balığı, sardalya, hamsi ve dil balığından elde edilen balık kaslarında ve yedi farklı deniz ürünü türü (mürekkep balığı, ahtapot,

kalamar, karides, istakoz, kerevit ve midye) üzerinde PFAS'ların incelendiği bir çalışmada, balık numunelerinde $0.014 - 0.818 \text{ ng g}^{-1}$ (yaş ağırlık) PFAS tespit edilmiştir [33]. Sardalya, hamsi ve dil balığında en yüksek PFAS seviyeleri bulunmuş ve incelenen diğer sucul ürün türleri için PFAS seviyelerinin $0.03 - 36.7 \text{ ng g}^{-1}$ (kuru ağırlık) arasında değiştiği bildirilmiştir.

Su-karasal besin zinciri boyunca PFAS taşınımının araştırıldığı bir çalışmada, hem karada hem de suda yaşayan makroomurgasızlarla beslenen ağaç kırlangıcı yavruları incelenmiştir [34]. Çalışmada, havanın, karasal omurgasızların ve kırlangıçların PFAS profillerinde PFOS'un baskın olduğu görülmüştür. Perflorooktanesülfonik asit (PFOS), çoklu uzun zincirli perflorokarboksilik asitler [perflorononanoik asit (PFNA), perflorodekanoik asit (PFDA), perflorotridekanoik asit (PFTrDA)] ve perflorooktan sülfonamid öncüllerinin havadan ağaç kırlangıçlarına biyoakümüle olduğu tahmin edilmiştir. PFOS havadan karasal omurgasızlara; PFOS, PFDA ve perflorooktan sülfonamidoasetik asitler (FOSAA'lar) sudan sucul omurgasızlara biyoakümüle olmuştur. Sonuçlar, PFOS'ların, hem karasal hem de suda yaşayan omurgasızlardan ağaç kırlangıçlarına doğru biyomagnifikasyonunu ve PFDA ve FOSAA'ların da suda yaşayan omurgasızlardan ağaç kırlangıçlarına kadar biyomagnifikasyonunu göstermiştir.

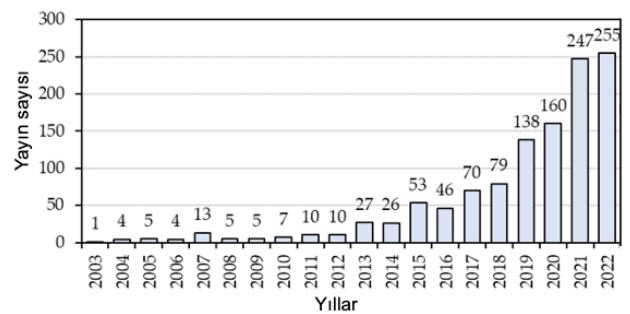
Hayvanlardaki PFAS konsantrasyonlarının yanı sıra [35], literatürdeki çalışmalar topraktaki PFAS konsantrasyonları ile bitkilerdeki (karasal ve sucul bitkiler) biyoakümüleyon arasında doğrudan bir korelasyon olduğunu göstermektedir [36-38]. Bitki tarafından PFAS alımı büyük ölçüde zincir uzunluğu, fonksiyonel grup, bitki türü ve organ ile değişmektedir [39]. Birçok bitkinin (buğday, mısır, tahıllar, patates, domates, ayçiçeği, turp, havuç, lahana, marul, soğan, kereviz, kabak, karnabahar, biber, pirinç, şeker kamışı, şeker pancarı, hardal, kenevir ve çeşitli ağaçlar) tohum, gövde, kök, sürgün, yaprak ve kabuk kısımlarında PFAS incelemeleri yapılmıştır. Bitkilerde PFAS birikiminde toprak değişikliğine göre önemli farklılıklar bulunmuştur, bu da toprak organik maddesi ile özel bir etkileşim olduğunu düşündürmektedir. Bazı PFAS'lar, özellikle kısa zincirli PFAS'lar kolayca alınır ve yüksek konsantrasyonlarda metabolik tepkilere ve fitotoksik etkilere neden olabilir. Köklerden sürgünlere PFAS translokasyonu hem aktif hem de pasif taşıma mekanizmaları yoluyla gerçekleşir.

Hem PFAS alımı hem de etkileri türler arasında ve türler içinde değişiklik gösterir [40]. Çin'deki bir mega florokimyasal sanayi parkının yakınındaki toprak, yağış, yüzey suyu ve yeraltı suyundaki toplam PFAS konsantrasyonunun sırasıyla $641 \mu\text{g/kg}$, $4.86 \mu\text{g/L}$, $1860 \mu\text{g/L}$ ve $273 \mu\text{g/L}$ 'ye ulaştığı bildirilmiştir [41]. Çevredeki bu PFAS'lar üretim alanlarının çevresindeki bitkilere geçmekte ve biyolojik olarak birikebilmektedir. Örneğin, florokimyasal sanayi bölgelerinin çevresinde yetiştirilen tarımsal ürünlerin yüksek seviyelerde PFAS içerdiği; toplam konsantrasyonun sebzelerde $87 \mu\text{g/kg}$ yaş ağırlık, buğday tanelerinde $480 \mu\text{g/kg}$ kuru ağırlık ve mısır tanelerinde $59 \mu\text{g/kg}$ kuru ağırlığa kadar çıktığı tespit edilmiştir. Bulunan

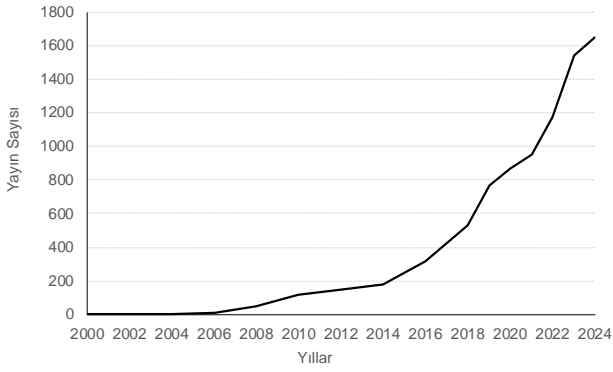
PFAS kaynakları, yakındaki endüstriyel deşarjlarla ilişkilidir. Bunlara ilaveten Jin vd. [42] yaptıkları çalışmada, florokimyasal üretim tesislerinin yakınından toplanan ağaç kabuğu ve yapraklarının da PFAS'larla kirlendiğini tespit etmiş ve bu kontaminasyonun sebebinin havadaki PFAS'ların bitkiler tarafından emilmesi olabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Yeni bir çalışmada, Fransa'da 14 farklı lokasyondan toplanan yağmur suyu örneklerinde 52 PFAS analiz edilmiş ve yağmur suyu örneklerinde PFAS'ın varlığı ortaya çıkarılmıştır [43]. Çalışmada özellikle eser miktardaki PFAS'ların analizi dikkatle ele alınmış (miktar belirleme limiti, LOQ) ve toplanan yağmur suyu miktarına bağlı olarak, PFAS konsantrasyonları ya doğrudan enjeksiyonla ya da katı faz ekstraksiyonundan (SPE) sonra analiz edilmiştir. Ölçülen PFAS'lar arasında üç bileşiğin (perflorononanoik asit, perfloroundekanoik asit ve perflorohexanoik asit) önemli olduğu bildirilmiştir. Özellikle perflorooktanik asit (PFOA) ve perflorooktan sülfonik asit (PFOS) konusu fazla çalışılmış ve bu kimyasalların çevre ve insan sağlığına olan etkileri ortaya konulmuştur. PFAS'ların toksisitesi konusunda kısıtlı bazı bilgilerin de, günümüzde özellikle son yıllarda yapılan çalışmalar sayesinde hızla gelişmekte olduğu görülmektedir [27, 44-46]. PFAS'larla ilgili mevcut kanıtlar [47], birçok yeni ve yeni ortaya çıkan PFAS'lara maruz kalmanın, yerini aldıkları PFAS'larla benzer olumsuz etkiler de dahil olmak üzere, farklı etki mekanizmalarıyla olumsuz sağlık ve çevresel etkilerle sonuçlanabileceğini göstermektedir.

