



Politechnika
Śląska

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA CHEMII NIEORGANICZNEJ, ANALITYCZNEJ I ELEKTROCHEMII

mgr inż. Magdalena Zarębska

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Opracowanie i zastosowanie nowych procedur analitycznych
do oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych
w próbach środowiskowych**

Przewodnik po jednotematycznym cyklu publikacji

***Development and application of new analytical procedures for the
determination of selected poly- and perfluoroalkyl substances
in environmental samples***

Guide to a thematic series of publications

Promotor pracy: dr hab. inż. Sylwia Bajkacz, prof. PŚ

Opiekun ze strony przedsiębiorcy: dr hab. Zofia Hordyjewicz-Baran

GLIWICE 2025

Rozprawa doktorska została przygotowana w Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej "Blachownia" oraz w Katedrze Chemii Nieorganicznej, Analitycznej i Elektrochemii Politechniki Śląskiej w ramach programu „Doktorat wdrożeniowy” współfinansowanego przez Ministerstwo Edukacji i Nauki, oznaczonego numerem grantu DWD/5/0621/2021.

Pragnę serdecznie podziękować:

Dr hab. inż. Sylwii Bajkacz, prof. PŚ - za ukierunkowanie moich działań badawczych,
nieocenione wsparcie oraz motywowanie do podejmowania wyzwań badawczych, które
początkowo wydawały mi się nieosiągalne.

Dr hab. Zofii Hordyjewicz-Baran - za inspirację do podjęcia decyzji o rozpoczęciu doktoratu
oraz dbałość o przedstawienie aspektów wdrożeniowych w pracy.

Mężowi Adamowi oraz córeczkom, **Zosi i Marysi** - za wsparcie, cierpliwość i wiarę we mnie
w czasie wymagającym wielu poświęceń rodzinnych.

Rodzicom - za wartości, które mi przekazali.

Spis treści

Streszczenie	5
Abstract	6
Wykaz stosowanych skrótów	7
Wkład autorski	10
Wykaz artykułów naukowych stanowiących jednotematyczny cykl publikacji	11
1. Wprowadzenie	12
2. Cel, zakres i teza pracy	16
3. Metody analityczne stosowane do oznaczania PFAS w próbkach środowiskowych	18
4. Opracowanie nowych metod LC-MS/MS do oznaczania PFAS	25
4.1 Charakterystyka wybranych PFAS	25
4.2 Dobór parametrów pracy układu LC-MS/MS	26
4.3 Dobór parametrów ekstrakcji PFAS z różnych rodzajów matryc	36
4.4 Ocena parametrów walidacyjnych opracowanych metod	43
4.5 Ocena profilu ekologicznego opracowanych metod	46
5. Zastosowanie opracowanych procedur analitycznych do oznaczania PFAS	50
5.1 Metody analityczne w monitoringu środowiska	50
5.2 Metody analityczne w połączeniu z narzędziami statystycznymi w identyfikacji przestrzennego zróżnicowania i potencjalnych źródeł emisji PFAS	52
5.3 Metody analityczne w ocenie ryzyka środowiskowego	54
5.4 Metody analityczne w ocenie usuwania PFAS z matryc ciekłych	55
5.5 Metody analityczne w ustalaniu ścieżek transformacji wybranych PFAS	58
6. Opis prac wdrożeniowych	60
7. Podsumowanie i wnioski	63
8. Bibliografia	66
9. Dorobek naukowy	72

Streszczenie

Związki poli- i perfluoroalkilowe (PFAS) to liczna grupa trwałych zanieczyszczeń chemicznych, które ze względu na odporność chemiczną, toksyczność i zdolność do bioakumulacji stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia ludzi i środowiska. PFAS stanowią istotne wyzwanie dla ochrony środowiska, a ich analityka jest jednym z kluczowych kierunków badań. W związku z Dyrektywą (UE) 2020/2184, zobowiązującą państwa członkowskie do monitorowania wybranych związków PFAS w wodzie pitnej do 2026 roku, opracowanie czułych i wiarygodnych metod analitycznych jest niezbędne dla zapewnienia skutecznej kontroli ich obecności. **Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było opracowanie oraz zastosowanie nowych procedur analitycznych, umożliwiających oznaczanie 25 związków z grupy PFAS w różnych typach matryc środowiskowych, ze szczególnym uwzględnieniem wód.** Do badań wybrano 20 związków ujętych w Dyrektywie oraz 5 nowych zamienników o potencjalnie szkodliwym działaniu. Izolację PFAS z próbek ciekłych prowadzono z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE), z osadów dennych z zastosowaniem zmodyfikowanej ekstrakcji alkalicznej typu QuEChERS oraz z tkanek roślinnych z zastosowaniem trawienia alkalicznego (ADE) połączonego z ekstrakcją ciało stałe–ciecz (SLE). Optymalizację warunków ekstrakcji przeprowadzono metodą jednoczynnikową oraz z wykorzystaniem planowania eksperymentów (DoE). Analizę celowaną PFAS przeprowadzono z użyciem wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) w trybie planowanego monitorowania reakcji następczych (sMRM), natomiast identyfikację produktów transformacji wykonano w zintegrowanym podejściu przesiewowo-potwierdzającym o charakterze półcelowanym, wykorzystując różne tryby skanowania spektrometru masowego. Metody zwalidowano zgodnie z wymaganiami dla oznaczeń śladowych, a zastosowanie wzorców wewnętrznych PFAS znakowanych izotopowo zapewniło kompensację efektów matrycowych i wysoką precyzję wyników. Profil ekologiczny opracowanych metod oceniono jako umiarkowany. **Procedury wykorzystano do monitoringu PFAS w wodach i osadach** południowego odcinka Odry. Otrzymane wyniki zostały wykorzystane m.in. do oceny ich występowania, identyfikacji potencjalnych źródeł emisji oraz analizy ryzyka ekologicznego. Ponadto opracowane metody **wykorzystano do oceny skuteczności usuwania PFAS z użyciem (i) filtrów domowych, (ii) fotodegradacji** w ramach zaproponowanego procesu pogłębionej redukcji (ARP) oraz **(iii) z wykorzystaniem obecnie stosowanych technologii oczyszczania ścieków**, potwierdzając ich przydatność w eliminacji tych zanieczyszczeń. Wyniki badań opublikowano w formie cyklu sześciu artykułów naukowych, z których jeden ma charakter przeglądowy, a pięć pozostałych prezentuje wyniki własnych badań eksperymentalnych.

Prace w ramach realizowanego doktoratu wdrożeniowego zostały zakończone wdrożeniem w Sieć Badawcza Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" czterech opracowanych procedur analitycznych związanych z oznaczaniem związków PFAS w próbkach ciekłych (wody, ścieki) i stałych (gleby, tkanki roślinne) **w celu poszerzenia oferty usług analitycznych ICSO.**

Abstract

Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) are a large group of persistent chemical pollutants that pose a significant threat to human health and the environment due to their chemical stability, toxicity, and bioaccumulative properties. PFAS present a major challenge in environmental protection, and their analytical determination remains a key area of research. In accordance with Directive (EU) 2020/2184, which mandates the monitoring of selected PFAS compounds in drinking water by 2026, the development of sensitive and reliable analytical methods is essential for effective control of their presence.

The aim of this doctoral thesis was to develop and apply new analytical procedures for determination of 25 PFAS compounds in various environmental matrices, with a particular focus on water samples. The study targeted 20 compounds listed in the Directive and 5 emerging substitutes with potentially harmful effects. PFAS were isolated from liquid samples using solid-phase extraction (SPE), from sediments via a modified alkaline QuEChERS procedure, and from plant tissues through alkaline digestion (ADE) combined with solid-liquid extraction (SLE). Method optimization was carried out using both one-factor-at-a-time (OFAT) and design of experiments (DoE) approaches. Targeted analysis of PFAS was performed using high-performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) in scheduled multiple reaction monitoring (sMRM) mode, while the identification of transformation products was carried out using an integrated semi-targeted screening and confirmation approach, employing various mass spectrometric scanning modes. The methods were validated according to trace-level detection requirements, and the use of isotopically labeled internal PFAS standards ensured matrix effect compensation and high precision. The environmental profile of the developed methods was assessed as moderate. **The developed procedures were applied to monitor PFAS in waters and sediments** of the southern section of the Oder River. The results were used to assess PFAS occurrence, identify potential emission sources, and conduct ecological risk assessment. In addition, **the methods were used to evaluate PFAS removal efficiency using (i) domestic filters, (ii) photodegradation in the proposed advanced reduction process (ARP), and (iii) currently applied wastewater treatment technologies**, confirming their applicability for eliminating these contaminants. The research findings were published in a series of six scientific articles, one review and five presenting own original experimental work.

As part of the implementation doctoral program, four developed analytical procedures were implemented at the Łukasiewicz Research Network – ICSO "Blachownia" for the determination of PFAS in both liquid (water, wastewater) and solid (soil, plant tissue) samples, enhancing the institute's analytical service portfolio.

Wykaz stosowanych skrótów

Skrót	Termin w języku polskim	Termin w języku angielskim
4:2 FTS	kwask fluorotelomerowy sulfonowy 4:2	4:2 fluorotelomer sulfonic acid
6:2 FTS	kwask fluorotelomerowy sulfonowy 6:2	6:2 fluorotelomer sulfonic acid
8:2 FTS	kwask fluorotelomerowy sulfonowy 8:2	8:2 fluorotelomer sulfonic acid
AA-EQS	środowiskowa norma jakości wyrażona jako średnia roczna wartość stężenia zanieczyszczenia w wodzie	annual average environmental quality standards
ADE	ekstrakcja z trawieniem alkalicznym	alkaline digestion extraction
ADONA	kwask 4,8-dioksa-3H-perfluoronanowy	4,8-dioxa-3H-perfluorononanoic acid
AGREE	–	analytical greenness metric
AGSA	–	analytical green star area
AFFF	piana tworząca warstwę wodną	aqueous film forming foam
AOP	pogłębione procesy utleniania	advanced oxidation processes
APCI	jonizacja chemiczna przy ciśnieniu atmosferycznym	atmospheric-pressure chemical ionization
APPI	fotjonizacja atmosferyczna	atmospheric-pressure photoionization
ARP	pogłębione procesy redukcyjne	advanced reduction processes
CACI	–	click analytical chemistry index
CCD	centralny plan kompozycyjny	central composite esign
CE	energia zderzeń	collision energy
CUR	gaz kurtynowy/osłonowy	curtain gas
CXP	potencjał na wyjściu z komory zdarzeń	collision cell exit potential
DoE	planowanie eksperymentów	design of experiments
DP	potencjał rozgrupowania klastrów	declustering potential
d-SPE	dyspersyjna ekstrakcja do fazy stałej	dispersive solid-phase extraction
DT	czasu monitorowania	dwel time
e_{aq}^-	elektron hydratowany	hydrated electron
EFSA	Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności	European Food Safety Authority
EP	potencjał na wejściu do komory zderzeń	entrance potential
EPI	wzmocnione skanowanie jonów potomnych	enhanced product ion
EQS	środowiskowe standardy jakości	environmental quality standard
ESI	jonizacja przez elektrorozpylanie	electrospray ionisation
FEP	fluorowany etylen-propylenu	fluorinated ethylene propylene
FUSLE	ekstrakcja wspomagana zogniskowanymi ultradźwiękami	focused ultrasound-assisted extraction
GAC	zielona chemia analityczna	green analytical chemistry
GCB	sadza grafityzowana	graphitized carbon black
GC-MS/MS	chromatografia gazowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas	gas chromatography–tandem mass spectrometry
GenX	kwask 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoksy)propionowy (sól sodowa)	hexafluoropropylene oxide dimer acid sodium salt
GF/NY	filtr nylonowy z prefiltrem z włókna szklanego	nylon filter with fiberglass pre-filter
GS1	gaz rozpraszający	nebulizing gas
GS2	gaz osuszający	drying gas
HCA	hierarchiczna analiza skupień	hierarchical cluster analysis

HDPE	polietylen o niskiej gęstości	high-density polyethylene
HFPO-DA	kwas 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(heptafluoropropoksy)propionowy	hexafluoropropylene oxide dimer acid
HLB	Równowaga hydrofilowo-lipofilowa	hydrophilic-lipophilic balance
HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa	high performance liquid chromatography
HQC	próbka kontrolna o wysokiej zawartości analitu	high-quality control
HRMS	wysokorozdzielcza spektrometria mas	high resolution mass spectrometry
ICECLES	zateżnianie w lodzie sprzężone z ekstrakcyjnym mieszadłem	ice concentration linked with extractive stirrer
IDA	zbieranie danych w zależności od uzyskanych informacji	Information-dependent acquisition
IER	żywica jonowymienna	ion exchange resin
IL-IS	wzorzec wewnętrzny znakowany izotopowo	isotope-labeled internal standard
IPE	ekstrakcję par jonowych	ion-pair extraction
IS	napięcia źródła jonów	ion spray voltage
LC-MS/MS	chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas	liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry
LDPE	polietylen o niskiej gęstości	low-density polyethylene
LIT	liniowa pułapka jonowa	linear ion trap
LOD	granica wykrywalności	limit of detection
LOQ	granica oznaczalności	limit of quantification
LQC	próbka kontrolna o niskiej zawartości analitu	low-quality control
MAE	ekstrakcja wspomagana mikrofalami	microwave-assisted extraction
MDL	granica wykrywalności metody	method detection limit
ME	efekt matrycowy	matrix effect
MeOH	metanol	methanol
MMF-SPME	mikroekstrakcja do fazy stałej z zastosowaniem wielokrotnych monolitycznych włókien	multiple monolithic fiber solid-phase microextraction
MoGAPI	–	modified green analytical procedure Index
MQC	próbka kontrolna o średniej zawartości analitu	medium-quality control
MQL	granica oznaczalności metody	method quantification limit
MRM	tryb monitorowania reakcji następczych	multiple reaction monitoring mode
MTBE	eter tert-butylo metylowy	tert-butyl methyl ether
NY	nylon	nylon
PCA	analiza składowych głównych	principal component analysis
PE	polietylen	polyethylene
PEEK	polieteroeteroketon	polyether ether ketone
PES	polietersulfon	polyethersulfone
PFA	perfluoroalkoksyalkany	perfluoroalkoxyalkanes
PFAS	substancje per- i polifluoroalkilowe	per- and polyfluoroalkyl substances
PFBA	kwas perfluorobutanowy	perfluorobutanoic acid
PFBS	kwas perfluorobutanosulfonowy	perfluorobutane sulfonic acid
PFCAs	perfluorowane kwasy karboksylowe	perfluorocarboxylic acids
PFDA	kwas perfluorodekanowy	perfluorodecanoic acid
PFDODA	kwas perfluorododekanowy	perfluorododecanoic acid
PFDODS	kwas perfluorododekanosulfonowy	perfluorododecane sulfonic acid
PFDS	kwas perfluorodekanosulfonowy	perfluorodecane sulfonic acid

PFHpA	kwask perfluoroheptanowy	perfluoroheptanoic acid
PFHpS	kwask perfluoroheptanosulfonowy	perfluoroheptane sulfonic acid
PFHxA	kwask perfluoroheksanowy	perfluorohexanoic acid
PFHxS	kwask perfluoroheksanosulfonowy	perfluorohexane sulfonic acid
PFNA	kwask perfluorononanowy	perfluorononanoic acid
PFNS	kwask perfluorononanosulfonowy	perfluorononane sulfonic acid
PFOA	kwask perfluorooktanowy	perfluorooctanoic acid
PFOS	kwask perfluorooktanosulfonowy	perfluorooctane sulfonic acid
PFPA	kwask pentafluoropropanowy	pentafluoropropanoic acid
PFPeA	kwask perfluoropentanowy	perfluoropentanoic acid
PFPeS	kwask perfluoropentanosulfonowy	perfluoropentane sulfonic acid
PFSA	perfluorowane kwasy sulfonowe	perfluorosulfonic acids
PFTTrDA	kwask perfluorotridekanowy	perfluorotridecanoic acid
PFTTrDS	kwask perfluorotridekanosulfonowy	perfluorotridecane sulfonic acid
PFUnDA	kwask perfluoroundekanowy	perfluoroundecanoic acid
PFUnDS	kwask perfluoroundekanosulfonowy	perfluoroundecane sulfonic acid
PI	skanowanie jonów macierzystych	precursor ion scan
PNEC	przewidywane stężenie nie wywołujące negatywnych skutków w środowisku	predicted no-effect concentration
poli(VI-EDMA)	kopolimer 1-winylimidazolu i dimetakrylanu glikolu etylenowego	poly(1-vinylimidazole-ethyleneglycol dimethacrylate)
PP	polipropylen	polypropylene
PS	polistyren	polystyrene
PSA	amina pierwszorzędowo-drugorzędowa	primary secondary amine
PTFE	poli(tetrafluoroetylen)	polytetrafluoroethylene
PVDF	polifluorek winylidenu	polyvinylidene fluoride
p-MRM	pseudo-MRM	pseudo-MRM
QuEChERS	szybka, prosta, tania, skuteczna, wytrzymała i bezpieczna metoda ekstrakcji	quick, easy, cheap, effective, rugged and safe
QqQ	potrójny kwadrupol	triple quadrupole
RC	regenerowana celulozę	regenerated cellulose
RQ	współczynnik ryzyka	risk quotient
SD	odchylenie standardowe	standard deviation
S _{BET}	powierzchnia właściwa określona metodą BET (Brunauera–Emmetta–Teller)	surface area measured by the BET (Brunauera–Emmetta–Teller) method
SBSE	ekstrakcja sorpcyjna z mieszałem	stir bar sorptive extraction
SDBL	kopolimer styrenu i diwinylobenzenu	styrene-divinylbenzene
SLE	ekstrakcja ciało stałe-ciecz	solid-liquid extraction
sMRM	planowane monitorowanie reakcji następczych	scheduled multiple reaction monitoring mode
SPE	ekstrakcja do fazy stałej	solid-phase extraction
SPME	mikroekstrakcja do fazy stałej	solid phase microextraction
TA	analiza celowana	target analysis
TBAS	wodorosiarczan tetrabutylamonu	tetrabutylammonium hydrogen sulfate
TEM	temperatura źródła jonów	ion source temperature
TFA	kwask trifluorooctowy	trifluoroacetic acid
TFC	chromatografia turbulentnego przepływu	turbulent flow chromatography
TMS	trimetylosilan	trimethylsilane
TPs	produkty transformacji	transformation products
TST	docelowe czasy skanowania	target scan time

TWI	tolerowane tygodniowe spożycie	tolerable weekly intake
UAE	ekstrakcja wspomagana ultradźwiękami	ultrasound-assisted extraction
UHPLC	ultrasprawa chromatografia cieczowa	ultra-high performance liquid chromatography
US–DLLME–SFO	mikroekstrakcja dyspersyjna ciecz–ciecz wspomagana ultradźwiękami, oparta na krzepnięciu pływającej kropli	ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop
VALLME	mikroekstrakcja ciecz–ciecz wspomagana wirowaniem	vortex-assisted liquid-liquid microextraction
V _{DR}	objętość mikroporów	micropore volume according to the Dubinin–Radushkevich equation
WAX	słaby sorbent anionowymienny	weak anion exchange

Oznaczenia rysunków i tabel

- Rys. X – oznaczenie dla rysunków w niniejszej pracy pochodzących z cytowanego cyklu publikacji (numer rysunku zgodny z numerem we wskazanej pracy);
- Rysunek X – oznaczenie dla rysunków w niniejszej pracy;
- Tab. X – oznaczenie dla tabel w niniejszej pracy pochodzących z cytowanego cyklu publikacji (numer tabeli zgodny z numerem we wskazanej pracy);
- Tabela X – oznaczenie dla tabel w niniejszej pracy.

