



Badanie lotnych PFAS w powietrzu metodą OTM-50 z wykorzystaniem GC-MS/MS

ALS niedawno wprowadził badania lotnych PFAS w powietrzu zgodnie z najnowszą standardową metodą Amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (U.S. EPA) dotyczącą PFAS w atmosferze, po raz pierwszy opublikowaną w styczniu 2024 r., znaną jako Other Test Method 50 (OTM-50). OTM-50 wykorzystuje pobór próbek do kanistrów oraz analizę GC-MS i została zaprojektowana do monitorowania emisji kominowych z instalacji takich jak spalarnie odpadów pod kątem obecności lotnych pośrednich produktów rozkładu PFAS, których nie można oznaczyć przy użyciu innych dostępnych metod analitycznych. Ten rodzaj badań ma na celu zapewnienie, że PFAS są całkowicie eliminowane (mineralizowane), zanim emisje z kominów trafią do atmosfery. Chociaż zniszczenie prekursorów zanieczyszczeń PFAS jest możliwe w niższych temperaturach, całkowite zniszczenie produktów pośrednich – które w większości są również związkami organofluorowymi – wymaga znacznie wyższej temperatury. Jeśli pełna mineralizacja nie zostanie osiągnięta, spalanie lub inne technologie niszczenia mogą jedynie przekształcać i ponownie wprowadzać PFAS do środowiska poprzez atmosferę w innych formach.

Badanie emisji metodą OTM-50 pomaga zapewnić, że procesy niszczenia są zoptymalizowane pod kątem całkowitej eliminacji PFAS, aby przerwać cykl ich przenoszenia do atmosfery oraz zmniejszyć globalne obciążenie środowiska wodnego i lądowego związkami PFAS oraz związkami fluoroorganicznymi.



Rysunek 1: Ilustracja poglądowa

Występowanie i źródła PFAS w atmosferze

Graficzne ilustracje obiegu PFAS w środowisku zazwyczaj wskazują atmosferę jako kluczowy element tego cyklu. Wśród potencjalnych źródeł wiele uwagi poświęca się zakładom produkującym związki fluorochemiczne, chociaż łącznie to ogólne zakłady produkcyjne wykorzystujące PFAS, składowiska odpadów, oczyszczalnie ścieków, spalanie odpadów i osadów ściekowych, stosowanie pian gaśniczych oraz szeroka gama produktów gospodarstwa domowego i środków higieny osobistej zawierających PFAS stanowią najistotniejsze źródła emisji PFAS do globalnej atmosfery.

Pilnie potrzebne jest lepsze zrozumienie cyklu transportu i depozycji PFAS w atmosferze oraz sposobów jego przerwania. Udoskonalone metody badania PFAS w powietrzu i emisjach stanowią pierwszy krok w tym kierunku! Do niedawna wiarygodne metody oznaczania lotnych PFAS w powietrzu były w dużej mierze niedostępne, w związku z czym PFAS w atmosferze były znacznie rzadziej badane niż PFAS w glebie, wodzie, organizmach żywych oraz u ludzi.



Rysunek 2: Powszechne źródła PFAS w atmosferze

Grupy PFAS w atmosferze

Badania atmosfery prowadzone w ostatnich latach zidentyfikowały kilka nowych zanieczyszczeń z grupy PFAS, wraz z wieloma historycznymi PFAS, których zazwyczaj nie uznaje się za lotne, lecz które przedostają się do atmosfery wraz z cząstkami stałymi i innymi aerozolami. Amerykańska U.S. EPA podzieliła atmosferyczne PFAS na cztery szerokie grupy według ich polaryzacji i lotności, jak pokazano na Rysunku 3. Ze względu na ich odmienne właściwości, dla każdej z tych grup wymagane są różne techniki badawcze.

Grupa **polarnych półlotnych PFAS** obejmuje wiele związków PFAS, które są obecnie oznaczane metodami LC-MS/MS dla PFAS, takimi jak U.S. EPA 1633. Substancje obecne w powietrzu mogą być pobierane do analizy zgodnie z metodą OTM-45.

Chociaż zidentyfikowano niewiele istotnych związków należących do **polarnych lotnych PFAS**, ich oznaczanie wymagałoby zastosowania chromatografii gazowej z użyciem polarnych kolumn chromatograficznych.