2003 yılında PFAS'ların çevresel bir kirlenici madde olarak ele alındığı ilk çalışma [48] ile birlikte PFAS araştırmaları artmaya başlamıştır. Özellikle 2019 yılı itibarıyla daha fazla ülke, PFAS izleme raporlarını yayınlamaya başlamış ve böylece literatürdeki çalışmalar ivmelenmiştir. Şekil 2(a)' da sularda PFAS izlenmesine yönelik yöntem ve teknolojileri içeren çalışmalara ait 2003-2022 yılları arası Scopus verileri görülmektedir [49]. PFAS'lar ile ilgili daha genel anahtar kelimelerle (perfloroalkil ve polifloroalkil maddeler, perfloroalkil maddelerin değerlendirilmesi, PFAS'ların birikim toksisitesi, perfloroalkil ve polifloroalkil giderimi), 2000'den 2024'e (Ekim) kadar yayınlanmış (Scopus) toplam yayınlara ait bir grafik [50] ise Şekil 2.(b)' de verilmiştir.



Şekil 2. PFAS'larla ilgili yayınların yıllara göre artışı
(a) 2003-2022 arasında, sulardaki PFAS'ların tespiti ve izlenmesi ile ilgili yayınlar [49]



(b) 2000-2024 arasındaki, PFAS'lar ve genel risklerle ilgili yayımlar

Bu konudaki çalışmaların artış eğilimi, PFAS'ın çevresel izlenmesinin ve PFAS'larla ilgili temel verilerin oluşturulmasının oldukça önemli bir konu haline geldiğini göstermektedir.

4 Çevresel maruziyet: Yaygınlık, kalıcılık, birikim ve hareketlilik

PFAS'ların üstün özellikleri olarak bilinen bozunmaya karşı dirençleri, onların aynı zamanda da ekosistemde kalıcılığına, taşınımına, canlıların dokularında yüksek konsantrasyonlarda bulunmasına sebep olmaktadır. PFAS, 1999-2000 Ulusal Sağlık ve Beslenme İnceleme Araştırması'nda (National Health and Nutrition Examination Survey, NHANES) belirtildiği üzere, 1990'lardan bu yana kan örneklerinde serumda tespit edilmektedir [51, 52].

2017-2018 NHANES verilerine göre ABD' de, perflorooktanoik asit (PFOA), perflorooktansülfonik asit (PFOS) ve perflorheksansülfonik asit (PFHxS) örneklenen genel popülasyonun %99'undan fazlasında tespit edilmiştir; bu, PFAS'ın ABD nüfusunun hepsinde olmasa da çoğunda ölçülebilir seviyelerde mevcut olduğunu göstermektedir [53]. İnsan popülasyonlarında PFAS yarılanma ömürleri farklıdır; PFOA'nın eliminasyon yarı ömrünün 1.48 - 5.1 yıl, PFOS'un 3.4 - 5.7 yıl ve PFHxS'nin insanlarda 2.84 - 8.5 yıl olduğu tahmin edilirken [54], daha kısa zincirli PFAS'ın eliminasyon yarı ömrü daha kısadır. Örneğin perflorobütanoik asidin (PFBA) 80 saatlik bir eliminasyon yarı ömrüne sahip olduğu tahmin edilmektedir. PFAS türevlerinin yarılanma ömürlerinin ($t_{1/2}$) tahmin edilmesi, çevrede ve insanlarda kalıcılıklarını, toksisitelerini ve etki mekanizmalarını değerlendirebilmek açısından oldukça önemlidir.

Abraham ve Monien [55] tarafından yapılan bir çalışma, PFOA içeren bir güneş kremi cilde uygulanması sonucunda, kremde bulunan PFOA'nın cilt bariyerini geçerek insan vücuduna, dolayısıyla da kana geçtiğini (%1.6 PFOA) göstermiştir. Kullanılan PFOA'nın organizmada tahmini 1.8 yıllık bir yarı ömrü bulunmaktadır. Çalışmalar, gıda ambalajlarındaki PFAS'ın gıdalara sızabildiğini ve tipik olarak PFAS içeren ambalajlarda satılan gıda türlerini düzenli olarak tüketen kişilerin kan testlerinde daha yüksek PFAS seviyelerine rastlandığını göstermiştir [56, 57].

Daha sağlıklı bir dünya hedefleyen küresel bir ağ olan IPEN tarafından Aralık 2023' te yayınlanan bir çalışmada,

Asya, Afrika, Avrupa, Kuzey Amerika ve Latin Amerika ve Karayipler'deki on yedi ülkeden satın alınan tek kullanımlık, kağıt, karton ve bitki bazlı kalıplanmış fiber gıda kapları ve sofraya takımlarında küresel olarak yasaklanmış maddeler de dahil olmak üzere toksik PFAS kimyasalları tespit edilmiştir [58].

Alden Wicker'in [59] "Boyamak İçin: Toksik moda bizi nasıl hasta ediyor ve nasıl mücadele edebiliriz" isimli kitabı, kıyafetler aracılığıyla kimyasallara maruziyeti anlatmaktadır. Çünkü egzersiz kıyafetleri gibi, özellikle de "ter tutmayan" veya "su itici" olarak pazarlanan kıyafetler, genellikle kanserojen ve kalıcı olan PFAS içerir. Kızartma tavalarından [60] tuvalet kağıtlarına [61] kadar her üründe yaygın olarak kullanılması nedeniyle hemen hemen her yerde PFAS konsantrasyonlarına rastlanmaktadır, ancak belirli yüksek performanslı, suya dayanıklı kaplamalarla işlenmiş giysilerde, Gore-Tex malzemelerde daha yüksek konsantrasyonlarda PFAS bulunabilir [59].