Wkład autorski

Oświadczam, że jestem współautorem wiodącym cyklu publikacji oznaczonych jako **P1–P6**. Mój wkład obejmował opracowanie koncepcji badawczej, zaplanowanie i prowadzenie badań, opracowanie metodologii, walidację wyników, przygotowanie wizualizacji oraz napisanie pierwszej wersji manuskryptów wraz z ich redakcją i korektą.

Szczegółowy zakres udziału poszczególnych współautorów został określony w oświadczeniach dołączonych jako załączniki do niniejszej rozprawy.

Wykaz artykułów naukowych stanowiących jednotematyczny cykl publikacji

Niniejsza rozprawa doktorska została opracowana w formie cyklu sześciu publikacji naukowych, z których jedna ma charakter przeglądowy, natomiast pozostałe pięć prezentuje wyniki własnych badań eksperymentalnych, opublikowane w renomowanych czasopismach specjalistycznych.

[P1] Zarębska, M.*, Bajkacz S. Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) – Recent advances in the aquatic environment analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 163 (2023) 117062. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117062>.

IF: 14,908; MEiN: 200 pkt; TOP 1 Scopus

[P2] Zarębska, M.*, Bajkacz, S., Hordyjewicz-Baran, Z. Assessment of legacy and emerging PFAS in the Oder River: occurrence, distribution, and sources. *Environmental Research*. 251 (1) (2024) 118608. <https://doi.org/10.16/j.envres.2024.118608>.

IF: 8,3; MNiSW: 100 pkt; TOP 10 Scopus

[P3] Zarębska, M.*, Bajkacz, S., Malorna, K. Evaluation of pitcher and bottle filters for reducing selected emerging contaminants in drinking water. *Desalination and Water Treatment*. 321:100937 (2025) s. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100937>.

IF: 1,0; MNiSW: 100 pkt

[P4] Zarębska, M.*, Bajkacz S., Malorna K., Torchala, K. Effectiveness of pitcher and bottle filters to remove poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from drinking water. *Science of The Total Environment*. 976 (2025) 179327. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179327>

IF: 8,2; MNiSW: 200 pkt, TOP 5 Scopus

[P5] Zarębska, M.*, Bajkacz, S., Sabura, E. Modified QuEChERS extraction coupled with LC-MS/MS for the determination of per- and polyfluoroalkyl substances in sediments. *Talanta*. 297 (2026) 128567. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128567>

IF: 6,1; MNiSW: 100 pkt

[P6] Zarębska, M.*, Bajkacz, S., Felis, E., Sowik, P., Bluszcz, A. Enhanced degradation of GenX in wastewater via iodide-assisted UV/sulfite system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 13(2025) 119226. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.119226>.

IF: 7,2; MNiSW: 100 pkt; TOP 5 Scopus

$\Sigma_{IF} (P1-P6) = 45,708$

$\Sigma_{MNiSW} (P1-P6) = 800 \text{ pkt}$

* – autor korespondencyjny

1. Wprowadzenie

Szybki rozwój cywilizacyjny i industrializacja przyczyniają się do poprawy jakości życia społeczeństw [1], jednak ich konsekwencją są trwałe i często nieodwracalne zmiany w ekosystemach, spowodowane uwalnianiem znacznych ilości związków chemicznych do środowiska [2,3]. W ostatnich latach szczególną uwagę środowisk naukowych i instytucji regulacyjnych przyciąga grupa związków znana jako substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS, ang. *per- and polyfluoroalkyl substances*). Związki z grupy PFAS, odkryte w latach czterdziestych XX wieku w wyniku przypadkowej syntezy poli(tetrafluoroetyleny) (PTFE), przez ponad sześć dekad budziły zainteresowanie głównie ze względu na swoje unikalne właściwości fizykochemiczne i szerokie zastosowanie technologiczne. Dopiero około 2000 roku zaczęto zwracać uwagę na ich wyjątkową trwałość środowiskową, zdolność do bioakumulacji oraz potencjalne zagrożenia dla zdrowia ludzi i ekosystemów.

PFAS to obszerna grupa obejmująca ponad 8000 syntetycznych związków chemicznych [4], charakteryzujących się obecnością co najmniej jednego, w pełni fluorowanego atomu węgla w grupie metylowej ($-\text{CF}_3$) lub metylenowej ($-\text{CF}_2-$), do którego nie jest przyłączony żaden atom wodoru, chloru, bromu ani jodu [5]. Modyfikacja ta skutkuje wyjątkową trwałością chemiczną, wynikającą z obecności jednego z najsilniejszych w chemii organicznej wiązań: węgiel–fluor, którego energia dysocjacji wynosi 531,1 kJ/mol [6]. Dodatkowo obecność hydrofobowego łańcucha perfluoroalkilowego oraz hydrofilowej grupy funkcyjnej warunkuje aktywność powierzchniową tych związków, nadając im unikalne właściwości fizykochemiczne, które umożliwiają ich szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu [7]. Związki te są wykorzystywane m.in. w produkcji pian gaśniczych tworzących film wodny (AFFF, ang. *aqueous film forming foams*), materiałów hydrofobowych i odpornych na zabrudzenia, takich jak skóry oraz powłoki tekstylne (np. Gore-Tex®, Scotchgard™), a także w naczyniach kuchennych z powłoką nieprzywieralną (np. Teflon™, Tefal®). Ponadto stosuje się je w produkcji opakowań do żywności, kosmetyków, wosków podłogowych, insektycydów, środków powierzchniowo czynnych wykorzystywanych w górnictwie i przemyśle naftowym, a także w elektronice [2,8–10].

Do bezpośrednich źródeł emisji PFAS zalicza się działalność przemysłową związaną z ich produkcją lub przetwarzaniem [P2, P5], miejsca stosowania lub składowania pian gaśniczych typu AFFF (m.in. bazy wojskowe), a także składowiska odpadów, oczyszczalnie ścieków oraz tereny, na których stosowane są osady ściekowe (tzw. biosolidy) [11]. Źródła pośrednie PFAS obejmują ich powstawanie w wyniku rozkładu prekursorów, zachodzące m.in. w wyniku przemian atmosferycznych, procesów biotransformacji, spływu powierzchniowego, opadów atmosferycznych oraz degradacji produktów konsumenckich zawierających fluorowane związki [12].

Związki z grupy PFAS wykazują dużą odporność, zarówno na degradację termiczną, jak i chemiczną [P6]. Wyjątkowa trwałość PFAS sprawia, że są one odporne na procesy biodegradacji, co skutkuje ich długotrwałą obecnością w środowisku, przez co zyskują miano „wiecznych chemikaliów” (ang. *forever chemicals*). PFAS cechują się dużą mobilnością, co umożliwia ich przemieszczanie się na znaczne odległości w atmosferze, glebie i wodzie. Ich obecność stwierdzono m.in. w tkankach niedźwiedzi polarnych i fok zamieszkujących rejon

arktyczne i północnopacyficzne, co po raz pierwszy zwróciło uwagę naukowców na skalę zasięgu tych związków [13]. Rozmieszczenie PFAS w środowisku zależy od długości łańcucha węglowego i rodzaju grupy funkcyjnej. Krótkie, hydrofilowe PFAS ($C \leq 8$) dominują w wodach powierzchniowych [P2] [14,15], natomiast dłuższe, hydrofobowe związki ($C > 8$) mają tendencję do bioakumulacji w tkankach ryb i osadach dennych [P1, P5]. Wysoka trwałość i rozpuszczalność w wodzie sprawiają, że ocean, wody gruntowe i powierzchniowe są głównymi globalnymi rezerwuarami końcowych produktów PFAS [P2, P5]. Chociaż grupy perfluoroalkilowe są wyjątkowo odporne na degradację, niektóre związki polifluorowane (tzw. prekursorzy PFAS) mogą ulegać przemianom m. in. do trwałych perfluorowanych kwasów sulfonowych i karboksylowych [9].

PFAS, uwalniane do środowiska wraz ze ściekami, wykazują zdolność do bioakumulacji w organizmach roślinnych i zwierzęcych zamieszkujących ekosystemy wodne [16,17]. Ich obecność w wodach powierzchniowych stwarza ryzyko przenikania do wód podziemnych, co z kolei może prowadzić do skażenia zasobów wody pitnej [18]. PFAS mogą przedostawać się do środowiska również w wyniku spływów powierzchniowych z terenów składowisk odpadów, zwłaszcza podczas opadów atmosferycznych, a także w następstwie gaszenia pożarów pianami typu AFFF. Obecnie stosowane technologie oczyszczania ścieków wykazują ograniczoną skuteczność w usuwaniu PFAS, co świadczy o ich odporności na konwencjonalne procesy fizykochemiczne i biologiczne. Związki z tej grupy charakteryzują się wysoką mobilnością środowiskową, umożliwiającą ich przemieszczanie się na znaczne odległości od pierwotnych źródeł emisji, a tym samym ich globalne rozprzestrzenianie [8,19]. Wyniki wielu badań wskazują na szerokie występowanie PFAS w elementach środowiska abiotycznego, takich jak powietrze, gleba i wody powierzchniowe [P2] oraz gruntowe. Związki fluoroorganiczne obecne są również w żywności, co najczęściej wynika z ich migracji z materiałów opakowaniowych [3,20]. Stężenia PFAS w środowisku wykazują znaczne zróżnicowanie, silnie zależne od lokalizacji geograficznej i rodzaju analizowanej matrycy [2]. W wodach powierzchniowych ich obecność jest zazwyczaj rejestrowana poniżej 200 ng/l, choć w pobliżu punktowych źródeł emisji mogą przekraczać 1000 ng/l [P2]. W wodzie pitnej obserwuje się stężenia rzędu kilku–kilkudziesięciu ng/l z nielicznymi wyjątkami [P4], podczas gdy w osadach dennych [P5] i tkankach organizmów wodnych, takich jak ryby, PFAS osiągają wartości nawet kilkuset ng/g suchej masy [19].

Związki perfluorowane o dłuższych łańcuchach węglowych, charakteryzują się zdolnością do bioakumulacji w organizmie człowieka, zwłaszcza w układzie krwionośnym i wątrobie. Obecność PFAS stwierdzono nie tylko w tkankach ludzkich, gdzie ich okres półtrwania w surowicy krwi może sięgać nawet 5–6 lat [20,21], lecz także w mleku matek karmiących, co potwierdza możliwość przenikania tych związków do organizmu noworodka wraz z mlekiem matki [22]. Ekspozycja człowieka na PFAS wiązana jest z szeregiem negatywnych efektów zdrowotnych. Badania wskazują na ich potencjalny wpływ na zaburzenia hormonalne i metaboliczne, obniżoną odporność, nowotwory nerek i jąder, nadciśnienie ciążowe, zaburzenia płodności, choroby tarczycy oraz wątroby, a także niską masę urodzeniową noworodków [19,23,24]. W 2020 roku Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności (EFSA, ang. *European Food Safety Authority*), opierając się na danych epidemiologicznych oraz analizie wpływu tych substancji na układ odpornościowy, ustalił tolerowane tygodniowe

spożycie (TWI, ang. *tolerable weekly intake*) dla łącznej ilości perfluorowanych kwasów karboksylowych o 8 i 9 atomach węgla (PFOA, PFNA) i sulfonowych o 6 i 8 atomach węgla (PFHxS i PFOS) na poziomie 4,4 ng/kg masy ciała [25].

Ze względu na wyjątkową trwałość chemiczną, potencjał bioakumulacyjny, toksyczność dla środowiska oraz udokumentowane lub potencjalne niekorzystne skutki zdrowotne, zanieczyszczenie środowiska związkami PFAS stało się przedmiotem rosnących obaw społecznych i intensywnego zainteresowania środowiska naukowego. Znajduje to odzwierciedlenie zarówno w dynamicznym wzroście liczby publikacji naukowych, jak i w coraz bardziej rygorystycznych regulacjach prawnych, systematycznie zestawionych w Tab. 2 w pracy [P1]. W 2009 roku kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS), jego sole oraz pochodne zostały wpisane na listę trwałych zanieczyszczeń organicznych (POP) w ramach Konwencji Sztokholmskiej [26]. W 2013 roku PFOS uzyskał status substancji priorytetowej w kontekście polityki wodnej UE, zgodnie z Dyrektywą 2013/39/UE [27]. Natomiast zgodnie z Dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184, od 2026 roku państwa członkowskie będą zobowiązane do zapewnienia, aby woda przeznaczona do spożycia przez ludzi spełniała określone wartości parametryczne dla wielu związków w tym dla PFAS: 0,50 µg/l dla „PFAS ogółem” oraz 0,10 µg/l dla sumy 20 konkretnych związków [28]. W 2024 roku Komisja Europejska opublikowała techniczne wytyczne dotyczące metod analizy PFAS w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [29], określające wymagania dotyczące granic oznaczalności, niepewności pomiaru, częstotliwości pobierania próbek oraz zalecające stosowanie ujednoliconych procedur, takich jak norma EN 17892:2024 [30]. **Prace badawcze realizowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej rozpoczęto w 2021 roku, a więc przed publikacją normy. Już na etapie formułowania założeń projektu badawczego dostrzeżono jednak konieczność opracowania metody spełniającej przyszłe wymogi prawne i analityczne.**

Wzrost zainteresowania badaniami nad PFAS wynika nie tylko z rosnącej presji regulacyjnej i świadomości zagrożeń dla zdrowia publicznego, lecz także z istotnych trudności analitycznych związanych z oznaczaniem tej grupy zanieczyszczeń, opisanych w pracy przeglądowej [P1] [2]. Analiza PFAS stanowi poważne wyzwanie dla chemii analitycznej środowiska ze względu na ich występowanie w śladowych stężeniach, dużą różnorodność strukturalną, a także powszechne występowanie w środowisku, wynikające z ich szerokiego zastosowania. Do głównych trudności analitycznych należą: ryzyko kontaminacji próbek, wynikające z obecności PFAS w materiałach eksploatacyjnych, odczynnikach chemicznych oraz komponentach aparatury analitycznej, zjawisko przenoszenia pozostałości analitów pomiędzy kolejnymi próbkami w układzie analitycznym, konieczność stosowania materiałów laboratoryjnych niewprowadzających zanieczyszczeń fluoroorganicznych i nieadsorbujących ich z próbek, a także koszty i dostępność wzorców wewnętrznych PFAS znakowanych izotopowo, uznawanych za „złoty standard” w zapewnianiu jakości oznaczeń tej grupy związków [P1] [31]. Wszystkie wymienione czynniki znacząco wpływają na jakość danych, co uzasadnia konieczność wdrożenia rygorystycznych procedur kontrolnych oraz środków ostrożności, zaprezentowanych na Rys. 3 w pracy [P1]. Pomimo postępu technologicznego, analiza PFAS nadal cechuje się istotną niepewnością oraz ograniczoną porównywalnością wyników pomiędzy laboratoriami [32]. W związku z tym niezbędne jest

stosowanie czułych, selektywnych i powtarzalnych metod analitycznych, umożliwiających identyfikację i ilościowe oznaczenie PFAS w różnorodnych matrycach [33].

Ogromny postęp w zrozumieniu globalnej dystrybucji PFAS w środowisku uwidocznił pilną potrzebę ich bieżącego monitorowania oraz rozwoju precyzyjnych metod analitycznych umożliwiających oznaczanie tej licznej i zróżnicowanej grupy trwałych zanieczyszczeń. W momencie składania wniosku o realizację doktoratu wdrożeniowego (2021 r.), jedynie jedno laboratorium w Polsce (Mérieux NutriSciences Silliker Polska Sp. z o.o.) dysponowało możliwością kompleksowego oznaczania PFAS w próbkach wody, żywności i materiałów opakowaniowych, co wskazywało na istotną lukę w krajowej infrastrukturze analitycznej. Odpowiedzią na to wyzwanie było opracowanie w ramach niniejszej rozprawy pakietu procedur analitycznych, który może zostać wdrożony do praktyki badawczej i kontrolnej w szerszym zakresie. Znaczenie tej pracy potwierdzają wytyczne Komisji Europejskiej z 2024 roku oraz wprowadzenie normy EN 17892:2024, określające metody oznaczania PFAS w wodzie pitnej w związku z obowiązkiem spełnienia przez państwa członkowskie unijnej dyrektywy do 2026 roku. **Opracowane w ramach niniejszej pracy doktorskiej metody [P2–P6] stanowią istotne narzędzie wspierające ocenę poziomu skażenia środowiska oraz skuteczności działania oczyszczalni ścieków, a także mogą posłużyć do kontroli zgodności z nowymi regulacjami prawnymi. Ich wdrożenie w praktyce badawczej i monitoringowej może w przyszłości przyczynić się do ograniczenia ryzyka zdrowotnego związanego z obecnością PFAS oraz poprawy bezpieczeństwa środowiskowego.**

2. Cel, zakres i teza pracy

Cel pracy

Celem niniejszej pracy doktorskiej było opracowanie innowacyjnych, zwalidowanych procedur analitycznych, służących do identyfikacji oraz oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych oraz ich produktów transformacji w różnych matrycach środowiskowych, ze szczególnym uwzględnieniem wód. Celem było również wdrożenie tych metod jako nowej usługi analitycznej w ramach oferty Instytutu Łukasiewicz – ICSO "Blachownia". Opracowane metody stanowią odpowiedź na rosnące potrzeby monitoringu środowiskowego, wynikające z planowanych na 2026 r. zmian legislacyjnych Unii Europejskiej, które nałożą obowiązek oznaczania PFAS w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi [28]. Zastosowanie opracowanych procedur umożliwi stworzenie bazy danych o obecności PFAS w środowisku Polski, ocenę ryzyka dla zdrowia ludzi oraz wsparcie działań regulacyjnych, ukierunkowanych na ograniczenie ekspozycji na tę grupę zanieczyszczeń. Rezultatami pracy doktorskiej przeznaczonymi do wdrożenia były cztery nowe procedury oznaczania 25 związków PFAS w próbkach wód, ścieków, osadów/gleb oraz tkanek roślinnych, a także procedura identyfikacji produktów transformacji wybranych PFAS w próbkach ciekłych, z użyciem chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas. Wdrożenie opracowanych procedur w ramach działalności Instytutu Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" pozwoli na świadczenie specjalistycznych usług analitycznych, poszerzy ofertę Instytutu, umocni jego pozycję jako pionierskiego laboratorium w zakresie oznaczania PFAS oraz wzbogaci zasoby wiedzy i kompetencji Sieci Badawczej Łukasiewicz w obszarze nowoczesnych analiz środowiskowych.

Zakres badań

- I. Przeprowadzono przegląd literatury dotyczący rozwiązań analitycznych stosowanych do oznaczania PFAS w próbkach środowiskowych, ze szczególnym uwzględnieniem środowiska wodnego [P1].
- II. Opracowano warunki oznaczania wybranych związków z grupy PFAS w czterech rodzajach matryc środowiskowych (wody, ścieki, osady, tkanki roślinne) z użyciem LC-MS/MS [P2, P5, P6].
- III. Opracowano procedury ekstrakcji wybranych związków z grupy PFAS w wymienionych czterech rodzajach matryc środowiskowych [P2–P5].
- IV. Scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne wybranych próbek środowiskowych [P2, P5, P6].
- V. Przeprowadzono walidację opracowanych procedur analitycznych [P2–P6].
- VI. Przeprowadzono badania monitoringowe środowiska wodnego w celu oceny występowania PFAS, identyfikacji potencjalnych źródeł emisji oraz oceny ryzyka ekologicznego [P2, P5].
- VII. Oceniono skuteczność usuwania PFAS poprzez popularne filtry butelkowe i dzbankowe [P3, P4].