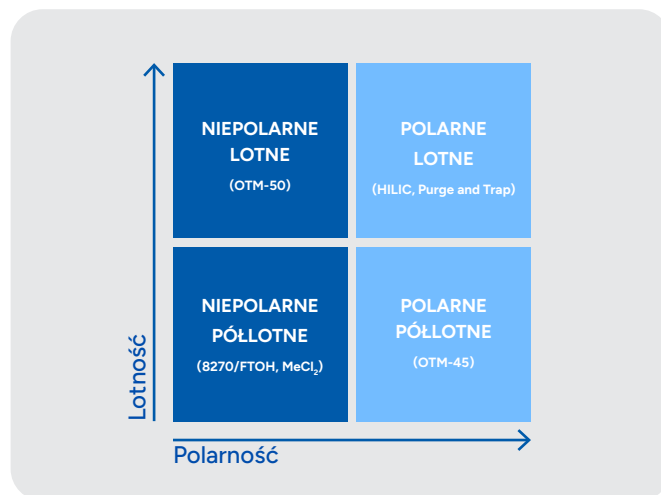
Niepolarne półlotne PFAS obejmują m.in. alkohole fluorotelomerowe, kwas trifluoroctowy (TFA), związki ultrakrótkie, sulfonamidy, etanole sulfonamidowe, akrylany i metakrylany, olefiny fluorotelomerowe, nienasycone kwasy karboksylowe, FOSAAs (kwasy sulfonamidooctowe), mono- i diPAP (mono- i diestry fosforanowe fluorotelomerów) oraz jodki, a także inne związki. Obecnie nie istnieje standardowa metoda badania tych substancji w powietrzu.

Pomiar niepolarnych lotnych substancji jest objęty metodą OTM-50. Związki te obejmują głównie czynniki chłodnicze oraz fluorowane alkanany i alkeny. Czynniki chłodnicze mogą być uwalniane podczas ich produkcji, a także w trakcie użytkowania i utylizacji systemów chłodniczych, klimatyzacyjnych oraz pomp ciepła, a także z niektórych konsumenckich produktów aerozolowych. Fluorowane alkanany i alkeny mogą być produktami niecałkowitego spalania (PIC) i zazwyczaj powstają z PFAS w wyniku utraty grupy karboksylanowej lub sulfonianowej wskutek ogrzewania lub innej wysokoenergetycznej reakcji chemicznej. Amerykańska U.S. EPA badała te procesy bardzo szczegółowo podczas testów spalania, które były wykorzystywane przy opracowywaniu metody EPA OTM-50.

Zagrożenia dla środowiska i zdrowia oraz status prawny

Wciąż pozostaje wiele do poznania na temat zagrożeń środowiskowych i zdrowotnych związanych z PFAS obecnymi w powietrzu, a dopuszczalne limity w dużej mierze nie istnieją, częściowo z powodu historycznego braku opracowanych metod badawczych.

Narażenie ludzi następuje przede wszystkim poprzez inhalację, zarówno w przypadku lotnych PFAS w fazie gazowej, jak i PFAS o dłuższych łańcuchach sorbowanych na cząstkach pyłu respirabilnego (PM₁₀ i PM_{2.5}). W przypadku związków takich jak alkohole fluorotelomerowe (często występujące w powietrzu wewnętrznym) oraz TFA, ultrakrótkie i krótkołańcuchowe PFAS (powszechnie obecne w powietrzu zewnętrznym), obawy wynikają



Rysunek 3: Grupy PFAS w atmosferze według właściwości i techniki analitycznej, ilustracja inspirowana przez [US EPA (2024)]

głównie z narażenia związanego z podwyższonymi stężeniami tych substancji w wymienionych środowiskach. Obawy związane ze starszą generacją czynników chłodniczych oraz fluorowanymi alkanami i alkenami dotyczą przede wszystkim ich potencjału do powodowania efektu cieplarnianego, ponieważ wiele z nich jest silnymi gazami cieplarnianymi. Natomiast w przypadku nowej generacji czynników chłodniczych typu hydrofluoroolefin (HFO) obawy dotyczą powstawania TFA. Ryzyko ekologiczne i zdrowotne dla ludzi jest w przypadku większości tych substancji nadal słabo poznane.

Pomimo opublikowania przez EPA dwóch metod monitorowania emisji kominowych (OTM-50 i OTM-45), w Stanach Zjednoczonych nie istnieją federalne wymagania dotyczące ich stosowania. Na poziomie międzynarodowym nie obowiązują żadne normy jakości powietrza atmosferycznego ani egzekwowalne poziomy stężeń dla PFAS (np. według WHO, UE, USA, Kanady czy Australii). Obecnie nie istnieją również limity narażenia zawodowego ustalone przez OSHA lub NIOSH, chociaż American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) opublikowała wartości progowe narażenia zawodowego (TLV – Threshold Limit Values) dla niektórych specyficznych pochodnych PFAS. Jako pierwszy krok kilka jurysdykcji na świecie opracowuje obecnie wytyczne dotyczące badań przesiewowych oraz zarządzania PFAS.