Günümüzde insanlar PFAS'lara doğrudan veya dolaylı olarak birden fazla yolla maruz kalabilir. Nispeten her bir yolun katkısı, maruz kalma sıklığına, maruziyet konsantrasyonuna ve alım oranına bağlı olarak değişir. PFAS'lara maruziyetin başlıca kaynakları içme suyu, gıda ve hava veya toz yoluyla olurken, en yüksek çevresel konsantrasyonlar kirlenmiş sahaların yakınında gözlenmektedir. Birçok ülke, sularındaki PFAS seviyelerini bildirmeye başlamıştır. Japonya ve Gana'daki musluk suyu ve kuyu suyu örneklerinde tespit edilen PFOA konsantrasyonları sırasıyla 100 ng/L ve 800 ng/L'ye ulaşmıştır, Gana ve İspanya'da PFOS konsantrasyonlarının sırasıyla 100 ve 40 ng/L olduğu tespit edilmiştir [62, 63]. Barselona'da (İspanya) musluk suyunda ölçülen 35 hedef PFAS arasında yüksek olarak tespit edilenler, perfloropentanoat (PFPeA: 5.8 ng/L), perfloroheptanoat (PFHpA: 3.4 ng/L), perflorobütan sülfonat (PFBS: 8.3 ng/L), perflorooktanesülfonik asit (PFOS: 13.0 ng/L), perfloroheksanoattır (PFHxA: 12.0 ng/L) [64]. Çin'de yapılmış bir çalışmadaki PFOS (368.134 ng/L) ve PFOA (2115.204 ng/L) konsantrasyonları nispeten yüksek bulunmuştur [65].

Farklı gıda kategorilerindeki PFAS konsantrasyonlarını karşılaştıran bir çalışmanın sonuçları, ette yüksek içeriğe sahip PFOS (6.255 ng/g) ve PFOA (4.392 ng/g) gibi PFAS türlerinin olduğunu ve bunu deniz ürünlerinin (PFOA: 2.496 ng/g ve PFOS: 2.100 ng/g) takip ettiğini bildirmektedir [65]. Meyve ve sebzelerde ise daha yüksek oranda bulunanlar PFBA (40.975 ng/g) ve PFBS (2.846 ng/g) olup, yumurtalarda da azımsanmayacak oranda PFBA (33.223 ng/g) ve PFBS (26.553 ng/g) tespit edilmiştir. Süt ürünlerindeki en yüksek PFAS içeriği PFOS (0.355 ng/g) ve PFBA (0.130 ng/g) olmuştur. Anne sütünde ise içeriği en yüksek olan PFAS'lar PFOA (284.434 ng/L) ve PFOS (50.160 ng/L) olarak belirlenmiş olup, bu durum örnekleme yerinin kimyasal bir bölgede olmasıyla ilişkilendirilmiştir. İncelenen gıdalardaki PFAS değerleri Tablo 1'de sunulmuştur [65].

PFAS'ların kalıcılığı, toksisitesi ve riskler anlaşıldıktan sonra; bu maddelerin alternatiflerine yönelik endüstriyel girişimler, üretim ve kullanıma ilişkin düzenleyici

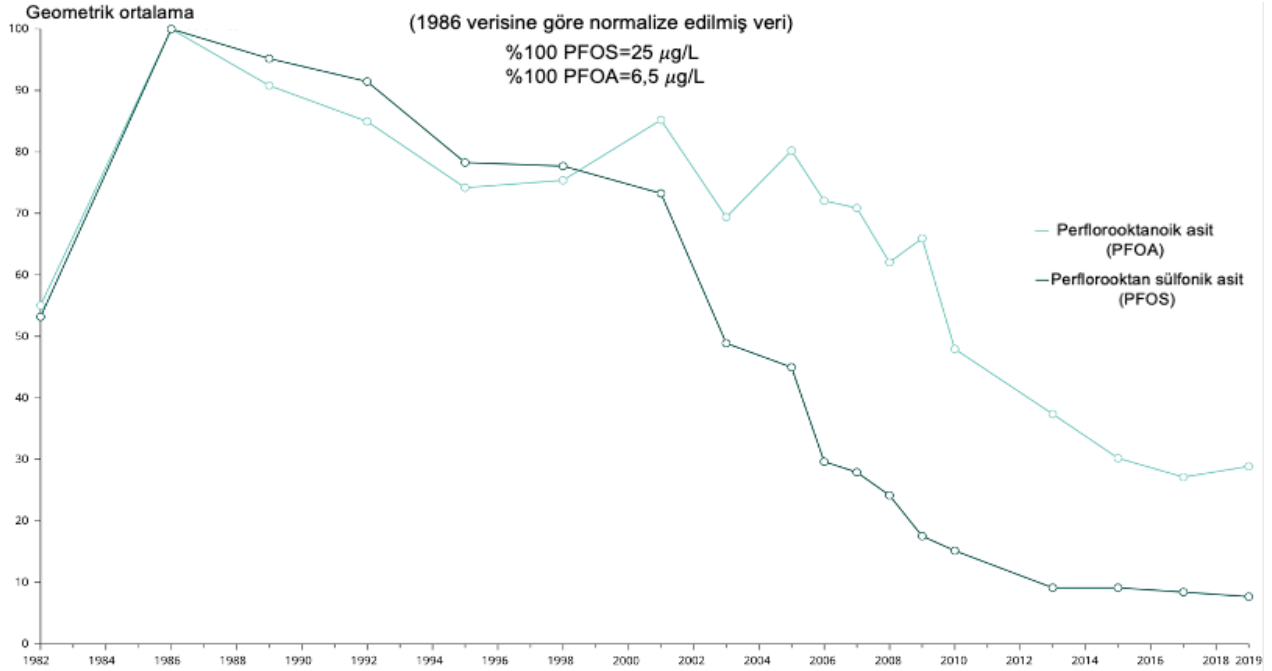
kısıtlamalar ve alınan risk yönetimi tedbirleri, insanların PFAS maruziyetinde değişikliklere yol açmıştır [6]. 2006 yılında, PFOS'un pazarlanması ve kullanımı AB'de Tehlikeli Maddeler Direktifi uyarınca kısıtlanmıştır. 2009'da, PFOS'un, Stockholm Sözleşmesi kapsamında ortadan kaldırılması hedeflenen KOK'lar listesine eklenmesi (PFOA, 2019'da eklendi), 2012 itibarıyla PFAS türevi kimyasalların REACH çerçevesine dahil edilmesi gibi düzenlemeler neticesinde, günümüzde hem PFOS hem de PFOA, KOK (POPs) Yönetmeliği kapsamında da kısıtlanmıştır.