VIII. Zbadano skuteczność fotodegradacji wybranych PFAS w środowisku wodnym z zastosowaniem opracowanego procesu pogłębionej redukcji (ARP) i zidentyfikowano ich produkty transformacji, proponując możliwe ścieżki degradacji **[P6]**.

Teza pracy

W niniejszej pracy postawiono dwie **główne tezy badawcze**, których empiryczna weryfikacja stanowiła główny cel prowadzonych badań.

- I. PFAS to trwałe i wszechobecne zanieczyszczenia środowiska, które – w zależności od właściwości fizykochemicznych – wykazują zdolność do migracji w wodach powierzchniowych oraz do akumulacji w osadach dennych.
- II. Metody analityczne oparte na technikach chromatograficznych i spektrometrii mas z zastosowaniem wzorców wewnętrznych PFAS znakowanych izotopowo, umożliwiając precyzyjne oznaczanie wybranych PFAS w różnych matrycach środowiskowych, stanowiąc kluczowe narzędzie w monitoringu oraz ocenie skuteczności technologii ich usuwania i degradacji.

W toku badań, oprócz weryfikacji początkowo przyjętych tez, pojawiły się również nowe kwestie badawcze, wynikające z obserwowanych zależności. Zostały one ujęte w postaci dwóch **tez cząstkowych**.

- I. Zróżnicowana skuteczność domowych filtrów w usuwaniu PFAS wskazuje na potrzebę ich technologicznego udoskonalenia w celu zapewnienia ochrony jakości wody pitnej.
- II. Opracowanie efektywnych metod degradacji PFAS, w tym pogłębionych procesów redukcji (ARP), stanowi istotny kierunek badań w kontekście ograniczania ich obecności w ściekach i wodach naturalnych.

3. Metody analityczne stosowane do oznaczania PFAS w próbkach środowiskowych

Wraz ze wzrostem świadomości na temat toksyczności i trwałości związków z grupy PFAS, opracowanie precyzyjnych i wiarygodnych metod ich oznaczania stało się jednym z priorytetów współczesnej analityki środowiskowej. W ostatnich latach szczególne znaczenie zyskały metody oparte na metodzie chromatografii cieczowej sprzężonej ze spektrometrią mas (LC-MS/MS), umożliwiające oznaczanie śladowych ilości PFAS zarówno w ciekłych, jak i stałych próbkach środowiskowych, takich jak wody powierzchniowe [P2–P4], ścieki, osady [P5] oraz tkanki roślinne. Systematyczne omówienie aktualnych metod analitycznych stosowanych w oznaczaniu PFAS, ze szczególnym uwzględnieniem ciekłych i stałych próbek środowisk oraz najnowszych trendów w przygotowaniu próbek i analizie instrumentalnej, zostało szczegółowo przedstawione w publikacji przeglądowej [P1].

Pobieranie i przechowywanie próbek

Jak wynika z analizy prac przedstawionych w Tab. 3 [P1], w przypadku pobierania ciekłych próbek środowiskowych rekomendowane jest stosowanie wąskich pojemników z polipropylenu (PP), polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) lub ciemnego szkła, uprzednio przepłukanych metanolem lub etanolem, o kształcie ograniczającym powierzchnię kontaktu próbki z pojemnikiem [30]. Poekstrakcyjne płukanie pojemników metanolem ogranicza straty zwłaszcza długotańcuchowych PFAS związane z ich adsorpcją do ścianek pojemników oraz zmniejsza supresję jonizacji spowodowaną współekstrakcją anionów nieorganicznych. Do stabilizacji stosuje się roztwory octanu amonu [34,35], acetonitrylu [36] lub kwasu mrówkowego (pH=3–4), a także buforu o komercyjnej nazwie Trizma®, zestawione w Tab. 2 i 3 w pracy [P1]. Próbkę najczęściej przechowuje się w temperaturze 4°C lub zamraża w -20°C, natomiast pozostałości chloru usuwa się tiosiarczanem sodu (Tab. 3 [P3]). Dla stałych próbek środowiskowych używa się pojemników z PP, HDPE lub folii aluminiowej, również wcześniej przemytych rozpuszczalnikami organicznymi, a standardową temperaturą przechowywania jest -20°C [P1].

Przygotowywanie próbek

Na etapie filtracji próbek ciekłych mogą występować istotne straty analitów związane z ich adsorpcją na materiałach filtracyjnych. Najczęściej stosowane są filtry strzykawkowe wykonane z nylonu (NY) lub mikrowłókien szklanych (GF), często w połączeniu z membranami celulozowymi, a alternatywą dla filtracji jest odwirowanie próbek. Ekstrakcję zaleca się przeprowadzić w ciągu 14 – 18 dni od pobrania próbki, a analizę w ciągu 21 – 30 dni od ekstrakcji (Tab. 3 [P1]).

Ekstrakcja do fazy stałej (SPE, ang. *solid phase extraction*) jest uznawana za standardowy wybór w izolacji PFAS z matrycy ciekłych. W zależności od różnorodności oznaczanych analitów, wykorzystuje się różne typy złożeń, m.in. słabe sorbenty anionowymienne (WAX), sorbenty polimerowe, w tym hydrofilowy (HLB, ang. *hydrophilic-lipophilic balance*), a także inne dokładnie omówione w [P1]. Bezpośrednie dozowanie (DI, ang. *direct injection*) próbek ciekłych eliminuje etap przygotowania, jednak wymaga wydłużenia czasu analizy ze względu

na obecność interferentów. Próbkę wody jest najczęściej mieszana z metanolem w stężeniu 30–50% w celu ograniczenia adsorpcji PFAS na ściankach naczynia lub ich akumulacji na granicy faz ciecz–powietrze. DI jest najczęściej stosowana jako narzędzie przesiewowe i wymaga zastosowania czułych detektorów dla spełnienia wymogów metrologicznych. Przykładowo, QTrap 5500 umożliwia analizę 100 µl próbki (np. wody, ścieków) przy LOQ 0,014–0,44 ng/l [37], natomiast QTrap 6500 pozwala na oznaczenie PFAS z objętości nawet 5 µl, zachowując wysoką czułość [34]. Prócz tradycyjnego podejścia, w analizie PFAS stosuje się także mikroekstrakcję do fazy stałej (SPME, ang. *solid phase microextraction*) m.in. w nowoczesnej wersji MMF-SPME (ang. *multiple monolithic fiber solid-phase microextraction*) z wykorzystaniem monolitycznych włókien, wymagającej jedynie 20 ml próbki [38]. Stosowane są również warianty ekstrakcji SBSE (ang. *stir bar sorptive extraction*), m.in. z mieszałkami pokrytymi wysoce efektywnym poli(VI-EDMA), przeznaczone do analizy próbek o objętości 10 ml [39]. Rozwinięciem tej techniki jest ICECLES (ang. *ice concentration linked with extractive stirrer*), procedura łącząca ekstrakcję z liofilizacją, pozwalająca na analizę 10 ml próbki przy zużyciu jedynie 50 µl metanolu, z odzyskami 87–108% i niskimi efektami matrycowymi [40]. Alternatywą są również mikroekstrakcja ciecz–ciecz wspomagana wirowaniem (VALLME, ang. *vortex-assisted liquid-liquid microextraction*), wymagająca użycia 35 ml próbki i 100 µl rozpuszczalnika [41], a także mikroekstrakcja dyspersyjna ciecz–ciecz wspomagana ultradźwiękami, oparta na krzepnięciu pływającej kropli (UA-DLLME-SFO; ang. *ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop*) [36]. Zagadnienia związane z izolacją PFAS z matrycy ciekłych zostały dokładniej przedstawione w pracy [P1].

W przypadku materiału roślinnego stosuje się płukanie wodą Milli-Q lub wodociągową. próbki stałe poddaje się homogenizacji przez mielenie i przesiewanie, a zmienność wilgotności ograniczona jest poprzez liofilizację. Analizy wykonuje się zwykle w ciągu 7 dni [P1]. W izolacji PFAS z matrycy stałych najczęściej stosuje się ekstrakcję par jonowych (IPE, ang. *ion-pair extraction*), ekstrakcję z trawieniem alkalicznym (ADE, *alkaline digestion extraction*) uwalniającą PFAS z białek i lipidów oraz ekstrakcję ciecz–ciało stałe (SLE, *solid–liquid extraction*) wspomaganą zewnętrznym źródłem energii, takim jak mikrofałe (MAE, ang. *microwave-assisted extraction*) [42], ultradźwięki (UAE, ang. *ultrasound-assisted extraction*) [43–50] lub zogniskowane ultradźwięki (FUSLE; ang. *focused ultrasound-assisted extraction*) [51]. Szczegóły dotyczące stosowanych rozpuszczalników i mediów trawiących umieszczono w pracy [P1]. Alternatywą wydzielania PFAS z matrycy stałych jest dyspersyjna SPE (d-SPE, ang. *dispersive solid-phase extraction*) [52], chromatografia turbulentnego przepływu (TFC, ang. *turbulent flow chromatography*) [48,50] oraz podejście QuEChERS (ang. *Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe*) [53,54]. Natomiast najczęstszym sposobem oczyszczania ekstraktów jest SPE z sorbentami szerzej wyszczególnionymi w [P1].

Oznaczanie PFAS

We wczesnym etapie badań analitycznych związki PFOS i PFOA były głównym przedmiotem oznaczeń, natomiast obecnie dzięki większej dostępności komercyjnych wzorców i rozwojowi technik instrumentalnych, możliwe jest rutynowe oznaczanie kilkudziesięciu różnych PFAS w pojedynczym cyklu analitycznym [55]. Niemniej jednak,

standaryzowane metody (EPA, ISO, ASTM) obejmują do 30 związków, wyszczególnionych w Tab. 2 w pracy [P1].

Wykrywanie PFAS najczęściej prowadzi się metodą celowaną (TA, ang. *target analysis*), opartą na detekcji związków o znanej strukturze przy użyciu wzorców i ich izotopowo znakowanych analogów (np. zawierających atomy ^{13}C , ^{15}N lub ^{18}O), na podstawie stosunku masy do ładunku (m/z) i czasu retencji. Do ilościowego oznaczania PFAS najczęściej stosuje się spektrometry masowe typu potrójny kwadrupol (QqQ, ang. *triple quadrupole*), pracujące w trybie monitorowania reakcji następczych (MRM, ang. *multiple reaction monitoring*). W analizie każdego związku wykorzystywane są zazwyczaj dwie pary przejść m/z . Dominującą konfiguracją jest chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas z jonizacją poprzez elektrorozpylanie (ESI, ang. *electrospray*) w trybie jonów ujemnych. W niektórych przypadkach wykorzystuje się również alternatywne źródła jonizacji, takie jak jonizacja chemiczna przy ciśnieniu atmosferycznym (APCI, ang. *atmospheric-pressure chemical ionization*) lub fotojonizacja atmosferyczna (APPI, ang. *atmospheric-pressure photoionization*) (Tab. 3 [P1]). Współczesne systemy analityczne umożliwiają oznaczanie PFAS przy bardzo niskich granicach oznaczalności, sięgających 0,1–1 ng/l (Tab. 4, Tab. S2 [P1]). Należy jednak podkreślić, że nawet drobne modyfikacje w procesie syntezy przemysłowej PFAS mogą prowadzić do powstawania nowych związków, które nie są obecne w dostępnych bibliotekach widm masowych, co istotnie utrudnia ich identyfikację, nawet przy zastosowaniu zaawansowanych technik spektrometrii mas. Technika LC-MS/MS w trybie TA jest obecnie najczęściej stosowana w oznaczaniu PFAS zarówno w próbkach ciekłych (m.in. woda pitna, powierzchniowa, gruntowa, ścieki), jak i w próbkach stałych (gleby, osady, pyły, tkanki roślinne i biota) (Tab. 4, Tab. S2 [P1]). Metodologia ta została również zaadaptowana w normatywnych procedurach opracowanych przez organizacje takie jak EPA, ISO, czy ASTM (Tab. 2 [P1]). W przypadku związków PFAS o neutralnym charakterze chemicznym, takich jak fluorotelomerowe alkohole, sulfonamidy, czy sulfonamidoetanol, stosowana jest również chromatografia gazowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas (GC-MS/MS, ang. *gas chromatography–tandem mass spectrometry*) i choć coraz częściej raportuje się wykorzystanie wysokorozdzielczych spektrometrów mas (HRMS, ang. *high resolution MS*), takich jak Orbitrap, czy Q-ToF (ang. *time-of-flight*), ich zastosowanie w analizie PFAS nadal nie jest powszechne [P1]. W chromatograficznej analizie PFAS powszechnie wykorzystuje się kolumny oraz kolumny opóźniające zwykle ze złożem typu C18 w różnych konfiguracjach długości i średnicy, co szczegółowo przedstawiono w Tab. 4 oraz Tab. S2 w pracy [P1]. Fazy ruchome najczęściej składają się z mieszanin wody i metanolu, rzadziej acetonitrylu, z dodatkiem buforów w postaci kwasu mrówkowego, octowego (0,1%) lub soli amonowych (octan, mrówczan, wodorotlenek amonu w stężeniu 1–50 mM) (Tab. 4 i S2 [P1]).

Przykładowe metody oznaczania wybranych w niniejszej pracy związków PFAS w próbkach wody i ścieków, gleb, osadów i tkanek roślinnych obejmujące sposób przygotowania poszczególnych matryc, warunki chromatograficzne, typ detekcji, zakresy liniowości, odzyski oraz LOD i LOQ zostały szczegółowo opisane w pracy [P1]. Choć w literaturze naukowej opisano liczne procedury ekstrakcji i analizy [P1], ich bezpośrednie powtórzenie napotyka na szereg ograniczeń. Często brakuje szczegółowych informacji dotyczących parametrów operacyjnych, etapów przygotowania próbek, charakterystyki

matryc, pełnej walidacji metod analitycznych, zarówno w odniesieniu do całego zakresu stężeń, jak i wszystkich rozważanych analitów. W związku z tym opracowanie procedury dostosowanej do konkretnego wyposażenia, możliwości aparaturowych oraz specyfiki badanych próbek, staje się kluczowe dla uzyskania wysokiej czułości, selektywności i powtarzalności oznaczeń PFAS.

Trudności i wyzwania w analizie PFAS

Analiza PFAS stanowi istotne wyzwanie w dziedzinie współczesnej chemii analitycznej. Trudności pojawiają się na każdym etapie procedury analitycznej, włączając przygotowanie próbki, analizę instrumentalną oraz interpretację danych, co wynika z unikalnych właściwości fizykochemicznych tych związków oraz ich powszechnej obecności w środowisku i produktach konsumenckich. Jednym z głównych problemów technicznych jest adsorpcja PFAS na materiałach używanych w laboratoriach analitycznych [56]. Ze względu na obecność hydrofobowego łańcucha perfluorowanego oraz polarnej grupy funkcyjnej, PFAS wykazują tendencję do adsorpcji poprzez oddziaływania hydrofobowe oraz elektrostatyczne. Szczególnie problematyczne są powierzchnie szklane oraz wykonane z polietylenu o niskiej gęstości (LDPE), na których dochodzi do znacznej sorpcji analitów, zwłaszcza przy dłuższym czasie przechowywania próbek. W związku z tym, zaleca się stosowanie oprzyrządowania laboratoryjnego oraz materiałów do pobierania i przechowywania próbek wykonanych z materiałów obojętnych dla PFAS, takich jak HDPE, PP, polistyren (PS) lub polieteroeteroketon (PEEK) oraz silikon [P1] [31,35,57]. Dodatkowo, zalecane jest przemywanie powierzchni pojemników metanolem w celu usunięcia potencjalnych pozostałości związków fluorowanych [56].

Kolejnym istotnym aspektem jest filtracja próbek, która może prowadzić do strat analitów w wyniku sorpcji PFAS na powierzchni membran filtracyjnych. W ramach badań własnych przeanalizowano wpływ sześciu różnych typów membran filtrów strzykawkowych różniących się średnicą porów (0,22 μm i 0,45 μm) na odzyski 25 wybranych związków PFAS po procesie filtracji. Sprawdzono polifluorek winylidenu (PVDF), PTFE, polietersulfon (PES), NY, filtr nylonowy z prefiltrem z włókna szklanego (GF/NY) oraz regenerowaną celulozę (RC). Wyniki wykazały istotne różnice w zatrzymywaniu analitów, przy czym najwyższy stopień sorpcji obserwowano dla membran PVDF i PTFE, zwłaszcza w przypadku perfluorowanych kwasów sulfonowych oraz związków o łańcuchach alkilowych, zawierających powyżej 10 atomów węgla (Rysunek 1). Z tego względu membrany te należy uznać za nieodpowiednie do stosowania w analizie PFAS. Z kolei filtry z membraną PES i NY o wielkości porów 0,45 μm , zapewniając najwyższe średnie odzyski (ok. 85% dla PFCA, 74% dla PFSA i 83% dla PFAS nowej generacji), stanowią najbardziej rekomendowany wybór do filtracji próbek zawierających związki z tej grupy. Membrany RC wykazywały powtarzalne straty analitów na poziomie około 25%, niezależnie od długości łańcucha perfluorowanego oraz typu grupy funkcyjnej. Taka przewidywalność odzysku czyni je potencjalnie użytecznymi w przypadku oznaczeń szerokiego spektrum PFAS. Niemniej jednak, bezpieczniejszym rozwiązaniem z punktu widzenia minimalizacji strat analitów jest zastąpienie filtracji odwirowaniem próbek.

rodzaj membrany	wielkość porów, μm	RSD, %	odzysk po filtracji, %																								
			PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	100	80	60	40	20	0										
PVDF	0,22	0-23																									
	0,45	0-22																									
PES	0,22	1-30																									
	0,45	0-9																									
PTFE	0,22	0-7																									
	0,45	0-11																									
NY	0,22	0-20																									
	0,45	0-14																									
GF/NY	0,22	1-32																									
RC	0,22	0-10																									

Rysunek 1. Mapa cieplna odzysków 25 PFAS po procesie filtracji.

Należy również podkreślić, że istotnym źródłem potencjalnego zanieczyszczenia PFAS może być sam system analityczny, zwłaszcza elementy aparatury mające bezpośredni kontakt z próbką. W układach LC-MS/MS wiele komponentów (tj. przewody, złączki, uszczelki, zawory) wykonanych jest z materiałów fluoropolimerowych, m.in. PTFE, perfluoroalkoksylanów (PFA) oraz fluorowanego etylenu-propylenu (FEP). Materiały te mogą uwalniać śladowe ilości PFAS do analizowanego roztworu, co prowadzi do generowania tła analitycznego i ryzyka wyników fałszywie dodatnich, szczególnie przy oznaczeniach prowadzonych na poziomach śladowych. Zalecane jest zastąpienie tych elementów zamiennikami ze stali nierdzewnej lub PEEK, a w przypadku uszczelki PE. Dodatkowym problemem jest adsorpcja PFAS w trudno dostępnych przestrzeniach systemu, takich jak wnętrza zaworów, połączeń czy przewodów, skąd mogą one być stopniowo wymywane podczas kolejnych analiz. Prowadzi to do zjawiska tzw. *carryover*, czyli przenoszenia pozostałości analitów pomiędzy kolejnymi próbkami. Jednym ze sposobów ograniczenia tego efektu jest rozcieńczenie próbki lub roztworu wzorcowego i jednocześnie zwiększenie objętości dozowania. Takie podejście pozwala zminimalizować wpływ resztek poprzednich próbek na pole powierzchni pików związków współeluujących, gdyż objętość pozostającej próbki w ścieżce przepływu jest stała niezależnie od stężenia oraz objętości wprowadzanego roztworu. W celu ograniczenia efektu *carryover* należy również stosować sekwencyjne mycie systemu z wykorzystaniem odpowiednich rozpuszczalników (np. 10% roztwór metanolu w wodzie, metanol zawierający 10% wody, mieszanina metanolu i izopropanolu w proporcji 1:1), wydłużyć czasy płukania, wprowadzić analizę ślepych próbek pomiędzy kolejnymi oznaczeniami. Rozwiązaniem jest również zastosowanie w układzie chromatograficznym między mieszalnikiem rozpuszczalników, a zaworem dozującym, kolumny opóźniającej, powodującej izolację PFAS pochodzących z linii rozpuszczalników oraz części pomp. Zadaniem tej kolumny jest wyłapanie PFAS systemowych i wpuszczenie ich na właściwą kolumnę chromatograficzną z opóźnieniem, tak by nie zakłócały identyfikacji i oznaczania ilościowego analitów, podczas właściwej analizy próbek środowiskowych. Takie rozwiązania pozwalają znacząco ograniczyć zakłócenia tła i poprawić selektywność oznaczeń [P1].