Szczegóły pobierania próbek metodą OTM-50

Pobieranie próbek do analizy metodą OTM-50 jest stosunkowo proste w porównaniu z pokrewną metodą EPA OTM-45. Kanister próżniowy o pojemności 1,4 L jest podłączany do portu poboru próbek w kominie za pomocą podgrzewanej sondy wyposażonej w filtr cząstek stałych. Po przepłukaniu aparatury próbka jest pobierana przez okres od kilku minut do jednej godziny, aż do osiągnięcia końcowego ciśnienia w kanistrze wynoszącego 5–8 cali słupa rtęci. Zaleca się pobieranie próbek tła oraz próbek równoległych, a w przypadku wysokiej wilgotności lub obecności gazów kwaśnych może być wymagane zastosowanie pośredniego impingera. Kanistry i złączki są dostarczane przez ALS (oczyszczone, sprawdzone i gotowe do użycia) oraz transportowane w dedykowanych chłodziarkach, aby wyeliminować zanieczyszczenie krzyżowe z innymi próbkami.

Przygotowanie laboratoryjne oraz metoda badawcza GC-MS/MS

W laboratorium wszystkie kanistry i złączki są czyszczone oraz kontrolowane metodami przekraczającymi wymagania określone w OTM-50. Chociaż certyfikaty analizy (Certificates of Analysis) zawsze zawierają wyniki badań z kanistra kontrolnego partii (batch proof canister) powiązanego z daną serią poboru próbek, wszystkie kanistry są indywidualnie weryfikowane po procesie czyszczenia, a szczegółowe wyniki tej weryfikacji dla każdego kanistra mogą być na życzenie klienta udostępnione w raporcie.

Wypożyczenie laboratoryjne wykorzystywane w tym badaniu obejmuje układ do podnoszenia ciśnienia w kanistrach oraz urządzenie umożliwiające automatyczne wprowadzanie kanistrów pojedynczo do interfejsu wprowadzania próbek. Wymagana objętość próbki jest następnie przenoszona do pułapki sorpcyjnej, gdzie ulega zatężeniu. Następnie pułapka jest podgrzewana, aby uwolnić zatrzymane związki na kolumnę chromatograficzną. Chociaż metoda OTM-50 określa standardowy GC-MS z pojedynczym kwadrupolem jako minimalne wymaganie dotyczące aparatury, ALS wykorzystuje system GC-MS/MS z potrójnym kwadrupolem z przejściami w trybie MRM (Multiple Reaction Monitoring), co pozwala na skuteczniejsze eliminowanie interferencji oraz zwiększenie czułości oznaczeń. Zastosowanie GC-MS/MS umożliwia osiągnięcie granic oznaczalności wystarczająco niskich, aby metoda ta mogła być stosowana do monitorowania powietrza atmosferycznego lub powietrza wewnętrznego dla listy związków objętych metodą OTM-50.

Szczegółowe podsumowanie najważniejszych informacji dotyczących metody znajduje się w tabeli 1, natomiast w tabeli 2 przedstawiono pełną listę parametrów, nazw skróconych, numerów CAS, granic raportowania (LOR) oraz wzorów chemicznych.

Wyniki badań są zazwyczaj podawane w jednostkach części na miliard objętościowo (ppbv) oraz $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Metoda ta została szeroko zwalidowana przez ALS w Waterloo, a wniosek o akredytację ISO 17025 jest obecnie w trakcie procedowania (aktualny status można sprawdzić w zakresie akredytacji CALA).

Dziękujemy Agilent Technologies za wsparcie oraz współpracę przy opracowaniu tej metody.

Aby uzyskać więcej informacji na temat tej ważnej nowej usługi badawczej, prosimy o kontakt z Project Managerem ALS.