Şekil 3'teki grafikte 1982'den 2019'a kadar Almanya'daki genç yetişkinlerden alınan kan örneklerindeki PFOS ve PFOA'nın seviyeleri görülmektedir [66]. Almanya'daki gençler üzerinde yapılan araştırmanın sonuçları, bu değişen kullanım kalıplarının, kısıtlamaların ve risk yönetimi

önlemlerinin, insanların PFOS ve PFOA'ya maruziyetini nasıl azalttığına dair önemli kanıtlar sunmaktadır [66]. Kan örneklerinde rastlanan PFAS'ların yaklaşık 37 yıllık durumunu özetleyen bu grafikte, özellikle risklerin anlaşılması ve kısıtlamaların getirilmesiyle birlikte Alman gençlerde PFOS ve PFOA seviyelerinin, 1986'daki en yüksek seviyelere kıyasla sırasıyla %90 ve %70'e kadar azaldığı görülmektedir. Ancak sonuçlar, kandaki PFOA ve PFOS'ın azalma eğilimini gösterse de, kalıcı kimyasalların yasaklandıktan uzun süre sonra bile nasıl sorunlu şekilde halen kaldığının da kanıtıdır. PFAS'lar serumda albümine bağlı olarak taşınırlar. Uzun süreli bir maruziyet olması durumunda PFAS'ların insan kanında tespit edilmesi kolay olmaktadır.

Tablo 1. Farklı gıda kategorilerindeki PFAS konsantrasyonları

Gıdalar	birim	PFOS	PFOA	PFDA	PFHxA	PFNA	PFUnDA	PFDoA	PFHxS	6:2 Cl- PFESA	8:2 Cl- PFESA	PFBA	PFHPA'nın	PFTeDA	PFBS	PFPeA
Et	ng/g	6.255	4.392	0.009	-	-	-	-	-	0.012	-	-	-	-	-	-
Deniz ürünleri	ng/g	2.100	2.496	0.33	0.173	0.283	0.932	0.002	0.129	0.024	0.006	0.446	0.096	0.031	0.013	0.045
Sebze ve meyve	ng/g	0.063	0.401	0.1	0.098	0.017	-	-	0.185	-	-	40.975	0.138	-	2.846	0.91
Yumurta	ng/g	0.81	16.330	2.707	0.05	0.863	-	-	0.313	-	-	33.223	0.05	-	26.553	0.05
Süt ürünü	ng/g	0.355	0.061	0.004	0.044	0.000	0.01	0.004	0.03	-	-	0.13	0.01	0.01	0.01	0.05
Anne sütü	ng/L	50.160	284.434	10.290	6.137	12.684	9.745	1.602	7.555	17.546	0.88	7.384	2.195	-	0.77	1.449



Şekil 3. Almanya'daki gençlerde PFOS ve PFOA seviyeleri (1982-2019 yılları) [67, 68]

Günümüzde insanlarda yapılan epidemiyolojik çalışmalar çoğunlukla uzun zincirli PFAA'lar üzerine yoğunlaşmışken, sıçanlar üzerinde yapılan hayvan deneyleri, kısa zincirli PFAA'ların da benzer toksik etkilere sahip olduğunu göstermektedir. Örneğin, GenX'e maruz kalan farelerde karaciğer ve böbrek hasarı ve bağışıklık sistemi baskılanması gözlemlenmiştir [69, 70]. ABD Ulusal Toksikoloji Programı (NTP) raporları, hem PFBS'nin hem de PFHxA'nın, erkek ve dişi sıçanlarda tiroid hormonlarının azalması da dahil olmak üzere çok sayıda olumsuz etkiye sahip olduğunu bulmuştur [71]. Özellikle, kısa zincirli PFAA'larda gözlemlenen etkilerin, uzun zincirli PFAA'ya kıyasla daha büyük uygulanan dozlarda ortaya çıkabileceği belirtilmiştir. Maalesef insanların aynı anda birden fazla PFAS'a maruz kalması söz konusudur. Bu maruziyetlerin kümülatif etkileri konusunda ise yeterli araştırma bulunmamaktadır.

Floropolimer toksisite verilerini, insan klinik verilerini ve fiziksel, kimyasal, termal ve biyolojik verileri inceleyip değerlendiren çalışmalar, floropolimerlerin "düşük endişe verici polimerler" (PLC) olarak kabul edilmek üzere, yaygın olarak kabul edilen değerlendirme kriterlerini karşıladığını göstermektedir [72, 73]. Floropolimerlerin diğer polimerik ve polimerik olmayan PFAS'lardan belirgin şekilde farklı olduğu ve tehlike değerlendirmesi veya düzenleme amaçları doğrultusunda onlardan ayrılması gerektiği bildirilmiştir [72]. Floropolimerler, politetrafloroetilen (PTFE) üzerindeki toksikoloji çalışmalarının da gösterdiği gibi [72] biyolojik olarak kullanılabilir veya biyolojik olarak birikimli değildir (akut ve subkronik sistemik toksisite, tahriş, duyarlılaşma, implantasyonda lokal toksisite, sitotoksisite, in vitro ve in vivo genotoksisite, hemoliz, kompleman aktivasyonu ve trombojenite vb. çalışmalar).

PFAS'ın kalıcılığı ve her yerde bulunması, önemli halk sağlığı ve çevre endişelerine yol açmaktadır. Çalışmalar çeşitli PFAS bileşiklerini sağlıkta olumsuz etkilerle ilişkilendirmiştir. Bu maddeler karaciğer hasarı, tiroid hastalığı, obezite, doğurganlık sorunları, hormon baskılanması ve kanser gibi sağlık sorunlarına yol açabilmektedir [27, 74, 75]. Perfloroalkil sübstitüentleri (PFAS) plasenta bariyerini geçebilir, en savunmasız gelişim döneminde fetüsü etkileyebilir. Maternal PFAS maruziyeti

ile fetüsün üreme hormonları arasındaki ilişkiyi araştıran bir çalışmada özellikle kısa zincirli PFAS'lara rahimde maruziyetin fetal üreme hormonları üzerindeki etkileri incelenmiştir [75]. Hamileliğin erken döneminde anne kan plazmasında iki kısa zincirli PFAS türü (perflorobütansülfonat, PFBS ve perfloroheptanoik asit, PFHpA) içeren 10 PFAS ve Göbek kordon kanında kemilüminesans kitleri kullanılarak dehidroepiandrosteron sülfat (DHEA-S), seks hormonu bağlayıcı globulin (SHBG), luteinize edici hormon (LH), folikül uyarıcı hormon (FSH) ve total testosteron (TT) seviyeleri ölçülmüştür. Kısa zincirli PFAS'ın üreme toksisitesinin ihmal edilemeyeceği vurgulanmıştır.

PFAS'lara mesleki maruziyet açısından hangi işçi gruplarının risk yaşayabileceğini araştıran bir çalışmada [76], profesyonel kayak malzemesi cilalayıcılarının ve itfaiyecilerin, florokimyasal üretim tesislerindeki çalışanlar ve PFAS ile kirlenmiş içme suyuna maruz kalmış bireyler kadar yüksek seviyelerdeki farklı PFAS'a maruz kalabileceği belirtilmiştir. Bunun yanı sıra birçok meslek grubuyla ilgili olarak, insanların kanındaki serum-PFAS seviyesi verileri halen eksiktir ve bu alanlarda daha fazla araştırmaya ihtiyaç bulunmaktadır. İlaçlarda ve tıbbi ekipmanlarda da PFAS kullanılmasına rağmen, bu yollarla maruziyet hakkında da çok az bilgi bulunmaktadır [66].