Istotną barierą w analizie PFAS pozostaje ograniczona dostępność oraz wysoki koszt izotopowo znakowanych wzorców wewnętrznych, których ceny mogą sięgać nawet

850 funtów za związek. Głównymi dostawcami pozostają wyspecjalizowane firmy, takie jak Wellington Laboratories (Kanada) i Cambridge Isotope Laboratories (USA). W odpowiedzi na nowe regulacje, również tacy producenci jak Merck, czy LGC Standards zaczynają wprowadzać do oferty gotowe mieszaniny wzorców zgodne z metodami EPA 533, czy EPA 537.1 [35,58], choć zakres ich asortymentu jest wciąż ograniczony.

Analizując ryzyko wtórnych zanieczyszczeń, należy pamiętać, że PFAS występują powszechnie w produktach codziennego użytku, takich jak odzież techniczna (np. Gore-Tex®), kosmetyki (kremy, balsamy, filtry UV, maskary, pomadki), markery permanentne, papier wodoodporny, folie spożywcze, opakowania, urządzenia biurowe oraz okłady chłodzące (np. Blue ice®). Z tego względu podczas pracy ze związkami fluoroorganicznymi należy unikać stosowania odzieży i kosmetyków zawierających fluoropolimery, używać papieru bez powłok wodoodpornych, a także unikać opakowań z powłokami i plastikowych akcesoriów biurowych [P1].

Różnice izomeryczne wśród PFAS mają istotne znaczenie dla poprawności oznaczeń ilościowych, ponieważ wzorce analityczne wykorzystywane do kalibracji najczęściej reprezentują jedynie izomery liniowe, podczas gdy w środowisku powszechnie występują również ich rozgałęzione odpowiedniki. Dotyczy to w szczególności takich związków jak PFOS i PFHxS, które występują jako mieszaniny izomerów liniowych i rozgałęzionych, dające wiele rozdzielonych pików chromatograficznych. Aby umożliwić oznaczanie ich jako sumy wszystkich izomerów, zaleca się stosowanie przejść MRM o porównywalnej odpowiedzi dla różnych form izomerycznych, odpowiednio m/z 499 > 80 dla PFOS oraz m/z 399 > 80 dla PFHxS [30].

Ze względu na tak liczne źródła potencjalnych zanieczyszczeń oraz trudności techniczne, niezbędne jest wdrożenie rygorystycznych procedur zapewnienia jakości obejmujących stosowanie ślepych prób terenowych (ang. *field blank*), podróŜnych (ang. *travel blank*) metodycznych (ang. *method blank*), laboratoryjnych (ang. *laboratory blank*), duplikatów, prób wzbogacanych oraz bieżące monitorowanie czystości odczynników, filtrów, naczyń i aparatury.

Podsumowując, analiza PFAS jest procedurą o wyjątkowo wysokim ryzyku błędów systemowych i analitycznych. Trwałość chemiczna, właściwości powierzchniowo czynne oraz powszechne występowanie tych związków w środowisku i wyposażeniu laboratoryjnym powodują, że zarówno przygotowanie próbki, jak i sam proces oznaczania muszą być prowadzone z pełną świadomością tych zagrożeń. Konieczne jest nie tylko dostosowanie techniczne laboratorium, ale także zmiana nawyków personelu i przestrzeganie zasad postępowania z próbkami.

W realizowanych w ramach pracy doktorskiej badaniach, na każdym etapie ścieżki analitycznej – od pobrania, przez transport, przechowywanie, aż po przygotowanie i analizę próbek – stosowano kolby, fiołki i pojemniki z PP, każdorazowo przemywane metanolem zarówno przed uŜyciem, jak i po usunięciu próbek. Zamiast filtracji stosowano odwirowywanie ekstraktów, a linię doprowadzającą eluent do pomp wymieniono na odpowiednik z tworzywa PEEK. W układzie chromatograficznym zastosowano kolumnę opóźniającą. Dodatkowo wprowadzono zwiększony nastrzyk (10 µl) oraz sekwencyjne przemywanie systemu odpowiednimi rozpuszczalnikami. Przez cztery lata trwania doktoratu sukcesywnie

pozyskiwano izotopowo znakowane wzorce wewnętrzne (kupowane w Wielkiej Brytanii), które implementowano w opracowywanych metodach. Prace prowadzono z zachowaniem rygorystycznych zasad „sterylności PFAS”, obejmujących zarówno dobre praktyki laboratoryjne, jak i wdrożenie procedur zapewnienia jakości. Do oznaczeń ilościowych stosowano odpowiednio dobrane przejścia MRM, umożliwiające uwzględnienie różnic izomerycznych PFAS. Wszystkie opisane działania zostały zastosowane w praktyce podczas realizacji badań opisanych w publikacjach **[P2–P6]**.

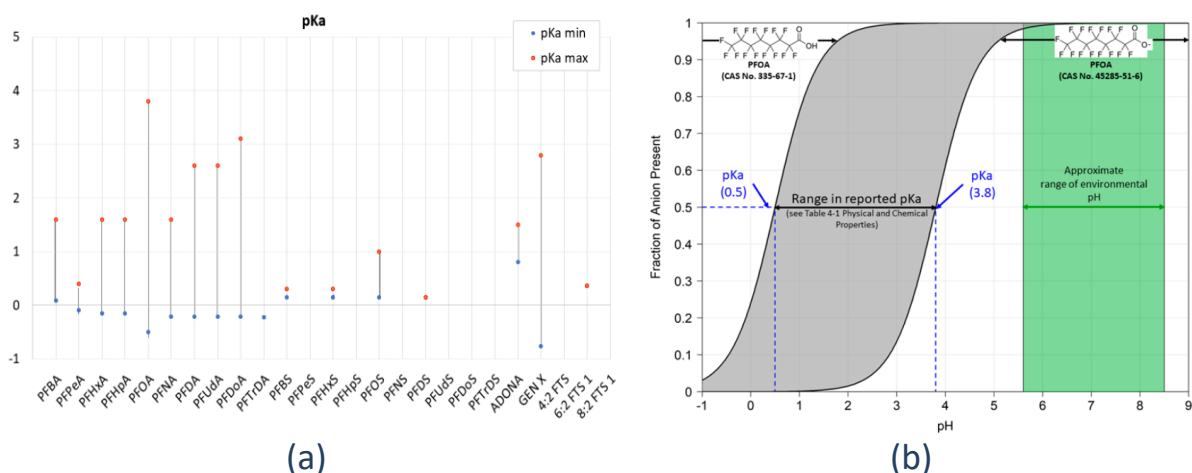
4. Opracowanie nowych metod LC-MS/MS do oznaczania PFAS

4.1 Charakterystyka wybranych PFAS

Zakres pracy doktorskiej obejmował analizę 25 wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych. Wybór większości z nich podyktowany został Dyrektywą 2020/2184 z 2020 roku [28], która w punkcie 3 części B załącznika III wyszczególnia 20 indywidualnych zanieczyszczeń z grupy PFAS. Suma stężeń tych związków od 2026 roku będzie podlegać ocenie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, przy ustalonej wartości granicznej wynoszącej 0,10 µg/l. Wskazane związki obejmują przede wszystkim perfluorowane kwasy karboksylowe (PFCAs, ang. *perfluorocarboxylic acids*) i perfluorowane kwasy sulfonowe (PFSA, ang. *perfluorosulfonic acids*) o długości łańcucha węglowego od 4 do 13 atomów. Dodatkowo do zestawu analizowanych substancji włączono pięć związków polifluoroalkilowych zaliczanych do PFAS nowej generacji. Związki te zostały wprowadzone na rynek jako substytuty stopniowo wycofywanego PFOA i obejmują pochodne eterowe (ADONA, GenX) oraz telomerowe (4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS). Mimo, że związki te miały stanowić bezpieczniejszą alternatywę, już obecnie budzą poważne obawy, zarówno z punktu widzenia ochrony środowiska, jak i zdrowia publicznego [59], co uzasadnia ich włączenie do prowadzonych analiz. W Tab. 1 w pracy [P1] przedstawiono szczegółową charakterystykę wszystkich 25 związków wybranych do badań.

Do kluczowych parametrów wykorzystywanych w ocenie losów PFAS i ich transportu w środowisku należą stała dysocjacji kwasowej (pK_a), współczynnik podziału oktanol–woda ($\log P$) oraz rozpuszczalność w wodzie [P1]. Różnice w wartościach tych parametrów, wynikające przede wszystkim z długości łańcucha węglowego oraz rodzaju grupy funkcyjnej (karboksylowa vs. sulfonowa), mają istotne konsekwencje, zarówno dla ich zachowania w środowisku, jak i dla strategii analitycznych [60].

Wybrane związki PFAS charakteryzują się wartościami pK_a w zakresie od około –0,77 do 3,8 [P1] (Rysunek 2a), co oznacza, że w typowych warunkach środowiskowych (pH wód powierzchniowych i gruntowych w przedziale 6–8) występują niemal wyłącznie w formie zdysocjowanej, jako aniony (Rysunek 2b). W konsekwencji ich transport i retencja w środowisku są w dużej mierze determinowane przez oddziaływania elektrostatyczne i hydrofilowe [60]. Forma jonowa lub obojętna PFAS ma istotne znaczenie przy opracowywaniu metod ekstrakcji z zastosowaniem ekstrakcji do fazy stałej (SPE), ponieważ stopień jonizacji związków zależy od pH próbki i wpływa na charakter ich interakcji z sorbentem. W środowisku kwaśnym PFAS występują w formie częściowo niezdisocjowanej, bardziej hydrofobowej, co sprzyja ich adsorpcji na sorbentach niepolarnych, takich jak C18. Natomiast przy wyższym pH, kiedy dominującą formą są aniony, efektywniejsze staje się ich wiązanie z sorbentami o właściwościach anionowymiennych na skutek oddziaływań elektrostatycznych [P2].



Rysunek 2. a) Zakresy wartości pK_a dla poszczególnych związków z grupy PFAS na podstawie danych literaturowych zebranych w ITRC PFAS Technical and Regulatory Guidance Document [61]; b) Literaturowe wartości pK_a dla PFOA w odniesieniu do pH środowiska [60].

W przypadku PFAS, związki o krótkich łańcuchach perfluoroalkilowych (w szczególności perfluorowane kwasy karboksylowe) zawierające 4 i 5 atomów węgla tj. PFBA oraz PFPeA, charakteryzują się wartościami log P poniżej 3. Wskazuje to na ich stosunkowo hydrofilowy charakter oraz dużą mobilność w środowisku wodnym. Z kolei związki o długich łańcuchach węglowych, takie jak perfluorowane kwasy karboksylowe zawierające 12 i 13 atomów węgla (PFDoDA, PFTTrDA), wykazują wartości log P dochodzące do 8, co świadczy o ich silnie hydrofobowych właściwościach. Związki te wykazują dużą tendencję do sorpcji na cząstkach materii organicznej, osadach dennych [P5], a także cechują się potencjałem do bioakumulacji w organizmach żywych, co przekłada się na ich większe znaczenie toksykologiczne i ekologiczne [19]. Hydrofobowość związków PFAS wpływa również na ich sorpcję na materiałach filtracyjnych [P3, P4].

Krótkołańcuchowe PFAS wykazują zazwyczaj większą rozpuszczalność w wodzie niż ich długołańcuchowe odpowiedniki [P1]. Dla perfluorowanych kwasów karboksylowych rozpuszczalność maleje od ponad 560 000 mg/l dla PFBA do wartości poniżej 1 mg/l dla PFDoDA. Analogiczna tendencja obserwowana jest wśród PFAS sulfonowych, przy czym dla tej grupy brak wielu danych [62]. Wysoka rozpuszczalność w wodzie przekłada się na większą mobilność środowiskową oraz większe ryzyko rozprzestrzeniania się tych substancji w wodach gruntowych i powierzchniowych [18]. Z kolei niska rozpuszczalność PFAS o długich łańcuchach węglowych sprzyja ich akumulacji w osadach [P5] oraz biomasie. Jednocześnie jednak związki te mogą charakteryzować się wyższą zdolnością adsorpcji na złożach filtracyjnych [P3, P4].

Szczegółowa charakterystyka związków będących przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, obejmująca m. in. parametry rozpuszczalności, hydrofobowości stałe dysocjacji kwasowej oraz informacje dotyczące ich zastosowań, została przedstawiona w Tab. 1 pracy przeglądowej [P1].

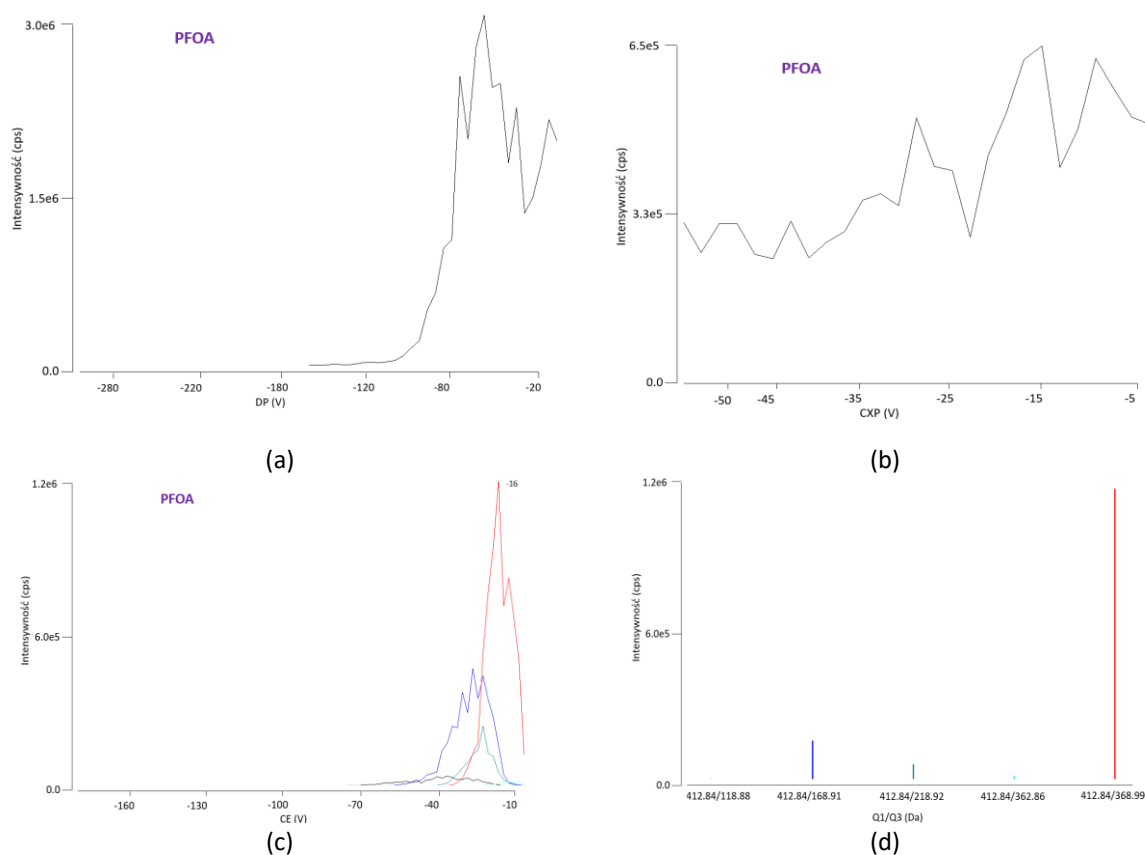
4.2 Dobór parametrów pracy układu LC-MS/MS

W ramach realizowanej pracy doktorskiej przeprowadzono badania nad doбором parametrów pracy spektrometru masowego i warunków rozdzielania chromatograficznego. Celem tych działań było opracowanie czułej metody LC-MS/MS opartej na algorytmie

planowanego monitorowania reakcji następnych (sMRM, ang. scheduled multiple reaction monitoring). Metodę zastosowano do ilościowego i jakościowego oznaczenia 25 wybranych związków z grupy PFAS, wykorzystując 18 wzorców wewnętrznych PFAS znakowanych izotopowo.

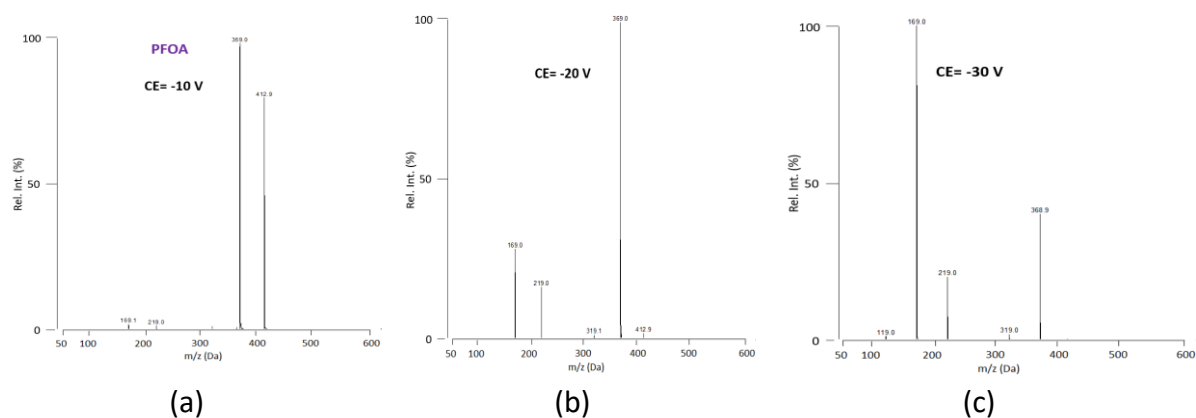
Dobór parametrów charakterystycznych dla danego związku

Stosując jonizację ESI, dobrano parametry pracy spektrometru masowego charakterystyczne dla poszczególnych związków, wykorzystując tryb monitorowania reakcji następnych (MRM), który zwiększa selektywność i czułość metody. Dla każdego z oznaczanych PFAS wybrano dwie pary przejść MRM oraz zoptymalizowano indywidualne parametry: potencjał rozgrupowania klastków (DP), energię zderzeń (CE) i potencjał wyjściowy z komory zderzeń (CXP). Zmiany intensywności sygnału w funkcji napięcia monitorowano w pełnym zakresie badanych parametrów, a wybrane zależności przedstawiono na Rysunku 3.