Bibliografia

- De Silva, A.O. i in. (2021). Ścieżki narażenia na PFAS u ludzi i dzięki przyrody: synteza aktualnej wiedzy oraz kluczowe luki w zrozumieniu. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 40(3), 631–657 <https://doi.org/10.1002/etc.4935>
- Sangkham, S. et al. (2025). Specific Ambient PM_{2.5}-Bound Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A Prominent Human Health Risk Issue That Deserves Attention? *Environ. Sci. Technol.* 59, 14780–14783. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c07694>
- Shields, E.P. (2023). Pilotażowe termiczne niszczenie substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w historycznej pianie gaśniczej typu AFFF. *ACS ES&T Engineering*, 3, 1308–1317. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.3c00098>
- U.S. EPA (2024). Webinar EPA Tools & Resources: Metody pomiaru emisji PFAS do powietrza opracowane przez EPA. Stephen R. Jackson, Center for Environmental Measurement and Modeling, Office of Research and Development, 16 października 2024 r.
- U.S. EPA (2025). Other Test Method 50 (OTM-50): Pobieranie próbek i analiza lotnych związków fluorowanych ze źródeł stacjonarnych z wykorzystaniem pasywowanych kanistrów ze stali nierdzewnej, wersja 0, 14 stycznia 2025 r., Measurement Technology Group, Office of Air Quality Planning and Standards.
- Wallace, M.A.G. i in. (2024). Przegląd metod pobierania próbek i metod analitycznych stosowanych do wykrywania substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w powietrzu wewnętrznym i zewnętrznym. *Chemosphere*, 358, 142129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142129>
- Wang, J. i in. (2022). Krytyczny przegląd termicznego rozkładu substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS): mechanizmy oraz implikacje dla procesów obróbki termicznej. *Environmental Science & Technology*, 56, 5355–5370. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02251>



Rysunek 4. Próbkobiorca składający sondę poboru próbek i filtr wlotowy do pobierania próbek do kanistra metodą OTM-50

Tabela 1. Szczegóły metody badawczej i poboru próbek

Kody metody ALS	E695 (jednostki ppbv) EC695 (jednostki $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Technika Analityczna	GC-MS/MS
Pojemniki na próbki	kanistry Silonite 1,4 l
Metoda referencyjna	US EPA OTM-50
Czas przechowywania próbek	30 dni



Rysunek 5. Zautomatyzowana aparatura GC-MS/MS do metody OTM-50

Tabela 2. Lista parametrów ALS dla metody OTM-50

Nazwa parametru	Skrócona nazwa	ALS LOR (ppbv)	CAS#	Wzór chemiczny
Chlorodifluorometan	R-22	0.002	75-45-6	CHClF ₂
Chlorotrifluorometan	R-13	0.002	75-72-9	CF ₃ Cl
Dekafluorobutan	DFB	0.002	355-25-9	C ₄ F ₁₀
Difluorometan	R-32	0.002	75-10-5	CH ₂ F ₂
Dodekafluoropentan		0.002	678-26-2	C ₅ F ₁₂
Fluorometan	R-41	0.002	593-53-3	CH ₃ F
1H-Heptafluoropropan	R-227ea	0.002	2252-84-8	C ₃ HF ₇
Eter heptafluoropropylowo-1,2,2,2-tetrafluoroetylowy	E1	0.002	3330-15-2	C ₅ HF ₁₁ O
Heksaheptafluoroheptan		0.002	335-57-9	C ₇ F ₁₆
Heksafluoroetan	R-116	0.002	76-16-4	C ₂ F ₆
Heksafluoropropen	HFP	0.002	116-15-4	C ₃ F ₆
Tlenek heksafluoropropylenu	HFPO	0.010	428-59-1	C ₃ F ₆ O
1H-Nonafluorobutan		0.002	375-17-7	C ₄ HF ₉
Oktadekafluorooktan		0.002	307-34-6	C ₈ F ₁₈
Oktfluorocyklobutan	R-C318	0.002	115-25-3	C ₄ F ₈
Oktfluorocyklopenten	FC-C1418	0.002	559-40-0	C ₅ F ₈
Oktfluoropropan	R-218	0.002	76-19-7	C ₃ F ₈
Pentafluoroetan	R-125	0.002	354-33-6	C ₂ HF ₅
2H-perfluoro-5-metylo-3,6-dioksanonan	E2	0.002	3330-14-1	C ₈ HF ₁₇ O ₂
1H-Perfluoroheptan		0.002	375-83-7	C ₇ HF ₁₅
1H-Perfluoroheksan		0.002	355-37-3	C ₆ HF ₁₃
1H-Perfluorooktan		0.002	335-65-9	C ₈ HF ₁₇
1H-Perfluoropentan		0.002	375-61-1	C ₅ HF ₁₁
Tetradekafluoroheksan		0.002	355-42-0	C ₆ F ₁₄
1,1,1,2-Tetrafluoroetan	R-134a	0.002	811-97-2	C ₂ H ₂ F ₄
Tetrafluoroeten	TFE	0.002	116-14-3	C ₂ F ₄
Tetrafluorometan	R-14	0.002	75-73-0	CF ₄
Trichlorofluorometan	R-11	0.002	75-69-4	CCl ₃ F
1,1,1-Trifluoroetan	R-143a	0.002	420-46-2	C ₂ H ₃ F ₃
Trifluorometan	R-23	0.002	75-46-7	CHF ₃

SCAN OR CLICK