5 Sürdürülebilir çevre için PFAS kirliliğinin izlenmesi ve kontrolü

Çevredeki PFAS kirliliğini önlemenin en temel yolu, üretim ve kullanım süreçlerinde ciddi bir kaynak azaltımı sağlamak ve çevre dostu alternatif ürünler ile kirlilik riskini minimize etmektir. Bunun için, PFAS içeren yanmaz-yapışmaz pişirme kapları gibi ürünlerin satış ve kullanımını azaltarak bunları seramik, metal, dökme demir vb. gibi diğer yeşil pişirme kaplarıyla değiştirmek, tekstil, metal ve gıda ambalajları üzerindeki floropolimer kaplamalardan kaçınmak ve alternatifleriyle (perfloro butil iyodür gibi) değiştirmek ve PFAS'ın çevreyi kirliletmesinin önemli bir kaynağı olarak bilinen yangın söndürme köpüklerinde PFAS kullanımını kaldırarak PFAS'sız ürünlere yönelmek gibi uygulamalar yapılabilir.



Şekil 4. Çevrede PFAS kirliliğinin yönetimine ilişkin gelecek yaklaşımları

John ve arkadaşları tarafından [77], PFAS'ların üretim kaynaklarından, gelecekteki etkilerine kadar akıbetini gösteren, temsili ve düzenleyici politikalar üzerine vurgu yapan bir çerçeve (Etkenler-Baskılar-Durum-Etki-Tepki) önerilmiştir. Gelecekte çevresel ortamlardaki PFAS kirliliğinin yönetimine ilişkin yaklaşımlar ve PFAS'ların gelecekteki etkilerini azaltmaya yönelik adımlar Şekil 4'te sıralanmıştır.

Kanun düzenleyiciler, ülkelerdeki gözlemlenen PFAS türlerinin tam listesini, kaynağını, kullanımını, kirlilik seviyelerini ve çevreye salınımlarını içeren eksiksiz bir risk yönetimi yaklaşımıyla hareket etmelidir. PFAS'ın kaynağından bertarafına kadar çeşitli seviyelerde kontrolünün sağlanarak yönetilmesi, maruziyet seviyelerinin ve topluluklar arasındaki toksisite seviyelerinin ortaya çıkarılması, risklerin kontrol edilmesi için eylem planlarının geliştirilmesine ve farklı PFAS bileşiklerinin insan sağlığı üzerindeki sağlık etkilerinin anlaşılmasına imkan sağlayacaktır. Konuyla ilgili uygun standartların geliştirilmesi ve risk değerlendirmelerinin yapılması, PFAS'ların gelecekteki etkilerinin anlaşılması ve uygun şekilde kontrol edilmesi açısından da büyük önem taşımaktadır.

Arıtma işlemleri sırasında, PFAS yan ürünleri oluşumu ve daha fazla sayıda kısa zincirli PFAS'ların salımı gibi önemli problemler oluşmaktadır. Tek tek arıtma süreçleri tam bir PFAS giderimi sağlayamadığından, günümüzde farklı arıtma proseslerinin ardışık bir süreçte birleştirilmesi ve uygun maliyetle giderim verimini artırıcı sinerjik yaklaşımlar denenmektedir [77-79]. Farklı oksidasyon sistemlerinin biyoremediasyon süreçleriyle birleştirilmesi, inşa edilmiş sulak alan sistemlerinin mikrobiyal yakıt hücresi yaklaşımlarıyla birleştirilmesi ve adsorpsiyon ve filtrasyon gibi pasif ayırma tekniklerinin diğer aktif giderim teknolojileriyle birleştirilmesi, etkili giderime yardımcı olabilecek hibrit sistemlerden bazılarıdır. Büyük ölçekli yaklaşımların ve daha ileri uygulamaların geliştirilmesi gerekli görünmektedir. Daha çevreci yaklaşımlar kullanarak yeni teknolojiler geliştirmek, sürdürülebilir bir geleceğe doğru ilerlemeye yardımcı olabilir.

6 Sonuç

Günümüzde PFAS'lar hakkındaki araştırmalar giderek artmaktadır, ancak, PFAS'lara maruziyetle ilişkili sağlık etkilerinin belirlenmesi birçok nedenden dolayı zordur. Başlıca nedenler: Potansiyel olarak değişen etki ve toksisite seviyelerine sahip binlerce PFAS bulunması, ancak çalışmaların sınırlı olması ve çoğu çalışmada yalnızca daha iyi bilinen PFAS bileşiklerine odaklanılmasıdır. İnsanların PFAS türlerine farklı şekillerde ve hayatlarının farklı aşamalarında maruz kalabilmesi olasıdır. PFAS'ın türleri ve kullanımları zamanla değişmektedir, bu da bu kimyasallara maruz kalmanın nasıl oluştuğunu ve bunların insan sağlığını nasıl etkileyeceğini izlemeyi ve değerlendirmeyi zorlaştırmaktadır.

PFAS'ların kalıcı, biyoakümülatif ve toksik özellikleri, çevre ve sağlık açısından büyük endişe oluşturmaya başlamıştır. PFAS'lar, su kaynaklarından, gıdalardan ve

besin zinciri ile insanlara geçebilir ve potansiyel sağlık riskleri oluşturabilir. Araştırmalar, PFAS'ların bağışıklık, üreme, hormonlar üzerindeki olumsuz etkilerini ve daha bir çok önemli sağlık tehditlerini ortaya koymaktadır. Bu nedenle PFAS'ların kontrol altına alınması, çevresel izleme, azaltım ve temizleme stratejileri üzerine araştırma ve geliştirme yapılması büyük önem taşımaktadır.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 9

Kaynaklar

- [1] H. Rekik, H., Pichon, L., M.A. El Khakani, P. Drogui, Per-and polyfluoroalkyl (PFAS) Eternal pollutants: sources, environmental impacts and treatment processes. *Chemosphere*, 142044, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142044>
- [2] A.B. Lindstrom, M.J. Strynar, E.L. Libelo, Polyfluorinated compounds: past, present, and future, *Environmental Science & Technology*, 45(19), 7954-7961, 2011. <https://doi.org/10.1021/es2011622>
- [3] S. Shabanian, S.K. Lahiri, M. Soltani, K. Golovin, Durable water-and oil-repellent textiles without long-or short-chain perfluoroalkylated substances. *Materials Today Chemistry*, 34, 101786, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101786>
- [4] M. Mohseni, S.K. Lahiri, A.V. Nadaraja, U. Sundararaj, K. Golovin, Durable and comfortable superoleophobic fabrics utilizing ultra-short-chain fluorinated surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, 471, 144726, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.144726>
- [5] K.E. Pelch, A. Reade, C.F. Kwiatkowski, F.M. Merced-Nieves, H. Cavalier, K. Schultz, J. Varshavsky, The PFAS-Tox Database: A systematic evidence map of health studies on 29 per-and polyfluoroalkyl substances. *Environment International*, 167, 107408, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107408>
- [6] EPA, PFAS Strategic Roadmap: EPA's Commitments to Action 2021-2024, <https://www.epa.gov/pfas/pfas-strategic-roadmap-epas-commitments-action-2021-2024>, Erişim Tarihi: 10/05/2024.
- [7] V. Gómez, M. Torres, P. Karásková, P. Přibyllová, J. Klánová, K. Pozo, Occurrence of perfluoroalkyl substances (PFASs) in marine plastic litter from coastal areas of Central Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 172, 112818, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112818>
- [8] OECD, Classification of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs), 2021, <https://www.oecd.org/chemicalsafety/portal-perfluorinated-chemicals/aboutpfas/figure1-classification-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances%20-PFASs.pdf>, Erişim Tarihi: 12/01/2024.
- [9] Geosyntec Consultants of North Carolina, Assessment of the Chemical and Spatial Distribution of PFAS in the Cape Fear River, Project Number TR0726, 2018,