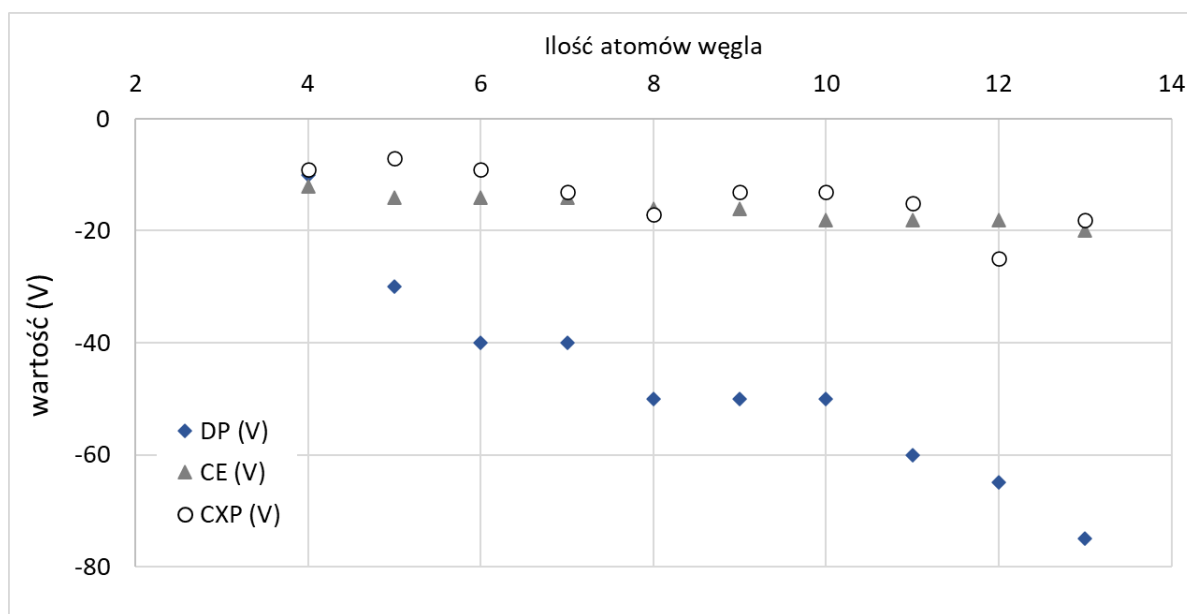
Rysunek 3. Wpływ zmiany parametrów charakterystycznych dla danego związku, na przykładzie PFOA na intensywność sygnału a) potencjał rozgrupowania klastków (DP); b) potencjał na wyjściu z komory zderzeń (CXP); c) energia zderzeń (CE) dla wybranych jonów fragmentacyjnych d).

Większa ilość energii zderzeń dostarczona jonom macierzystym w celu ich przyspieszenia w komorze zderzeń, w której ulegają fragmentacji zderzając się z cząsteczkami gazu, powodowała utworzenie dominujących jonów fragmentacyjnych o niższej masie cząsteczkowej, co przedstawiono na Rysunku 4. Natomiast niższa wartość CE prowadziła do powstania dominujących jonów fragmentacyjnych o wyższym stosunku m/z .



Rysunek 4. Widma skanowania jonów fragmentacyjnych na przykładzie PFOA zarejestrowane przy energiach zderzeń a) -10 V; b) -20 V; c) -30 V.

Dla każdej z trzech badanych grup związków (PFCA, PFSA, PFAS nowej generacji) stwierdzono, że parametry pracy spektrometru masowego (z wyjątkiem potencjału wejściowego do komory zderzeń, którego wartość pozostaje stała w zastosowanym modelu Sciex 4500) wykazują zależność od długości łańcucha alkilowego (Rysunek 5). W przypadku związków zawierających większą liczbę atomów węgla konieczne było zastosowanie wyższych wartości potencjałów DP, EXP i CE, aby umożliwić efektywne generowanie jonów fragmentacyjnych.



Rysunek 5. Zależność wartości parametrów DP, CE i CXP od długości łańcucha perfluoroalkilowego dla grupy kwasów karboksylowych (na podstawie optymalnych wartości oznaczonych przez system Sciex 4500 w trybie Compound Optimization dobranych w celu maksymalizacji sygnału jonowego).

W wyniku przeprowadzonych prac związanych z doбором poszczególnych parametrów spektrometru dla każdej z 25 oznaczanych substancji z grupy PFAS oraz 18 wzorców wewnętrznych PFAS znakowanych izotopowo (sukcesywnie pozyskiwanych w czasie realizacji pracy doktorskiej) i dodatkowo dla kwasu trifluorooctowego (TFA) i perfluoropropanowego (PFPA) użytych w badaniach fotodegradacji [P6], wybrano dwie pary przejść MRM. Najbardziej intensywna została wykorzystana do oznaczeń ilościowych, natomiast druga posłużyła do potwierdzenia tożsamości danego związku. Opisanie powyżej badania pozwoliły dobrać

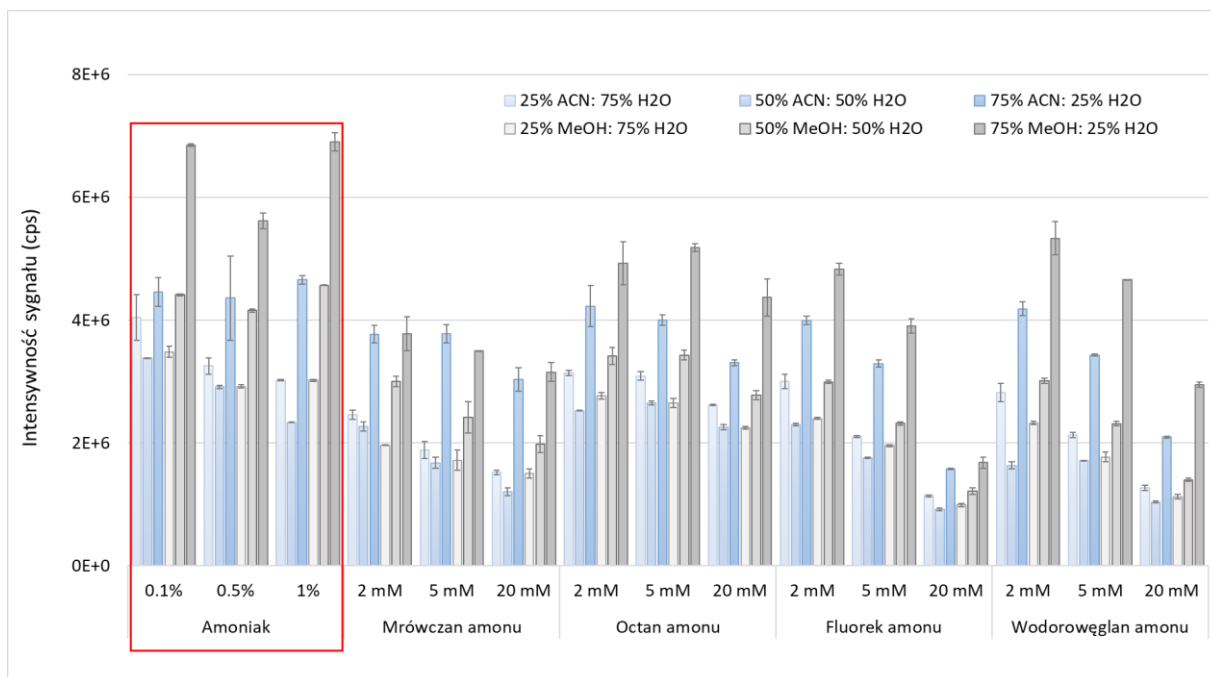
najkorzystniejsze parametry charakterystyczne dla danego związku, które zostały użyte do dalszych prac związanych z opracowywaniem metody, jak i do realizacji późniejszych badań [P2–P6]. Pełna lista parametrów dla wszystkich analitów i ich izotopowych odpowiedników znajduje się w Tab. 1 w pracy [P4].

Szczegółowe parametry pracy spektrometru masowego dla związków natywnych oraz czterech izotopów przedstawiono w Tab. S3 pracy [P2] i Tab. S3 pracy [P4]. W miarę sukcesywnego pozyskiwania kolejnych wzorców, kompletne dane dla wszystkich związków natywnych oraz ich izotopowych analogów zostały zaprezentowane w Tab. 1 w pracy [P5] w pełnej wersji.

Dobór fazy ruchomej

Przed przystąpieniem do optymalizacji parametrów źródła jonów, przeprowadzono dobór rozpuszczalnika próbki, będącego równocześnie składnikiem fazy ruchomej, którego skład warunkuje wysoką efektywność procesu jonizacji. Przeanalizowano wpływ zarówno rodzaju i wzajemnego stosunku rozpuszczalników (acetonitryl, metanol, woda), jak i dodatków modyfikujących (mrówczan amonu, octan amonu, fluorek amonu, wodorowęglan amonu oraz amoniak) w trzech zakresach stężeń (2 mM, 5 mM, 20 mM dla soli oraz 0,1%, 0,5%, 1% dla amoniaku) na intensywność sygnału analizowanych związków. Na podstawie porównania sumarycznej intensywności sygnałów dla 25 związków PFAS wybrano najkorzystniejszy układ rozpuszczalników, który zapewniał najwyższą efektywność jonizacji analitów i zastosowano go jako fazę ruchomą w opracowywanej metodzie LC-MS/MS.

Dla wszystkich trzech grup analizowanych związków PFAS, układ zawierający 75% rozpuszczalnika organicznego i 25% wody sprzyjał efektywnej jonizacji, co zostało zilustrowane na przykładzie grupy PFCA (Rysunek 6). Zastosowanie metanolu jako składnika organicznego skutkowało wyraźnie wyższą intensywnością sygnału w porównaniu z acetonitrylem, a jego wybór znajduje dodatkowe uzasadnienie w kontekście zielonej chemii, ze względu na wysoką biodegradowalność, niską toksyczność środowiskową oraz dobrą kompatybilność z technikami analitycznymi [63]. Największy wzrost intensywności sygnału zaobserwowano po zastosowaniu amoniaku jako dodatku modyfikującego, natomiast wyższe stężenia każdego z użytych dodatków modyfikujących rozpuszczalnik powodowało supresję sygnału.

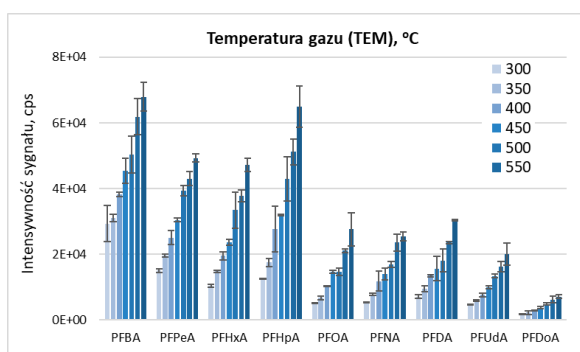


Rysunek 6. Porównanie sumy intensywności sygnałów dla kwasów perfluoroalkilokarboksylowych w poszczególnych eksperymentach podczas doboru fazy ruchomej, $n=3$.

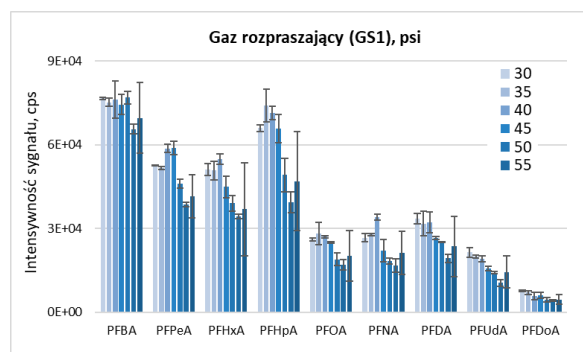
Układ rozpuszczalników składający się z 75% metanolu i 25% wody oraz 0,1% dodatku amoniaku jako modyfikatora fazy ruchomej, najskuteczniej poprawiał efektywność jonizacji wszystkich analitów. Taki układ zastosowano jako eluent w dalszych pracach nad optymalizacją parametrów źródła jonów, a także wykorzystano go jako fazę ruchomą we wszystkich opracowanych metodach analitycznych [P2– P6].

Dobór parametrów źródła jonów

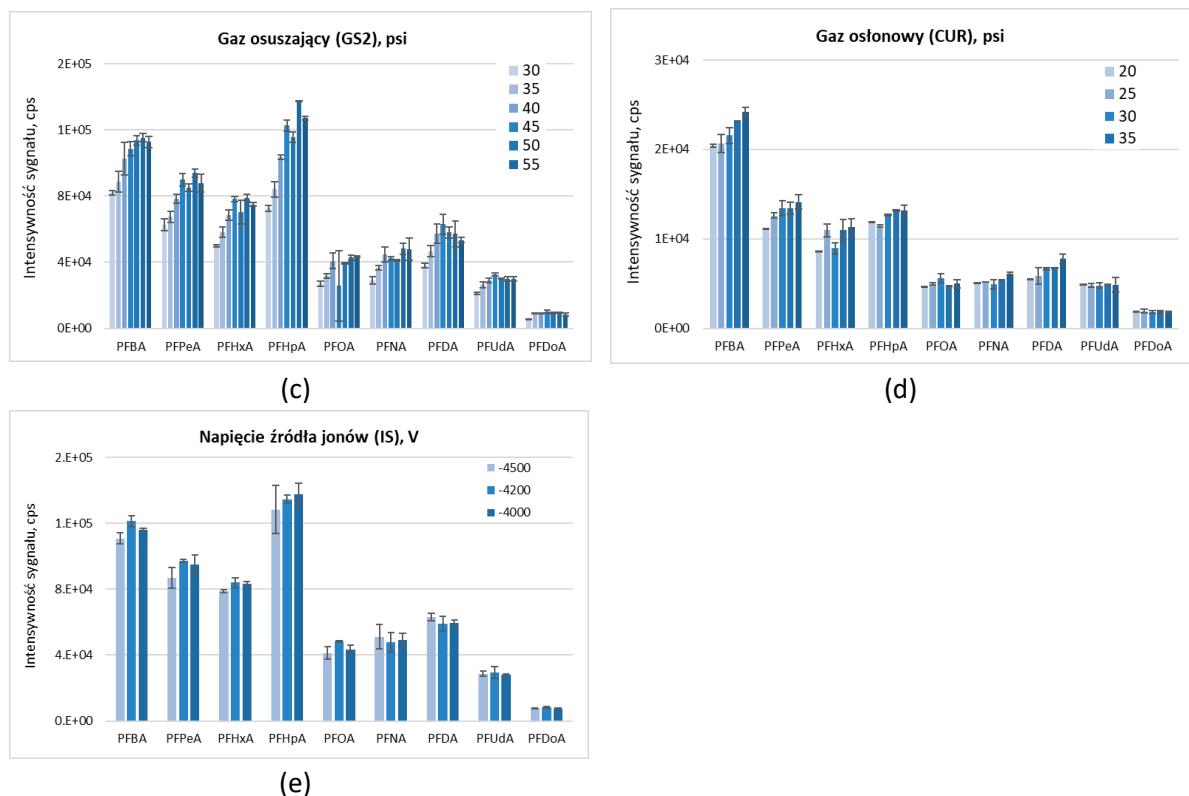
Dobrano parametry źródła jonów, zależne od rodzaju rozpuszczalnika oraz natężenia przepływu fazy ruchomej. Testowanymi parametrami źródła jonów były temperatura gazu (TEM), ciśnienie gazu rozpraszającego (GS1), osuszającego (GS2) i osłonowego (CUR) oraz napięcie źródła jonów (IS). Sprawdzano intensywność sygnału dla związków podczas skokowych zmian w pełnym zakresie temperatur, ciśnień i napięcia odpowiednio dla danego parametru i na tej podstawie wybrano wartości optymalne. Na Rysunku 7 przedstawiono zależności wymienionych parametrów dla wybranych PFAS z grupy kwasów perfluoroalkilokarboksylowych.



(a)



(b)



Rysunek 7. Wpływ parametrów źródła jonów na intensywność sygnału kwasów perfluoroalkilokarboksylowych a) temperatura gazu (TEM), b) ciśnienie gazu rozpraszającego (GS1), c) ciśnienie gazu osuszającego (GS2), d) ciśnienie gazu osłonowego (CUR), e) napięcie źródła jonów (IS), $n=3$.

W wyniku przeprowadzonych prac dobrano optymalne parametry źródła jonów (Tabela 1), które wykorzystano do realizacji dalszych badań [P2–P6].

Tabela 1. Parametry źródła jonów zastosowane do oznaczania wybranych związków.

Gaz osłonowy (CUR), psi	20
Temperatura (TEM), °C	600
Gaz rozpraszający (GS1), psi	40
Gaz osuszający (GS2), psi	55
Napięcie źródła jonów (IS), V	-4200

Dobór kolumny chromatograficznej

W dalszej części badań podjęto prace nad doбором warunków rozdzielania chromatograficznego. Porównano 3 kolumny literaturowo polecane do analizy PFAS. Na podstawie porównania współczynnika retencji (k'), rozdzielczości pików (R_s), sprawności kolumny (N), kształtu pików (As) oraz sumy powierzchni pod pikami, wytypowano najlepszą kolumnę. Sumaryczne zestawienie poszczególnych parametrów badanych kolumn przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Zestawienie poszczególnych parametrów analizowanych kolumn.

	Kinetex XB C18	Luna Omega PS C18	Gemini C18
Wymiary kolumny, mm	100×4,6	100×3	100×3
Uziarnienie, µm	3,5	3	3
Wielkość porów, Å	100	100	110
Stabilność pH	1,5 – 8,5	1,5 – 8,5	1 – 12
Faza stacjonarna	C18	C18	C18
Modyfikacja fazy	TMS + izobutyl	TMS	TMS
As	1,3	1,3	1,1
k'	1,9	6,2	8,6
Rs	1,2	1,3	1,3
N	11184	10941	14899
Powierzchnia pod pikiem	8,0E+07	9,2E+07	9,9E+07

Na podstawie analizy parametrów chromatograficznych do dalszych badań wybrano kolumnę Gemini C18 z wypełnieniem oktadecylovym modyfikowanym trimetylosilanem (TMS), opartą na hybrydowych cząstkach zawierających wiązania organiczne w strukturze krzemionki, co zapewnia zwiększoną odporność chemiczną i stabilność w szerokim zakresie pH (pH=1–12). Kolumna ta zapewniła zadowalające rozdzielanie 25 związków PFAS, najwyższą symetrię pików, największą liczbę pól teoretycznych oraz najwyższą sumę pola powierzchni pod pikami [P2–P5]. W celu monitorowania kinetyki procesów fotodegradacyjnych GenX, PFOA oraz jego produktów degradacji zastosowano kolumnę Kinetex XB-C18, charakteryzującą się niskim współczynnikiem retencji, co umożliwiło szybką analizę dużej liczby próbek pobieranych w krótkich odstępach czasowych, podczas licznych eksperymentów ukierunkowanych na optymalizację warunków procesu [P6]. Kolumnę tę wykorzystano również na potrzeby analityki ścieków.

Dobór temperatury kolumny

Badanie wpływu temperatury kolumny (20–40°C, co 5°C) na retencję związków PFAS i rozdzielczość pików wykazało, że wyższe temperatury skracają czasy retencji, jednak pogarszają rozdzielczość w obszarach z dużą liczbą związków. Temperatura 20°C była niewystarczająca do wyeluowania najbardziej hydrofobowych analitów. Optymalną wartość stanowiła temperatura 25°C, którą zastosowano w dalszych badaniach [P2–P6].

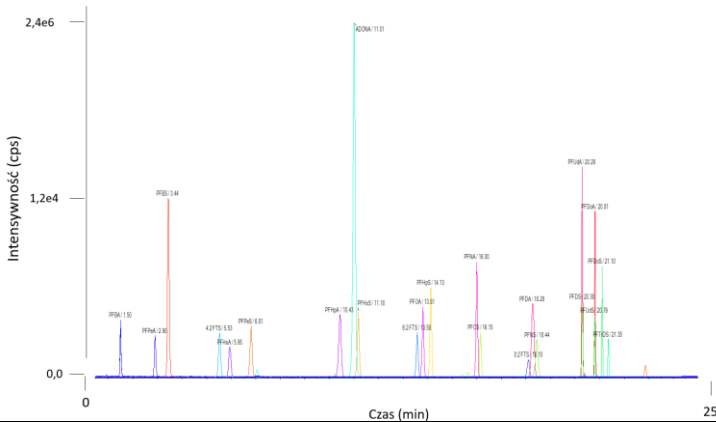
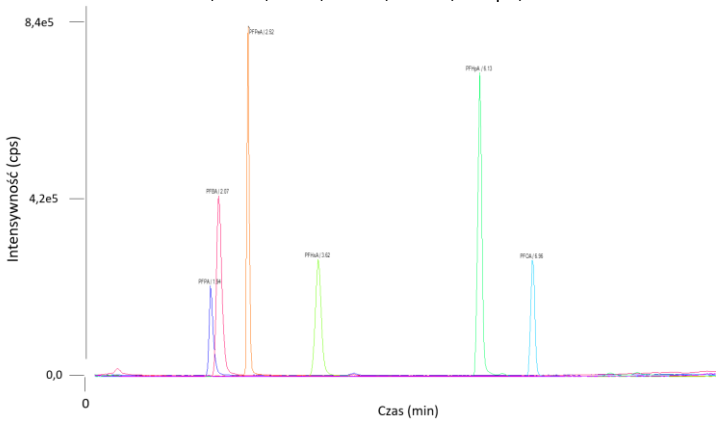
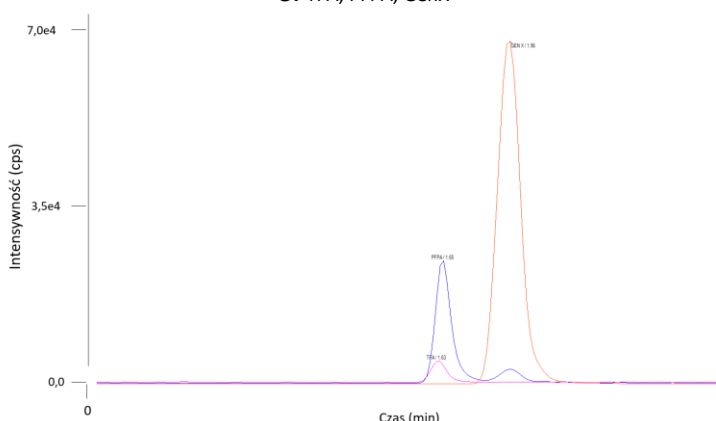
Dobór programu elucji

Do badań zastosowano układ eluentów wybrany na etapie optymalizacji fazy ruchomej 0,1% roztwór amoniaku w wodzie (eluent A) oraz 0,1% roztwór amoniaku w metanolu (eluent B). Wprowadzono elucję gradientową, umożliwiającą skuteczne rozdzielanie związków w możliwie najkrótszym czasie, bez pogorszenia jakości pików chromatograficznych. Sprawdzono około 20 różnych programów gradientowych, spośród których wybrano taki, który zapewnił optymalny stopień rozdzielania analitów przy zachowaniu wysokiej intensywności sygnałów.

W opracowanej metodzie LC-MS/MS, pomimo możliwości stosowania mniejszych objętości nastrzyku, celowo zastosowano objętość 10 µl, aby ograniczyć wpływ resztek

analitów w ścieżce dozowania próbki na powierzchnię pików związków współeluuujących. W Tabeli 3 przedstawiono opracowane warunki chromatograficzne oraz chromatogramy otrzymane w dobranych warunkach, obrazujące rozdzielanie chromatograficzne 25 analizowanych związków z użyciem opracowanej metody, która została zastosowana do oznaczeń pozostałości PFAS w próbkach wód rzecznych i poddawanych filtracji [P2–P4] oraz w osadach rzecznych [P5]. Dodatkowo przedstawiono warunki użyte podczas oznaczania produktów degradacji GenX, który jest przedstawicielem PFAS nowej generacji oraz związku PFOA [P6].

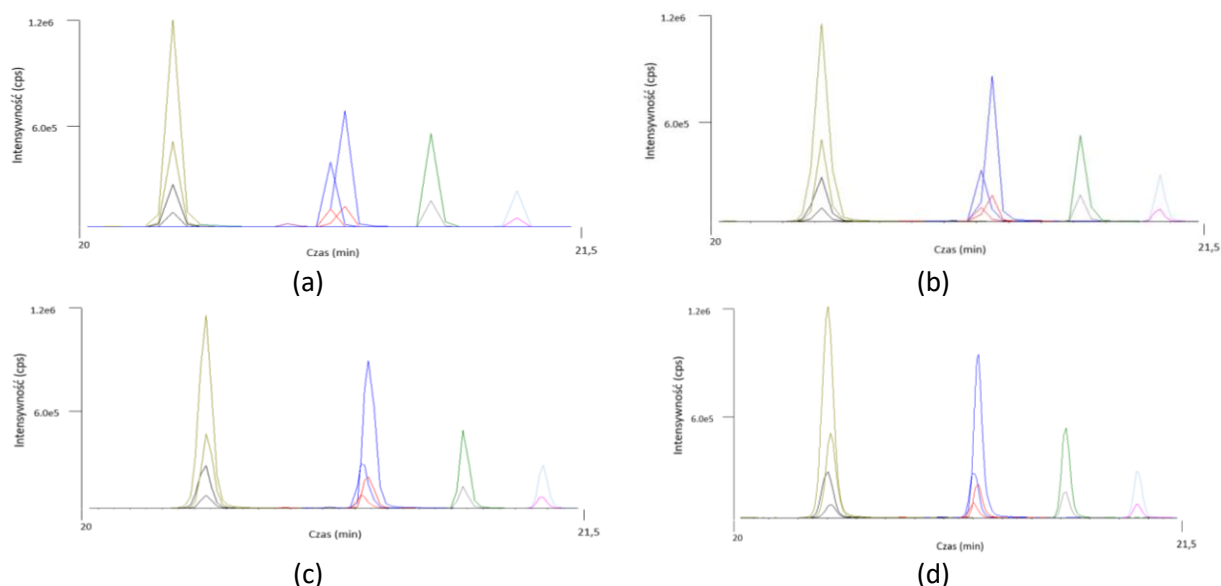
Tabela 3. Parametry chromatograficzne oraz chromatogramy XIC otrzymane w trakcie rozdzielania wzorców PFAS z użyciem opracowanych metod LC-MS/MS w trybie jonizacji ujemnej (ESI-).

Warunki chromatograficzne	Ilość analitów/Chromatogram	Publ.
kolumna: Gemini C18 (100×3 mm; 5 mm) kolumna opóźniająca: Luna C18, 5 (30×3 mm; 5 μm) temperatura kolumny: 25°C prędkość przepływu: 0,5 ml/min objętość dozowania: 10 μl czas analizy: 25 min Czas, 0,1% amoniak 0,1% amoniak min w wodzie, % w metanolu, % 0,0 60 40 9,0 50 50 15,0 35 65 18,0 35 65 20,0 15 85 23,0 15 85 23,1 60 40 25,0 60 40	25: PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTrDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoDS, PFTrDS, ADONA, GenX, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS 	[P2–P5]
kolumna: Kinetex XB C18 (100×4,6 mm; 3,5 μm) kolumna opóźniająca: Luna C18, (30×3 mm; 5 μm) temperatura kolumny: 25°C prędkość przepływu: 0,4 ml/min objętość dozowania: 10 μl czas analizy: 10 min Czas, 0,1% amoniak 0,1% amoniak min w wodzie, % w metanolu, % 0,0 60 40 2,0 60 40 7,0 10 90 8,0 10 90 8,1 60 40 10,0 60 40	7: TFA, PFPA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA 	[P6]
kolumna: Kinetex XB C18 (100×4,6 mm; 3,5 μm) kolumna opóźniająca: Luna C18, (30×3 mm; 5 μm) temperatura kolumny: 25°C prędkość przepływu: 0,5 ml/min objętość dozowania: 10 μl czas analizy: 4 min Czas, 0,1% amoniak w 0,1% amoniak min wodzie, % w metanolu, % 0,0 40 60 4,0 40 60	3: TFA, PFPA, GenX 	[P6]

Dobór docelowych czasów skanowania w trybie sMRM

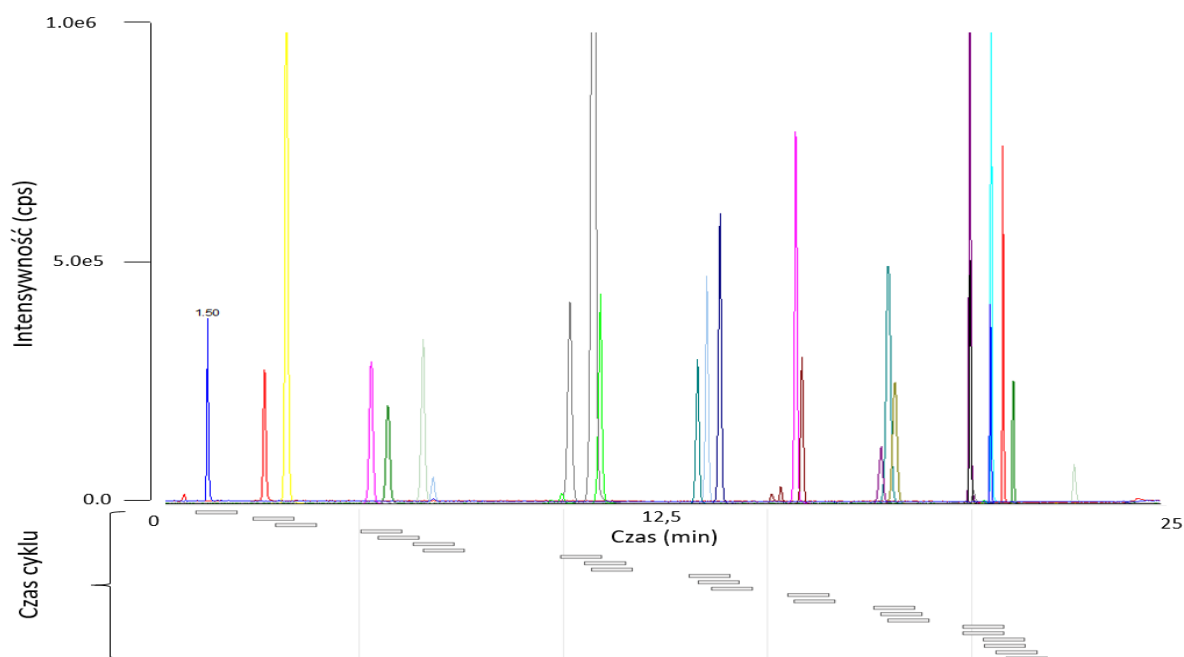
Zbadano również wpływ wartości czasu monitorowania pojedynczego przejścia (DT, ang. *dwell time*) na intensywność sygnału oznaczanych związków. Dla każdego z 43 związków (25 natywnych PFAS oraz 18 izotopowo znakowanych odpowiedników) monitorowane były dwa charakterystyczne przejścia, w sumie 86 przejść MRM w jednym cyklu. Czas jednego cyklu zależy od tego, jak długo są zbierane informacje dla monitorowania pojedynczych przejść. Dla otrzymania optymalnego kształtu pików zalecane jest uzyskanie 12 punktów pomiarowych. Dla otrzymanego rozdzielania chromatograficznego, szerokość największego pików wynosiła ok. 18 s (0,3 min), więc dla 12 punktów pomiarowych, jeden cykl trwałby 1,5 s. Zatem przy monitorowaniu 100 przejść na monitorowanie jednego przejścia przypada 15 ms, podczas gdy w przypadku analizy ilościowej minimalna wartość DT nie powinna być niższa niż 25 ms. Tak niska wartość DT powoduje, iż sygnały są mniej intensywne, w związku z tym pogorszeniu ulega również granica wykrywalności opracowywanej metody.

W celu rozwiązania tego problemu zastosowano tryb zaplanowanego monitorowania reakcji następczych (sMRM), w którym definiowane są okna oczekiwanego czasu retencji monitorowanych związków. Podejście to pozwoliło zwiększyć czas monitorowania pojedynczego przejścia i dobrać czas cyklu metody, zachowując optymalną liczbę punktów danych (min. 10–12) dla każdego pików chromatograficznego. Dzięki temu algorytmowi możliwe było monitorowanie większej ilości przejść MRM podczas jednej analizy, zachowując przy tym powtarzalność i odtwarzalność metody analitycznej, bez konieczności stosowania krótszych czasów monitorowania pojedynczego przejścia lub dłuższych czasów cyklu. Takie planowanie MRM zmniejszyło liczbę równocześnie monitorowanych MRM w miejscach, gdzie eluowała mniejsza liczba związków, natomiast zwiększyło liczbę monitorowanych MRM w miejscach, gdzie występowało zagęszczenie par MRM. W sMRM czas monitorowania pojedynczego przejścia dobierany jest automatycznie, uwzględniając zadaną długość cyklu oraz ilość monitorowanych par MRM. Na Rysunku 8 porównano kształty pików wykreślonych podczas analizy 50 par MRM z zastosowaniem tradycyjnego trybu MRM (DT 50 ms) z kształtami pików otrzymanymi podczas analizy sMRM, stosując różne docelowe czasy skanowania (TST, ang. *target scan time*): 2,64 s, 1 s oraz 0,5 s. Dla lepszego zobrazowania porównania wybrano obszar od 20,0 do 21,5 min, w którym występowało największe zagęszczenie i jedyne nałożenie monitorowanych par MRM.



Rysunek 8. Porównanie kształtu wybranych pików otrzymanych podczas analizy z zastosowaniem a) MRM, DT 50 ms, suma pól powierzchni: $7,9E+07$ oraz b) sMRM, TST: 2,64 s; suma pól powierzchni: $7,7E+07$; c) sMRM, TST: 1 s; suma pól powierzchni: $7,8E+07$; d) sMRM, TST: 0,5 s; suma pól powierzchni: $8,3E+07$.

Piki otrzymane w trybie MRM stosując DT 50 ms wykreślone były jedynie z 5 punktów, przez co ich kształty nie były zadowalające (Rysunek 8a). Stosując algorytm sMRM zauważono, że zmniejszenie TST wpłynęło na poprawę kształtu analizowanych pików, a zastosowanie docelowego czasu skanowania 0,5 s (Rysunek 8d) pozwoliło na otrzymanie lepszego kształtu pików, a przez to jakościowo lepszych chromatogramów MRM. Dodatkowo, suma pól powierzchni pod tak obrysowanymi pikami była największa spośród przeprowadzonych eksperymentów, co wpływa na poprawę czułości opracowanej metody. Na Rysunku 9. przedstawiono zastosowane w algorytmie sMRM okna czasowe przypisane czasom retencji poszczególnych związków.



Rysunek 9. Chromatogram XIC (powiększenie) otrzymany dla mieszaniny 25 wzorców PFAS z naniesionymi oknami czasowymi algorytmu sMRM.

Oznaczania pozostałości wybranych PFAS w próbkach środowiskowych przeprowadzono z użyciem opracowanej metody LC-MS/MS stosując algorytm sMRM [P2–P5].

4.3 Dobór parametrów ekstrakcji PFAS z różnych rodzajów matryc

Wydzielanie PFAS z ciekłych próbek środowiskowych

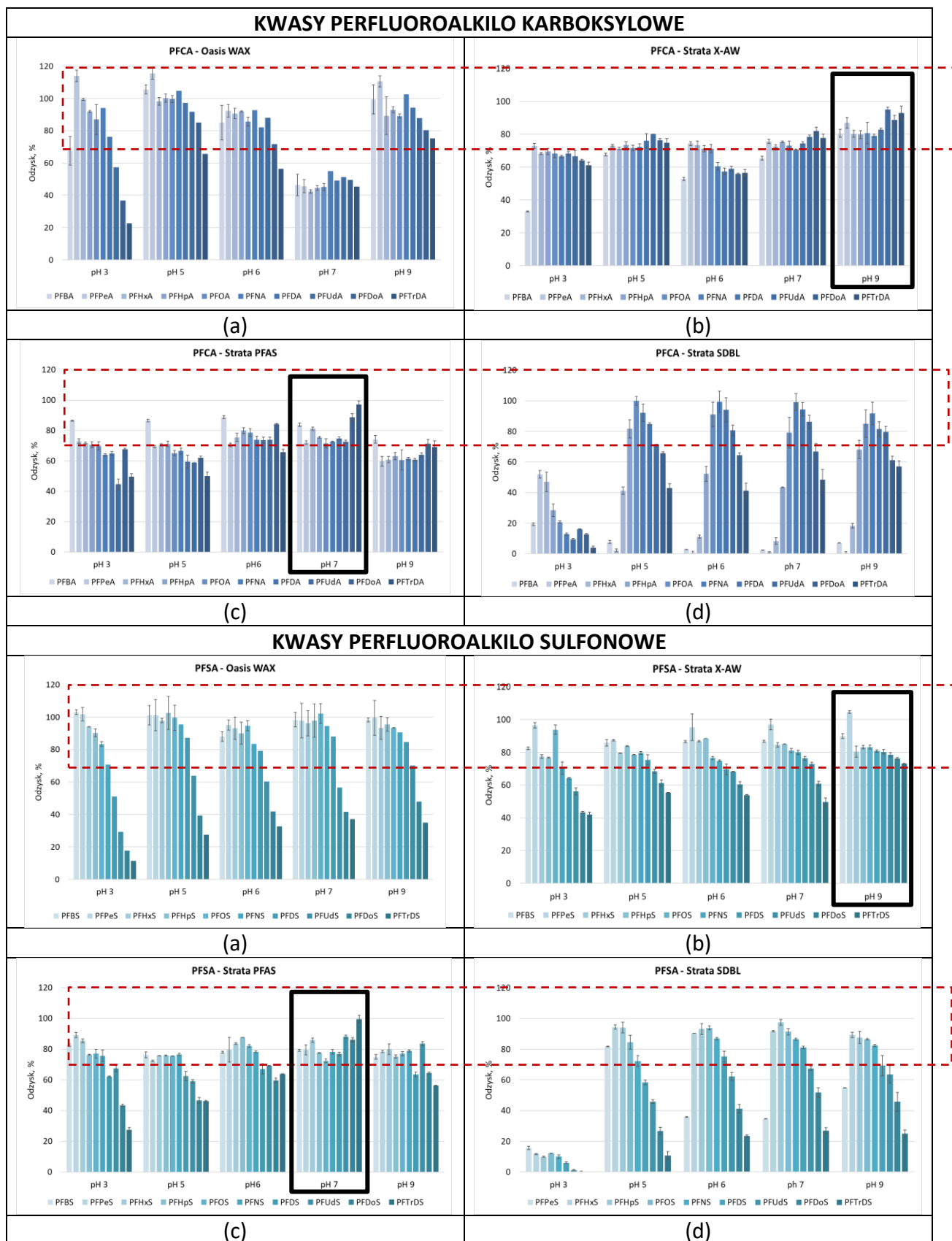
Na podstawie przeglądu literatury [P1] do wydzielania PFAS z próbek wód powierzchniowych i ścieków zastosowano technikę SPE. Zbadano skuteczność słabych sorbentów anionowymiennych (Oasis WAX, Strata-X-AW, Strata PFAS) oraz niepolarnego sorbentu polimerowego (Strata SDBL) do izolacji 25 wybranych zanieczyszczeń fluoroorganicznych. Dobór warunków przeprowadzono metodą jednoczynnikową. Dobrano rodzaj i objętość rozpuszczalników stosowanych na poszczególnych etapach ekstrakcji wg schematu przedstawionego w Tabeli 4.