- <https://www.chemours.com/en//media/files/corporate/pfas-characterization-quarterly-report-january-2020.pdf>, Erişim Tarihi: 10 Ocak 2024.
- [10] J.P. Antle, M.A. LaRock, Z. Falls, C. Ng, G.E. Atilla-Gokcumen, D.S. Aga, S.M. Simpson, Building Chemical Intuition about Physicochemical Properties of C8-Per-/Polyfluoroalkyl Carboxylic Acids through Computational Means. *ACS ES&T Engineering*, 4(1), 196-208, 2023. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.3c00267>
- [11] A. He, Y. Liang, F. Li, Y. Lu, C. Liu, J. Li, G. Jiang, Vital environmental sources for multitudinous fluorinated chemicals: new evidence from industrial byproducts in multienvironmental matrices in a fluorochemical manufactory. *Environmental Science & Technology*, 56(23), 16789-16800, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04372>
- [12] D. Zhang, J. Li, X. Li, M. Wang, Y. Zhong, G. Chen, Y. Zhang, Phytoremediation of fluoroalkylethers (ether-PFASs): A review on bioaccumulation and ecotoxicological effects. *Science of The Total Environment*, 865, 161260, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161260>
- [13] F.A. Zeidabadi, E.B. Esfahani, M. Mohseni, Effects of Water Matrix on Per-and Poly-fluoroalkyl Substances (PFAS) Treatment: Physical-separation and Degradation Processes—A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 100322, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2023.100322>
- [14] M. Ateia, M. Arifuzzaman, S. Pellizzeri, M.F. Attia, N. Tharayil, J.N. Anker, T. Karanfil, Cationic polymer for selective removal of GenX and short-chain PFAS from surface waters and wastewaters at ng/L levels. *Water Research*, 163, 114874, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.114874>
- [15] G. Munoz, J. Liu, S.V. Duy, S. Sauv e, Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 23, e00066, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00066>
- [16] R. Dhore, G.S. Murthy, Per/polyfluoroalkyl substances production, applications, and environmental impacts. *Bioresource Technology*, 341, 125808, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125808>
- [17] C.F. Kwiatkowski, D.Q. Andrews, L.S. Birnbaum, T.A. Bruton, J.C. DeWitt, D.R. Knappe, A. Blum, Scientific basis for managing PFAS as a chemical class. *Environmental Science & Technology Letters*, 7(8), 532-543, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.0c00255>
- [18] M. Dadashi Firouzjaei, E. Zolghadr, S. Ahmadalipour, N. Taghvaei, F. Akbari Afkhami, S. Nejati, M.A. Elliott, Chemistry, abundance, detection and treatment of per-and polyfluoroalkyl substances in water: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20(1), 661-679, 2022. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01340-6>
- [19] A. Habib, E.N. Landa, K.L. Holbrook, W.S. Walker, W.Y. Lee, Rapid, efficient, and green analytical technique for determination of fluorotelomer alcohol in water by stir bar sorptive extraction. *Chemosphere*, 338, 139439, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139439>
- [20] M.N. Goukeh, T. Abichou, Y. Tang, Measurement of fluorotelomer alcohols based on solid phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry and its application in solid waste study. *Chemosphere*, 345, 140460, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140460>
- [21] B. Ameduri, Fluoropolymers: A special class of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) essential for our daily life. *Journal of Fluorine Chemistry*, 267, 110117, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2023.110117>
- [22] K.R. Miner, H. Clifford, T. Taruscio, M. Potocki, G. Solomon, M. Ritari, P.A. Mayewski, Deposition of PFAS 'forever chemicals' on Mt. Everest. *Science of the Total Environment*, 759, 144421, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144421>
- [23] T. Zhou, X. Li, H. Liu, S. Dong, Z. Zhang, Z. Wang, Q. Wang, Occurrence, fate, and remediation for per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sewage sludge: A comprehensive review. *Journal of Hazardous Materials*, 133637, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.133637>
- [24] A. Sanchez-Vidal, M. Llorca, M. Farr e, M. Canals, D. Barcel o, P. Puig, A. Calafat, Delivery of unprecedented amounts of perfluoroalkyl substances towards the deep-sea. *Science of The Total Environment*, 526, 41-48, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.080>
- [25] D. Zhang, J. Li, X. Li, M. Wang, Y. Zhong, G. Chen, Y. Zhang, Phytoremediation of fluoroalkylethers (ether-PFASs): A review on bioaccumulation and ecotoxicological effects. *Science of The Total Environment*, 865, 161260, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.161260>
- [26] Y. Shen, L. Wang, Y. Ding, S. Liu, Y. Li, Z. Zhou, Y. Liang, Trends in the analysis and exploration of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in environmental matrices: A review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 1-25, 2023. <https://doi.org/10.1080/10408347.2023.2231535>
- [27] A.F. Peritore, E. Gugliandolo, S. Cuzzocrea, R. Crupi, D. Britti, Current Review of Increasing Animal Health Threat of Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): Harms, Limitations, and Alternatives to Manage Their Toxicity. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(14), 11707, 2023. <https://doi.org/10.3390/ijms241411707>
- [28] F.G. Torres, G.E. De-la-Torre, Per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumable species and food products. *Journal of Food Science and Technology*, 60(9), 2319-2336, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13197-022-05545-7>
- [29] T. Groffen, H. Keirsebelik, H. Dendievel, M. Falcou-Pr eflo, L. Bervoets, J. Schoelnyck, Are Chinese mitten