Tabela 4. Schemat testowanych procedur ekstrakcyjnych dla wybranych sorbentów anionowych i niepolarnych (ceny złotych z 2021 r. op. 30 szt.).

RODZAJ SORBENTU	SORBENTY JONOWYMIENNE SŁABE WYMIENIACZE ANIONOWE			SORBENTY NIEPOLARNE POLIMEROWE
TYP SORBENTU	Oasis WAX (6 ml, 150 mg, 30 mm); Waters; 801 PLN	Strata-X-AW (6 ml, 200 mg, 33 mm); Phenomenex, 740 PLN	Strata PFAS (WAX/GCB) (6 ml, 200 mg, 50 mg); Phenomenex 1150 PLN	Strata SDBL (6 ml, 200 mg); Phenomenex; 550 PLN
KONDYCJONOWANIE	2×5 ml 0,1% NH ₄ OH w MeOH 2×5 ml MeOH 2×5 ml bufor fosforanowy (pH=7)			2×5 ml MeOH 2×5 ml H ₂ O
DOZOWANIE PRÓBKI	250 ml + 0,25 ml wzorca 40 mg/l			250 ml + 0,25 ml wzorca 40 mg/l
MYCIE	2×5 ml 1 g/l octan amonu w H ₂ O 1 ml MeOH			2×5 ml H ₂ O
SUSZENIE	30 min			30 min
WYMYWANIE	2×5 ml 0,5% NH ₄ OH w MeOH			2×4 ml MeOH
ODPAROWANIE	prawie do sucha, N ₂			prawie do sucha, N ₂
ROZPUSTCZENIE	1 ml 0,1% amoniak w MeOH: 0,1% amoniak w H ₂ O (4:6, v/v)			1 ml 0,1% amoniak w MeOH: 0,1% amoniak w H ₂ O (4:6, v/v)

Dla wytypowanych sorbentów oceniono wpływ pH w zakresie 3–9 na efektywność izolacji PFAS, wyrażoną jako odzysk. Wyniki przedstawiono na Rysunku 10. Wybrane analizy oznaczano z wykorzystaniem ESI-LC-MS/MS w trybie sMRM i stosując dobrane wcześniej optymalne parametry instrumentalne.

Podczas ekstrakcji związków z grupy PFCA najwyższe odzyski dla wszystkich 10 kwasów perfluoroalkilowych, otrzymano przy użyciu kolumnienek Oasis WAX i Strata X-AW dla próbek wód o pH=9, a także używając Strata PFAS przy pH=7. W przypadku Oasis WAX dużą wydajność ekstrakcji otrzymano również przy pH=5 oraz 6, jednakże odzysk PFTrDA przy tym pH nie mieścił się w granicach akceptacji (70–120%). Zadawałające odzyski sulfonowanych związków z grupy PFSA odnotowano używając kolumnienki Strata X-AW oraz próbki wód o pH=9 oraz Strata PFAS o pH=7. Wszystkie typy badanych sorbentów (z wyjątkiem SDBL) były skuteczne dla ekstrakcji PFAS nowej generacji, a zmiana pH nie miała istotnego wpływu na ich odzysk.



Rysunek 10. Wydajność ekstrakcji wybranych perfluorowanych kwasów karboksylowych i sulfonowych z modelowych próbek wody o różnych wartościach pH przy zastosowaniu czterech typów złóż: (a) Oasis WAX, (b) Strata X-AW, (c) Strata PFAS, (d) Strata SDBL.

Odnotowano, że wzrost pH poprawia efektywność ekstrakcji karboksylowych i sulfonowych analogów perfluoroalkilowych, stosując sorbenty Strata X-AW. Dla próbek wód

w badanym zakresie pH poddawanych ekstrakcji z użyciem Oasis WAX i Strata X-AW, widoczny jest spadek odzysku wraz ze wzrostem hydrofobowości analogów (z wyjątkiem wód o pH=7 i zastosowania sorbentu Oasis WAX). W przypadku kolumnienek SDBL odzyski jedynie 2–5 rozpatrywanych związków z każdej grupy był w akceptowalnym zakresie, co eliminuje wybór tego sorbentu do ekstrakcji szerokiego spektrum analogów PFAS.

Wytypowano dwa alternatywne rozwiązania umożliwiające efektywną izolację PFAS z matryc ciekłych: Strata PFAS (sorbent dwuwarstwowy łączący WAX i węgiel aktywny) przy pH=7 (średni odzysk dla modelowych próbek wody: 72–97%) [P2–P4] oraz Strata X-AW przy pH=9 lub pH=7 (średni odzysk dla modelowych próbek wody: 73–104%). W przypadku ścieków analiza przy pH=9 jest niewskazana ze względu na strącanie się soli, najczęściej węglanowych, co prowadzi do zmiany charakterystyki próbki i może negatywnie wpływać na skuteczność ekstrakcji [P6]. Do analizy rzeczywistych próbek ciekłych zastosowano procedurę przedstawioną w Tabeli 7.

Wydzielanie PFAS ze stałych próbek środowiskowych

W celu wydzielenia związków PFAS z próbek stałych, takich jak **osady i gleby**, zastosowano procedurę QuEChERS, którą następnie modyfikowano. Choć technika ta została pierwotnie opracowana do oznaczania pestycydów w produktach spożywczych [64], w nielicznych doniesieniach literaturowych wykorzystywano ją również do izolacji PFAS z próbek środowiskowych o stałej konsystencji, takich jak osady denne oraz gleby [65] [P5].

Zbadano wpływ pH roztworu stosowanego w ekstrakcji QuEChERS, rodzaju i ilości soli wspomagających ekstrakcję (octan sodu, cytrynian disodowy i trisodowy, chlorek sodu), zasadności zastosowania etapu wymrażania ekstraktu, ilości soli osuszającej (siarczan magnezu) oraz rodzaju i ilości dodatkowych sorbentów oczyszczających (MgSO_4 , dyspersyjny sorbent aminowy PSA (ang. *primary-secondary amine*), C18, grafityzowany węgiel nieporowaty Envi-Carb), na efektywność ekstrakcji – zgodnie ze schematem przedstawionym w Tabeli 5. Dodatkowo w ramach przeprowadzonych badań porównano wydajność ekstrakcji metodą QuEChERS dla dwóch typów matryc stałych: piasku o niskiej zawartości węgla organicznego ($C_{\text{ORG}} < 0,1\%$) oraz osadu o wysokiej zawartości substancji organicznej ($C_{\text{ORG}} = 3,9\%$). Dobór wszystkich parametrów przeprowadzono metodą jednoczynnikową.

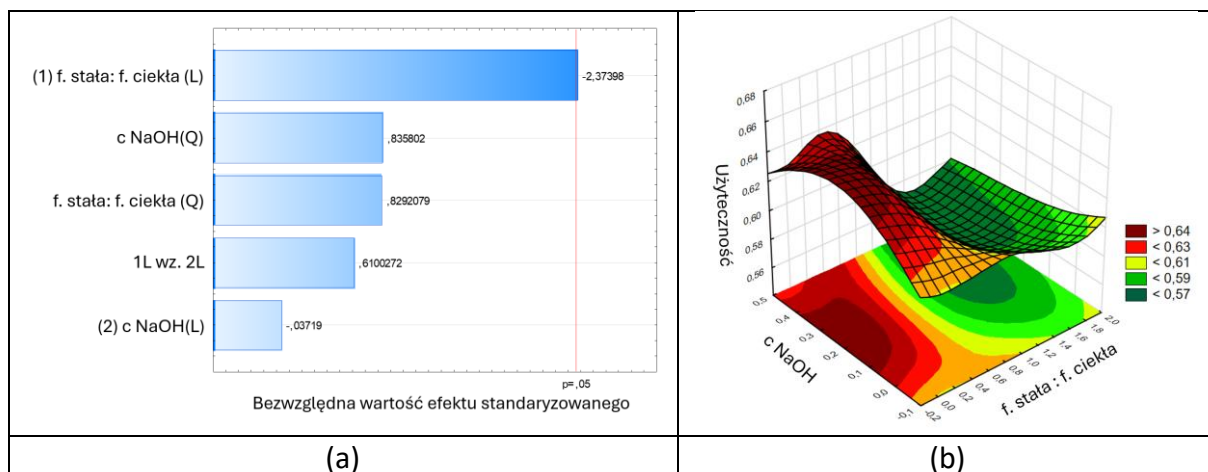
Tabela 5. Parametry modyfikowane w zastosowanej procedurze ekstrakcyjnej typu QuEChERS dla 25 PFAS. Parametry możliwe do modyfikacji w obrębie danego kroku procedury zostały wyróżnione kursywą.

KROK	OPIS
1	2 g suchego osadu + 10 ml wody +10 ml zakwaszonego ACN (1% kwas octowy) +10 ml ACN w środowisku zasadowym (0,5% amoniak) Mieszanie 3 min Wirowanie 2500 rpm
2	Sole ekstrakcyjne: +1,5 g octan sodu i 4 g $MgSO_4$ +1,5 g octan sodu i 2 g $MgSO_4$ +2 g $MgSO_4$ +3 g octan sodu i 2 g $MgSO_4$ +0,5 g cytrynian disodowy półtorawodny + 1 g cytrynianu trisodowego dwuwodnego + 1 g NaCl + 4 g $MgSO_4$ Mieszanie 5 min, 2500 rpm Wirowanie 5 min, 9000 rpm
3	Wymrażanie 60 min w -20 °C Brak wymrażania
4	Sole oczyszczające: PSA C18: 900 mg $MgSO_4$ + 150 mg PSA + 150 mg C18 PSA: 900 mg $MgSO_4$ + 150 mg PSA ENVI-Carb 1: 900 mg $MgSO_4$ + 150mg PSA + 15 mg ENVI-Carb ENVI-Carb 2: 900 mg $MgSO_4$ + 150mg PSA + 45 mg ENVI-Carb Mieszanie 1 min, 2500 rpm Wirowanie 10 min, 9000 rpm
5	Przeniesienie supernatantu z nad soli
6	Odparowanie prawie do sucha
7	Rozpuszczenie w 1 ml 0,1% amoniaku w MeOH: 0,1% amoniaku w H ₂ O (4:6, v/v)
8	Ultradźwięki 5 min
9	Wirowanie 5 min, 9000 rpm

Na podstawie przeprowadzonych prac badawczych nad doбором parametrów wpływających na skuteczność ekstrakcji typu QuEChERS ustalono, że zmiana odczynu medium ekstrakcyjnego na zasadowe, spowodowała zwiększenie wydajności ekstrakcji, szczególnie dla długołańcuchowych (>6 atomów węgla w cząsteczce) perfluorowanych kwasów karboksylowych i sulfonowych. Aby zwiększyć dostępność PFAS z frakcji związanej z komponentami biologicznymi próbek (m.in. resztkami mikroorganizmów, białkami oraz lipidami), procedurę ekstrakcji uzupełniono o wstępny etap krótkiego trawienia alkalicznego stosując 300 mM roztwór NH_4OH w acetonitrylu, który dodawano przed właściwym etapem ekstrakcji QuEChERS. Zapewniło to lepszą skuteczność izolacji analitów oraz zwiększenie odzysków. Przeprowadzone badania wykazały, że nie ma potrzeby stosowania etapu wymrażania ekstraktu, co upraszcza procedurę i skraca czas procedury przygotowania próbki. Zastosowanie 1,5 g octanu sodu jako soli wspomagającej ekstrakcję znacząco zwiększyło jej wydajność, natomiast dodatek 2 g siarczanu magnezu jako soli osuszającej korzystnie wpłynął na efektywność procesu, zapewniając skuteczne usunięcie wody z fazy organicznej. Ponadto, włączenie 150 mg sorbentu C18 do etapu oczyszczania poprawiło odzyski wydzielanych związków poprzez eliminację niepolarnych zanieczyszczeń. Na podstawie porównania średnich odzysków poddanych analizie ANOVA z zastosowaniem testu post-hoc HSD Tukey'a stwierdzono, że zawartość węgla organicznego w matrycy stałej nie odgrywa istotnej statystycznie roli w sorpcji PFAS. Mimo ogólnie zadowalających wyników dla większości

analitów, co przedstawiono na Rys. S3 w publikacji [P5], zastosowana procedura ekstrakcyjna nie zapewniła zadowalającej skuteczności (odzysk<70%) w przypadku 4 hydrofobowych związków o długości łańcucha powyżej 10 atomów węgla (PFTrA oraz PFDS, PFDoS, PFTrS). W literaturze podkreśla się wzrost sorpcji PFAS do gleb wraz ze wzrostem ilości fluorowanych węgli [66]. Dodatkowo nieliczne publikacje wykorzystujące procedury QuEChERS do izolacji PFAS z osadów, nie przedstawiają wyników dla związków powyżej 10 atomów węgla w łańcuchu [65], co może wskazywać na ograniczenia tej techniki w odniesieniu do najbardziej hydrofobowych przedstawicieli tej grupy. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga jednak przeprowadzenia dodatkowych badań. Uwzględniając powyższe obserwacje, do dalszych badań zastosowano zmodyfikowaną procedurę ekstrakcji QuEChERS [P5], przedstawioną w Tabeli 7.

Do wydzielania związków PFAS z **materiału roślinnego** zastosowano ekstrakcję typu ciało stałe–ciecz, poprzedzoną etapem trawienia alkalicznego. W procesie doboru warunków trawienia za kluczowe uznano dwa parametry: stężenie wodorotlenku sodu oraz stosunek fazy stałej do ciekłej S/L. Na podstawie przeglądu literatury [P1] przyjęto zakres stężeń NaOH od 80 do 400 mM oraz stosunek fazy stałej do ciekłej w zakresie 0,3–1,5, a jako rozpuszczalnik wybrano metanol. W celu określenia wpływu wybranych parametrów trawienia alkalicznego na efektywność ekstrakcji PFAS z morwy białej, wykorzystano chemometryczne podejście oparte na planowaniu eksperymentów (DoE, ang. *Design of Experiments*), które umożliwiło systematyczne projektowanie i analizę przebiegu doświadczeń przy jednoczesnym ograniczeniu liczby prób do 13 układów, zgodnie z dwupoziomowym centralnym planem kompozycyjnym (CCD, ang. *Central Composite Design*). Analiza statystyczna wyników, oparta na wykresach Pareto efektów standaryzowanych (Rysunek 11a) wykazała, że kluczowym czynnikiem wpływającym na odzysk PFAS był liniowy efekt stosunku fazy stałej do ciekłej. Dotyczyło to zwłaszcza perfluorowanych kwasów sulfonowych, eterów i telomerów, co wskazuje na ich silną sorpcję do matrycy biologicznej. W przypadku perfluorowanych kwasów karboksylowych wpływ badanych parametrów był słabszy i często nieistotny statystycznie. Analiza powierzchni odpowiedzi potwierdziła dominujący wpływ S/L – najwyższe odzyski otrzymano przy najniższych wartościach tego parametru. Zastosowanie funkcji użyteczności potwierdziło, że najbardziej korzystne warunki ekstrakcji PFAS z tkanek roślinnych to niski S/L = 0,39 oraz stężenie NaOH 0,38 M. Wartości użyteczności wyraźnie malały przy wysokim S/L, co wskazuje na zwiększoną sorpcję PFAS do matrycy biologicznej w przypadku zbyt dużej ilości próbki względem rozpuszczalnika (Rysunek 11b).



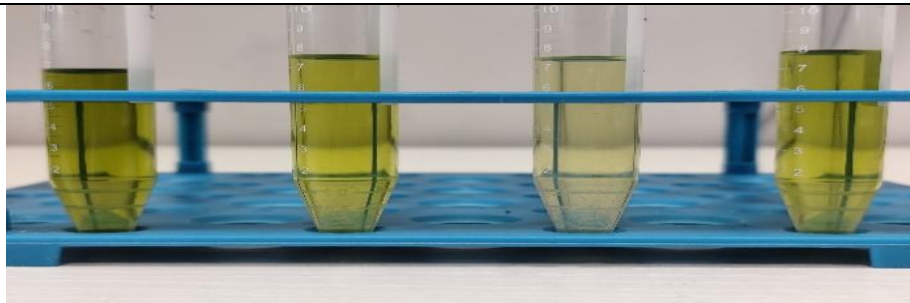
Rysunek 11. a) Przykładowy wykres Pareto efektów standaryzowanych dla długołańcuchowych PFSA; b) powierzchnia odpowiedzi funkcji użyteczności w zależności od stosunku fazy stałej do cieplej i stężenia NaOH.

Trawienie alkaliczne zwiększa dostępność PFAS poprzez rozkład matrycy biologicznej, generuje jednocześnie znaczne ilości zanieczyszczeń matrycowych, co wymaga zastosowania dodatkowego etapu oczyszczania ekstraktu przed analizą instrumentalną. Po etapie trawienia oczyszczano ekstrakt przy użyciu różnych zestawów sorbentów zestawionych w Tabeli 6.

Tabela 6. Charakterystyka sorbentów do oczyszczania ekstraktów roślinnych otrzymanych z użyciem ADE-SLE.

Parametr	BEKOlut PSA-Kit-02	SupelTM QuE PSA/ENVI-Carb Tube 1	SupelTM QuE PSA/ENVI-Carb Tube 2	SupelTM QuE PSA/C18 Tube
PSA, mg	150	150	150	150
ENVI-Carb, mg	–	15	45	–
C18,mg	–	–	–	150
MgSO ₄ , mg	900	900	900	900

Wygląd ekstraktu



Najlepsze wyniki otrzymano dla zestawu SupelTM QuE PSA/ENVI-Carb Tube 2, który najlepiej oczyścił ekstrakt zarówno pod względem wizualnym (najjaśniejszy ekstrakt), jak i chemicznym, zapewniając efektywne usunięcie interferencji matrycowych. W efekcie dla tego rozwiązania metodycznego otrzymano najwyższe odzyski PFAS, mieszczące się w zakresie 77–107%. Opracowana metoda, przedstawiona w Tabeli 7, zostanie wykorzystana w przygotowaniu publikacji dotyczącej oznaczania PFAS w materiale roślinnym pochodzącym z dorzecza Odry.

Tabela 7. Schematy izolacji PFAS z ciekłych i stałych próbek środowiskowych.