- crabs (*Eriocheir sinensis*) suitable as biomonitor or bioindicator of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) pollution?. *Journal of Hazardous Materials*, 464, 133024, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133024>
- [30] C. Vendl, M.D. Taylor, J. Bräunig, L. Ricolfi, R. Ahmed, M. Chin, S. Nakagawa, Profiling research on PFAS in wildlife: Systematic evidence map and bibliometric analysis. *Ecological Solutions and Evidence*, 5(1), e12292, 2024. <https://doi.org/10.1002/2688-8319.12292>
- [31] S. Tartu, S. Bourgeon, J. Aars, M. Andersen, K. Lone, B.M. Jenssen, H. Routti, Diet and metabolic state are the main factors determining concentrations of perfluoroalkyl substances in female polar bears from Svalbard. *Environmental Pollution*, 229, 146-158, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.100>
- [32] K. Lee, J.J. Alava, P. Cottrell, L. Cottrell, R. Grace, I. Zysk, S. Raverty, Emerging Contaminants and New POPs (PFAS and HBCDD) in Endangered Southern Resident and Bigg's (Transient) Killer Whales (*Orcinus orca*): In Utero Maternal Transfer and Pollution Management Implications. *Environmental Science & Technology*, 57(1), 360-374, 2022. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c04126>
- [33] M. Marín-García, C. Fàbregas, C. Argenté, J. Díaz-Ferrero, C. Gómez-Canela, Accumulation and dietary risks of perfluoroalkyl substances in fish and shellfish: A market-based study in Barcelona. *Environmental Research*, 237, 117009, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117009>
- [34] K.E. Hopkins, M.A. McKinney, A. Saini, R.J. Letcher, N.K. Karouna-Renier, K.J. Fernie, Characterizing the Movement of Per-and Polyfluoroalkyl Substances in an Avian Aquatic-Terrestrial Food Web. *Environmental Science & Technology*, 57(48), 20249-20260, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c06944>
- [35] S.E. George, T.R. Baker, B.B. Baker, Nonlethal detection of PFAS bioaccumulation and biomagnification within fishes in an urban-and wastewater-dominant Great Lakes watershed. *Environmental Pollution*, 321, 121123, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121123>
- [36] L. Lesmeister, F.T. Lange, J. Breuer, A. Biegel-Engler, E. Giese, M. Scheurer, Extending the knowledge about PFAS bioaccumulation factors for agricultural plants a review. *Science of The Total Environment*, 766, 142640, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142640>
- [37] W. Nassazzi, T.C. Wu, J. Jass, F.Y. Lai, L. Ahrens, Phytoextraction of per-and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) and the influence of supplements on the performance of short-rotation crops. *Environmental Pollution*, 122038, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122038>
- [38] E. Kavusi, B.S.K. Ansar, S. Ebrahimi, R. Sharma, S.S. Ghoreishi, K. Nobaharan, T. Astatkie, Critical review on phytoremediation of polyfluoroalkyl substances from environmental matrices: Need for global concern. *Environmental Research*, 217, 114844, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114844>
- [39] R. Ghisi, T. Vamerali, S. Manzetti, Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants: A review. *Environmental Research*, 326-341, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.10.023>
- [40] M.C.S. Costello, L.S. Lee, Sources, fate, and plant uptake in agricultural systems of per-and polyfluoroalkyl substances. *Current Pollution Reports*, 1-21, 2020. <https://doi.org/10.1007/s40726-020-00168-y>
- [41] Z. Liu, Y. Lu, Y. Shi, P. Wang, K. Jones, A.J. Sweetman, K. Khan, Crop bioaccumulation and human exposure of perfluoroalkyl acids through multi-media transport from a mega fluorochemical industrial park, China. *Environment International*, 106, 37-47, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.05.014>
- [42] H. Jin, G. Shan, L. Zhu, H. Sun, Y. Luo, Perfluoroalkyl acids including isomers in tree barks from a Chinese fluorochemical manufacturing park: implication for airborne transportation. *Environmental Science & Technology*, 52(4), 2016-2024, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b06241>
- [43] M. Berthou, V. Gérard, M. Pélingre, A. Bagard, T.L. Batteux, G. Losfeld, Is it raining PFAS in France? An analysis of 52 PFAS at nanogram per liter levels in French rainwaters during autumn season. *Journal of Environmental Quality*, 53(1), 123-132, 2024. <https://doi.org/10.1002/jeq2.20525>
- [44] O. Adu, X. Ma, V.K. Sharma, Bioavailability, phytotoxicity and plant uptake of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review. *Journal of Hazardous Materials*, 447, 130805, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.130805>
- [45] S.E. Fenton, A. Ducatman, A. Boobis, J.C. DeWitt, C. Lau, C. Ng, S.M. Roberts, Per-and polyfluoroalkyl substance toxicity and human health review: Current state of knowledge and strategies for informing future research. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(3), 606-630, 2021. <https://doi.org/10.1002/etc.4890>
- [46] A. Podder, A.A. Sadmani, D. Reinhart, N.B. Chang, R. Goel, Per-and poly-fluoroalkyl substances (PFAS) as a contaminant of emerging concern in surface water: a transboundary review of their occurrences and toxicity effects. *Journal of Hazardous Materials*, 419, 126361, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126361>
- [47] EPA, Our Current Understanding of Human Health and Environmental Risks from PFAS, 2023, <https://www.epa.gov/pfas/our-current-und-erstanding-human-health-and-environmental-risks-pfas> Erişim Tarihi: 18/03/2024.
- [48] F.M. Hekster, R.W. Laane, P. De Voogt, Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol 179. Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/0-387-21731-2_4
- [49] K. Nahar, N.A. Zulkarnain, R.K. Niven, A review of analytical methods and technologies for monitoring

- per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in water. *Water*, 15(20), 3577, 2023. <https://doi.org/10.3390/w15203577>
- [50] Z. Abunada, M.Y. Alazaiza, M.J. Bashir, An overview of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: Source, fate, risk and regulations. *Water*, 12(12), 2020. <https://doi.org/10.3390/w12123590>
- [51] CDC, National Health and Nutrition Examination Survey, 2023, <https://www.cdc.gov/nchs/nhanes/index.htm> Erişim Tarihi: 05/11/2023.
- [52] A.M. Calafat, L.Y. Wong, Z. Kuklenyik, J.A. Reidy, L.L. Needham, Polyfluoroalkyl chemicals in the US population: data from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2003-2004 and comparisons with NHANES 1999-2000. *Environmental Health Perspectives*, 115(11), 1596-1602, 2007. <https://doi.org/10.1289/ehp.1059>
- [53] J.M. Graber, C. Alexander, R.J. Laumbach, K. Black, P.O. Strickland, P.G. Georgopoulos, C.P. Weisel, Per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) blood levels after contamination of a community water supply and comparison with 2013-2014 NHANES. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 29(2), 172-182, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41370-018-0096-z>
- [54] I. Rosato, T. Bonato, T. Fletcher, E. Batzella, C. Canova, Estimation of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) half-lives in human studies: A systematic review and meta-analysis. *Environmental Research*, 117743, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117743>
- [55] K. Abraham, B.H. Monien, Transdermal absorption of 13C4-perfluorooctanoic acid (13C4-PFOA) from a sunscreen in a male volunteer—What could be the contribution of cosmetics to the internal exposure of perfluoroalkyl substances (PFAS)?. *Environment International*, 169, 107549, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107549>
- [56] J. Marchiandi, W. Alghamdi, S. Dagnino, M.P. Green, B.O. Clarke, Exposure to endocrine disrupting chemicals from beverage packaging materials and risk assessment for consumers. *Journal of Hazardous Materials*, 465, 133314, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133314>
- [57] H.P. Susmann, L.A. Schaidler, K.M. Rodgers, R.A. Rudel, Dietary habits related to food packaging and population exposure to PFASs. *Environmental Health Perspectives*, 127(10), 107003, 2019. <https://doi.org/10.1289/EHP40>
- [58] IPEN, Single-Use Food Packaging in 17 Countries Contains PFAS “Forever Chemicals”, 2023, <https://ipen.org/news/single-use-food-packaging-17-countries-contains-pfas-> Erişim Tarihi: 23/05/2024
- [59] R.A. Wicker, *To Dye For: How Toxic Fashion Is Making Us Sick—and How We Can Fight Back*, Penguin Publishing Group, ISBN: 0593422619, 9780593422618, USA, 2023.
- [60] Q. Sun, T. Wang, X. Zhan, S. Hong, L. Lin, P. Tan, J.S. Khim, Legacy and novel perfluoroalkyl substances in raw and cooked squids: Perspective from health risks and nutrient benefits. *Environment International*, 108024, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108024>
- [61] J.T. Thompson, B. Chen, J.A. Bowden, T.G. Townsend, Per-and polyfluoroalkyl substances in toilet paper and the impact on wastewater systems. *Environmental Science & Technology Letters*, 10(3), 234-239, 2023. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.3c0094>
- [62] D.K. Essumang, A. Eshun, J.N. Hogarh, J.K. Bentum, J.K. Adjei, J. Negishi, S. Masunaga, Perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the Pra and Kakum River basins and associated tap water in Ghana. *Science of the Total Environment*, 579, 729-735, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.035>
- [63] Y. Shiwaku, P. Lee, P. Thepaksorn, B. Zheng, A. Koizumi, K.H. Harada, Spatial and temporal trends in perfluorooctanoic and perfluorohexanoic acid in well, surface, and tap water around a fluoropolymer plant in Osaka, Japan. *Chemosphere*, 164, 603-610, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.006>
- [64] D. Cserbik, M. Casas, C. Flores, A. Paraian, L.S. Haug, I. Rivas, C.M. Villanueva, Concentrations of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in paired tap water and blood samples during pregnancy. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 34(1), 90-96, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41370-023-00581-7>
- [65] J. Li, W. Duan, Z. An, Z. Jiang, L. Li, M. Guo, H. Guo, Legacy and alternative per-and polyfluoroalkyl substances spatiotemporal distribution in China: human exposure, environmental media, and risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 135795, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.135795>
- [66] European Environment Agency (EEA), Zero Pollution: Cross-Cutting Stories, PFAS, <https://www.eea.europa.eu/publications/zero-pollutioncross-cutting-stories/pfas> Erişim Tarihi: 12/12/2023.
- [67] B. Göckener, T. Weber, H. Rüdell, M. Bücking, M. Kolossa-Gehring, Human biomonitoring of per-and polyfluoroalkyl substances in German blood plasma samples from 1982 to 2019. *Environment International*, 145, 106123, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106123>
- [68] C. Schröter-Kermani, J. Müller, H. Jüriling, A. Conrad, C. Schulte, Retrospective monitoring of perfluorocarboxylates and perfluorosulfonates in human plasma archived by the German Environmental Specimen Bank. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 216(6), 633-640, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2012.08.004>
- [69] J.M. Conley, C.S. Lambright, N. Evans, M.J. Strynar, J. McCord, B.S. McIntyre, L.E. Gray Jr, Adverse maternal, fetal, and postnatal effects of hexafluoropropylene oxide dimer acid (GenX) from oral gestational exposure in Sprague-Dawley rats. *Environmental Health Perspectives*, 127(3), 037008, 2019. <https://doi.org/10.1289/EHP437>

- [70] J.C. Rae, L. Craig, T.W. Slone, S.R. Frame, L.W. Buxton, G.L. Kennedy, Evaluation of chronic toxicity and carcinogenicity of ammonium 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoxy)-propanoate in Sprague-Dawley rats. *Toxicology Reports*, 2, 939-949, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2015.06.001>
- [71] National Toxicology Program (NTP), NTP Technical Report on the Toxicity Studies of Perfluoroalkyl Carboxylates (Perfluorohexanoic Acid, Perfluorooctanoic Acid, Perfluorononanoic Acid, and Perfluorodecanoic Acid) Administered by Gavage to Sprague Dawley (HsdDawley SD) Rats, Toxicity Report 97, 2022. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK551546/> <https://doi.org/10.22427/NTP-TOX-97>
- [72] B.J. Henry, J.P. Carlin, J.A. Hammerschmidt, R.C. Buck, L.W. Buxton, H. Fiedler, O. Hernandez, A critical review of the application of polymer of low concern and regulatory criteria to fluoropolymers. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 14(3), 316-334, 2018. <https://doi.org/10.1002/ieam.4035>
- [73] S.H. Korzeniowski, R.C. Buck, R.M. Newkold, A.E. Kassmi, E. Laganis, Y. Matsuoka, S. Musio, A critical review of the application of polymer of low concern regulatory criteria to fluoropolymers II: fluoroplastics and fluoroelastomers. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 19(2), 326-354, 2023. <https://doi.org/10.1002/ieam.4646>
- [74] G.O. Sebe, E.V. Anyaogu, A.D.A.R.C. Ntomchukwu, S.O. Oghenerhoro, O.E. Jonathan, Health Impacts and Mechanisms of Per-and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) from Epidemiological to Toxicological. *J. of Biosciences and Medicines*, 11(12), 218-240, 2023. <https://doi.org/10.4236/jbm.2023.1112018>
- [75] M. Nian, K. Luo, F. Luo, R. Aimuzi, X. Huo, Q. Chen, J. Zhang, Association between prenatal exposure to PFAS and fetal sex hormones: are the short-chain PFAS safer?. *Environmental Science & Technology*, 54(13), 8291-8299, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c02444>
- [76] K. Lucas, L.G. Gaines, T. Paris-Davila, L.A. Nylander-French, Occupational exposure and serum levels of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A review. *American Journal of Industrial Medicine*, 66(5), 379-392, 2023. <https://doi.org/10.1002/ajim.23454>
- [77] J. John, F. Coulon, P.V. Chellam, Detection and treatment strategies of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS): Fate of PFAS through DPSIR framework analysis. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102463, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102463>
- [78] B. Saawarn, B. Mahanty, S. Hait, S. Hussain, Sources, occurrence, and treatment techniques of per-and polyfluoroalkyl substances in aqueous matrices: A comprehensive review. *Environmental Research*, 214, 114004, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114004>
- [79] N. Rhakho, S. Yadav, M. Jinagi, A. Altaee, M. Saxena, A.H. Jadhav, A.K. Samal, Mitigating PFAS Contaminants in Water: A Comprehensive Survey of Remediation Strategies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 113425, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113425>