Ciekie próbki środowiskowe (wody, ścieki)	Stałe próbki środowiskowe (osady, gleby)	Stałe próbki środowiskowe (tkanki roślinne)
KONDYCJONOWANIE ZŁOŻA 2×5 ml 0,1% NH₄OH w MeOH 2×5 ml MeOH 2×5 ml bufor fosforanowy (pH 7) DOZOWANIE PRÓBK 250 ml wody/ścieku o pH=7 Strata PFAS (WAX/GCB) (6 ml, 200 mg, 50 mg) + IL-IS lub 250 ml wody o pH=9 Strata X-AW (6 ml, 200 mg, 33 μm) + IL-IS MYCIE BUTELKI 2×5 ml 1 g/l octan amonu w H₂O 1 ml MeOH SUSZENIE ZŁOŻA 30 min, powietrzem WYMYWANIE ANALITÓW 2×5 ml 0,5% NH₄OH w MeOH ODPAROWANIE ELUATU - Prawie do sucha, N₂ ROZPUSZCZANIE ODPAROWANEGO EKSTRAKTU 1 ml 0,1% amoniak w MeOH: 0,1% amoniak w H₂O (4:6, v/v) - Ultradźwięki, 5 min - Wirowanie, 5 min, 9000 rpm OZNACZANIE ANALITÓW - Analiza za pomocą LC-MS/MS	TRAWIENIE ALKALICZNE (ADE) - Odważyć 2 g zliofilizowanego osadu/gleby + IL-IS - Dodać 10 ml wody, mieszać 1 min, 2500 rpm - Dodać 9,8 ml ACN i 0,2 ml 25% NH₄OH (0,5% r-r), mieszać 3 min, 2500 rpm EKSTRAKCYJA QuEChERS - Dodać mieszaninę soli buforujących (1,5 g octan sodu i 2 g MgSO₄) - Mieszać 5 min, 2500 rpm - Odwierować 5 min, 9000 rpm OCZYSZCZANIE - Przenieść >8 ml supernatantu do soli doczyszczających PSA C18 (900 mg MgSO₄ + 150 mg PSA + 150 mg C18) - Mieszać 1 min, 2500 rpm - Witować 10 min; 9000 rpm - Przenieść 7 ml supernatantu z nad soli ODPAROWANIE - Prawie do sucha, N₂ ROZPUSZCZANIE ODPAROWANEGO EKSTRAKTU 1 ml 0,1% amoniak w MeOH: 0,1% amoniak w H₂O (4:6, v/v) - Ultradźwięki, 5 min - Wirowanie, 5 min, 9000 rpm OZNACZANIE ANALITÓW - Analiza za pomocą LC-MS/MS	TRAWIENIE ALKALICZNE (ADE) - Odważyć 1 g zliofilizowanego materiału roślinnego + IL-IS - Dodać 0,1 ml 10 M NaOH wody - Dodać 2,45 ml MeOH - Mieszać 3 min, 2500 rpm - Zostawić na noc do trawienia EKSTRAKCYJA - Dodać 0,1 ml 10 M HCl - Dodać 5 ml MeOH - Mieszać 5 min, 2500 rpm - Odwierować 5 min, 9000 rpm - Zdekantować supernatant - Dodać 5 ml MeOH - Mieszać 5 min, 2500 rpm - Odwierować 5 min, 9000 rpm - Zdekantować supernatant łącząc z poprzednim OCZYSZCZANIE - Przenieść supernatant do soli doczyszczających PSA C18 (900 mg MgSO₄ + 150 mg PSA + 150 mg C18) - Mieszać 1 min, 2500 rpm - Witować 10 min; 9000 rpm - Przenieść 10 ml supernatantu z nad soli ODPAROWANIE - Prawie do sucha, N₂ ROZPUSZCZANIE ODPAROWANEGO EKSTRAKTU 1 ml 0,1% amoniak w MeOH: 0,1% amoniak w H₂O (4:6, v/v) - Ultradźwięki, 5 min - Wirowanie, 5 min, 9000 rpm OZNACZANIE ANALITÓW - Analiza za pomocą LC-MS/MS
- woda powierzchniowa [P2] odzysk: 72,7 – 118,0% - woda kranowa wzbogacona PFAS [P3–P4] odzysk: 78,3 – 113,0% - ścieki oczyszczone i nieoczyszczone odzysk: 74,9 – 117,8	osady rzeczne [P5] odzysk: 54,5 – 108,4%	morwa biała odzysk: 76,5 – 107,1%

4.4 Ocena parametrów walidacyjnych opracowanych metod

Dla próbek ciekłych (wód powierzchniowych, ścieków) [P2, P4] oraz stałych (osadów i tkanek roślinnych) [P5] przeprowadzono odrębne walidacje, oceniając zgodność poszczególnych parametrów walidacyjnych z przyjętymi kryteriami akceptacji, zgodnymi z wymaganiami norm PN-EN 17892:2025-11 [30] oraz ISO 21253-2:2019 [67], dotyczącymi jakości wody i walidacji metod oznaczania związków organicznych.

Zapewnienie jakości i kontrola jakości

Kontrola jakości (QC, ang. *quality control*) i zapewnienie jakości (QA, ang. *quality assurance*) w analizie PFAS obejmowała szereg procedur mających na celu eliminację źródeł błędów i zapewnienie dokładności, precyzji i wiarygodności wyników.

Podczas pobierania próbek, ekstrakcji i analizy ciekłych i stałych próbek środowiskowych, wyeliminowano stosowanie materiałów fluoropolimerowych, w tym PTFE, które mogłyby uwalniać PFAS. Wyeliminowano również elementy szklane powodujące sorpcję PFAS do ich powierzchni poprzez zastosowanie pojemników, kolb i fiolek HPLC wykonanych z HDPE. Dodatkowo, zainstalowano kolumnę opóźniającą [P2–P6].

QC obejmowała regularne stosowanie wzorców kontrolnych (rejestracja wzorca o znanym stężeniu co 10. pozycję sekwencji) oraz wzorców wewnętrznych w celu zapewnienia stabilności sygnałów. Odchylenia oznaczonych stężeń od wartości oczekiwanych (podane jako % RSD) nie przekraczały $\pm 20\%$ [P2–P5]. W celu ograniczenia potencjalnych zanieczyszczeń egzogennych i/lub krzyżowych podczas wszystkich operacji proceduralnych i weryfikacji zanieczyszczenia tła, przygotowano serię ślepych prób: terenowych, podróźnych, laboratoryjnych i metodycznych, dla których poziomy stężenie dla oznaczanych PFAS były niższe od granic oznaczalności [P2–P5].

Określenie selektywności

Potwierdzenie pod kątem zdolności wykrywania właściwego analitu (tożsamość analitu) oraz potwierdzenie, że sygnał analitu jest oznaczony ilościowo poprawnie i nie interferuje z żadnym innym związkiem, przeprowadzono przez obserwację dwóch przejść jonów MRM charakterystycznych dla danego PFAS. Do kolumny chromatograficznej wprowadzono serie roztworów wzorców przygotowanych w rozpuszczalniku (metanolu) oraz w roztworze ekstraktu każdej z matryc (woda, ścieki, osady, tkanki roślinne). Monitorując przejścia jonów MS/MS dla wybranych związków obliczono i porównano stosunki obu par MRM. Różnice stosunku jonów potwierdzających obliczono jako różnicę procentową w stosunku do średniego stosunku jonów potwierdzających dla wzorców w rozpuszczalniku. Proporcje jonów potwierdzających dla wszystkich 25 związków w grupy PFAS mieściły się w zakresie $\pm 30\%$, co jest częstym kryterium akceptacji. Dodatkowo tożsamość oznaczanych analitów w ekstraktach odpowiednich matryc potwierdzono poprzez ocenę zgodności ich czasu retencji z czasem retencji wzorca z tolerancją $\pm 2,5\%$ [30]. Ponadto, na podstawie analiz prób ślepych matrycowych (ang. *matrix blank*) oraz prób ślepych odczynnikowych (ang. *reagent blank*), potwierdzono brak zakłóceń w czasach retencji oznaczanych związków PFAS.

Wyznaczanie efektu matrycowego

Effekt matrycy w analizie PFAS w próbkach wód, ścieków, osadów oraz tkanek roślinnych może znacząco wpływać na dokładność wyników analitycznych, powodując tłumienie (supresję) sygnału, a tym samym obniżenie czułości metody, bądź jego wzmocnienie, w wyniku oddziaływania współistniejących składników matrycy na efektywność jonizacji w źródle spektrometru masowego.

W celu ograniczenia wpływu matrycy na wynik analityczny wykorzystano wzorce wewnętrzne PFAS znakowane izotopowo (IL-IS, ang. *isotope-labeled internal standard*), które dzięki niemal identycznym właściwościom fizykochemicznym oraz różnicy jedynie w masie, podlegają tym samym stratom ekstrakcyjnym i efektom matrycy podczas jonizacji [P2–P6]. Umożliwiło to precyzyjną korektę sygnału analitów w analizie LC-MS/MS. Zastosowano również matrycowe krzywe kalibracyjne sporządzone z wykorzystaniem ekstraktów odpowiadających poszczególnym typom próbek, co pozwoliło na dalszą kompensację efektu matrycowego [P2–P6]. Uzupełnieniem tych działań były dodatkowe etapy oczyszczania ekstraktów [P2, P4, P5].

Wyznaczanie liniowości metody

Do przygotowania matrycowych krzywych kalibracyjnych (ang. *matrix-matched calibration*) wykorzystano ekstrakty uzyskane z wody pitnej, ścieków, osadów rzecznych oraz materiału roślinnego. Wszystkie matryce poddano procedurze ekstrakcyjnej analogicznej do tej stosowanej dla próbek środowiskowych. Do otrzymanych ekstraktów dodawano odpowiednie ilości 25 PFAS w celu uzyskania 7–8-punktowych krzywych kalibracyjnych, a także 50–100 µl odpowiadających im wzorców wewnętrznych znakowanych izotopowo. Zalecane stężenie IL-IS powinno mieścić się w środkowym zakresie krzywej kalibracyjnej i wynosić co najmniej trzykrotność granicy oznaczalności [30]. Odpowiedzi analitów wyrażano jako stosunek sygnału analitu do sygnału jego izotopowo znakowanego odpowiednika. Otrzymano krzywe kalibracyjne w zakresie 0,4 ng/l – 100 ng/l dla matrycy wodnej [P2–P4], 2 ng/l – 100 ng/l dla matrycy ścieków, 0,25 ng/g – 25 ng/g dla matrycy osadu [P5] i 0,35 ng/g – 35 ng/g dla matrycy roślin. W przypadku badań nad fotodegradacją PFAS, przy zastosowaniu metody bezpośredniego dozowania próbki (bez jej zatężania), zakres liniowości dla ośmiu oznaczanych związków wynosił od 70 do 500 000 ng/l [P6]. Współczynniki korelacji dla wszystkich PFAS wynosiły $\geq 0,99$, zarówno dla ciekłych, jak i stałych matryc środowiskowych, spełniając tym samym kryterium akceptacji tego parametru [P2–P6].

Wyznaczanie granicy wykrywalności i oznaczalności

Do wyznaczenia granicy wykrywalności (LOD, ang. *limit of detection*) i oznaczalności (LOQ, ang. *limit of quantification*) wykorzystano stosunek sygnału do szumu (S/N) odpowiednio 3 i 10. Dla wybranych związków PFAS wartości LOQ w próbkach wód mieściły się w zakresie od 0,12 ng/l do 1,48 ng/l, co pozwoliło na spełnienie wymagań normy PN-EN 17892:2024 [30], zgodnie z którą dla większości substancji poddanych analizie SPE-LC-MS/MS limit 1 ng/l powinien zostać osiągnięty [P2–P4]. Podczas bezpośredniego dozowania próbek ciekłych granica oznaczalności była znacznie wyższa i mieściła się w przedziale 33–70 ng/l [P6].

Natomiast dla stałych próbek środowiskowych wartości LOQ wynosiły od 0,005 do 0,778 ng/g [P5].

Wyznaczanie odzysku i precyzji metody

Aby zapewnić jak największą powtarzalność pomiaru dla każdego związku zastosowano odpowiadający mu wzorzec wewnętrzny znakowany izotopowo, najczęściej będący izotopem węgla C^{13} oraz w jednym przypadku tlenu O^{18} . Wzorce izotopowe dodawane na początku przygotowywania próbki zniwelowały błędy wynikające z odzysku analitu w procesie przygotowania próbki oraz ze zmienności pracy aparatu. Na potrzeby walidacji próbek wód zastosowano cztery wzorce izotopowe ($^{13}C_2$ -PFOA, $^{13}C_4$ -PFOA, $^{13}C_4$ -PFOS, $^{13}C_8$ -PFOS) [P2–P4]. W trakcie realizacji badań osadów i tkanek roślinnych oraz ścieków, rozbudowano metodę o dodatkowe czternaście wzorców izotopowych ($^{13}C_4$ -PFBA, $^{13}C_3$ -PFPeA, $^{13}C_2$ PFHxA, $^{13}C_4$ -PFHpA, $^{13}C_5$ PFNA, $^{13}C_2$ -PFDA, $^{13}C_2$ -PFuDA, $^{13}C_2$ -PFDoA, $^{13}C_3$ -PFBS, $^{18}O_2$ -PFHxS, $^{13}C_3$ -HFPO-DA, $^{13}C_2$ -4:2 FTS, $^{13}C_2$ -6:2 FTS, $^{13}C_2$ -8:2 FTS) [P5]. W przypadku analitów, dla których brak było izotopowo znakowanych standardów wewnętrznych odpowiadających bezpośrednio ich strukturze chemicznej, zastosowano standardy zastępcze. Dobór odpowiedników oparto na analizie podobieństwa strukturalnego, długości łańcucha węglowego oraz porównywalnych właściwości retencyjnych. Dla: $^{13}C_2$ -PFDoDA wykorzystano jako substytut dla PFTrDA; $^{18}O_2$ -PFHxS – dla PFPeS; $^{13}C_4$ -PFOS – dla PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoDS i PFTrDS; natomiast $^{13}C_3$ -HFPO-DA przyjęto jako standard dla ADONA [P5].

W celu oceny odzysku w procedurze oraz jej precyzji, określanej jako względne odchylenie standardowe (RSD, ang. *relative standard deviation*), przed rozpoczęciem ekstrakcji przeprowadzono wzbogacanie wybranych próbek matrycowych poprzez dodanie znanych ilości natywnych związków PFAS na dwóch lub trzech poziomach stężeń: niskim 2,5 ng/g i wysokim 10 ng/g dla próbek stałych [P5], niskim 20 ng/l oraz wysokim 80 ng/l dla próbek ścieków, niskim 4 ng/l, średnim 40 ng/l i wysokim 80 ng/l dla próbek wód [P2]. Dla każdego poziomu przygotowano 5–6 niezależnych powtórzeń. Równocześnie do wszystkich próbek dodawano stałą ilość IL-IS. Próbkę wód wzbogacano czterema IL-IS [P2], natomiast próbki osadów [P5], tkanek roślinnych i ścieków osiemnastoma IL-IS. Odzysk obliczano na podstawie porównania stężenia oznaczonego w próbce wzbogaconej w odniesieniu do stężenia nominalnego.

Względne odchylenie standardowe mieściło się w zakresie od 0,1 do 14,4% dla próbek wód [P2–P4] i od 3,9% do 18,4% dla osadów [P5], podczas gdy RDS dla ścieków i tkanek roślinnych wynosiło 5,3 – 19,6%. Średni odzysk wahał się odpowiednio od 73 do 118% i od 55 do 108% dla matrycy ciekłej [P2, P4] i stałej [P5]. W przypadku ekstrakcji trzech najbardziej hydrofobowych kwasów karboksylowych (PFTrDA) i sulfonowych (PFDoDS i PFTrDS) z próbek osadów, odzyski nie przekraczały 70%, co może wynikać z sorpcji PFAS do gleb wraz ze wzrostem ilości fluorowanych węgli [66]. Warto również zwrócić uwagę, że nieliczne doniesienia literaturowe wykorzystujące procedury QuEChERS do izolacji PFAS z osadów nie przedstawiają wyników dla związków powyżej 10 atomów węgla w łańcuchu, co może stanowić ograniczenie tego podejścia w przypadku bardziej hydrofobowych analitów [P5]. Pomimo ograniczonej wydajności ekstrakcji wybranych związków o dłuższych łańcuchach perfluoroalkilowych, otrzymane wartości odzysku i precyzji dla większości analitów mieściły

się w przyjętych kryteriach walidacyjnych ujętych w ISO 21253-2:2019 [67], tj. dokładność w zakresie 70–120% oraz precyzja wyrażona jako RSD poniżej 20%, co potwierdza zasadność zastosowanych procedur analitycznej do oznaczania PFAS w zróżnicowanych matrycach próbek środowiskowych. Parametry walidacyjne dla oznaczania PFAS w różnych matrycach przedstawiono w Tabeli 8.

Tabela 8. Wybrane parametry metodyczne i walidacyjne dla oznaczeń PFAS w próbkach środowiskowych.

PFAS	IL-IS	Matryca	Przygotowanie próbek	Zakres liniowości, ng/l lub ng/g R ²	LOD/LOQ, ng/l lub ng/g	Odzysk, %	RSD, %	Pub.
PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA, PFTTrDA, PFBS, PFPeS, PFHxS, PFHpS, PFOS, PFNS, PFDS, PFUnDS, PFDoDS, PFTTrDS, GenX, ADONA, 4:2 FTS, 6:2 FTS, 8:2 FTS	¹³ C ₄ -PFOA ¹³ C ₂ -PFOA ¹³ C ₄ -PFOS ¹³ C ₈ -PFOS	woda powierzch.	SPE	0,4 – 100 R ² >0,99	LOD: 0,04 – 0,07 LOQ: 0,12 – 0,24	72,7 – 118,0	0,1 – 14,4	[P2, P4]
	¹³ C ₄ -PFBA ¹³ C ₃ -PFPeA ¹³ C ₂ -PFHxA	ścieki oczyszczone	SPE	2 – 100 R ² >0,99	LOD: 0,03 – 1,42 LOQ: 0,11 – 4,73	74,9 – 117,8	5,3 – 19,6	–
	¹³ C ₄ -PFHpA ¹³ C ₄ -PFOA ¹³ C ₂ -PFOA ¹³ C ₅ -PFNA ¹³ C ₂ -PFDA	osady rzeczne	modyfikowany QuEChERS	0,25 – 25 R ² >0,99	LOD: 0,001 – 0,167 LOQ: 0,005 – 0,556	54,5 – 108,4	3,9 – 18,4	[P5]
	¹³ C ₂ -PFUnDA ¹³ C ₂ -PFDoDA ¹³ C ₃ -PFBS ¹⁸ O ₂ -PFHxS ¹³ C ₄ -PFOS ¹³ C ₈ -PFOS ¹³ C ₃ -HFPO-DA ¹³ C ₂ -4:2 FTS ¹³ C ₂ -6:2 FTS ¹³ C ₂ -8:2 FTS	tkanki roślinne	ADE-SLE	0,35 – 35 R ² >0,99	LOD: 0,002 – 0,234 LOQ: 0,007 – 0,778	76,5 – 107,1	6,8 – 17,1	–
PFBA, PFOA, PFBS, PFOS	¹³ C ₄ -PFOA ¹³ C ₄ -PFOS	woda kranowa	SPE	0,4 – 100 R ² >0,99	LOD: 0,06 – 0,61 LOQ: 0,19 – 1,48	78,3 – 113,0	0,5 – 14,4	[P3]
GenX, TFA, PFPA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA	¹³ C ₃ -HFPO-DA ¹³ C ₄ -PFOA	woda destyl., ścieki	bezpośrednie dozowanie próbek	70 – 500 000 R ² >0,99	LOD: 10 – 23 LOQ: 33 – 70	bd.	bd.	[P6]

4.5 Ocena profilu ekologicznego opracowanych metod

W ostatnich dekadach zielona chemia analityczna (GAC, ang. *green analytical chemistry*) zyskała kluczowe znaczenie jako integralny element zarówno projektowania nowoczesnych procedur laboratoryjnych, jak i porównywania alternatywnych rozwiązań [68–71]. Coraz częściej podkreśla się konieczność nie tylko skutecznego oznaczania analitów, ale również minimalizowania wpływu analiz chemicznych na środowisko naturalne. Trend ten, widoczny w systematycznym wzroście liczby publikacji poświęconych GAC od roku 1995 [72],

odzwierciedla rosnącą potrzebę stosowania znormalizowanych, przejrzystych i wielokryterialnych narzędzi do oceny tzw. profilu ekologicznego metod analitycznych.

W celu kompleksowej charakterystyki opracowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej metod oznaczania PFAS w próbkach wód, osadów i roślin, zastosowano cztery dostępne online, wzajemnie uzupełniające się narzędzia oceny ekologiczności. Każde z nich akcentuje inny aspekt „zieloności” procedur i dostarcza komplementarnych informacji dotyczących całej metody analitycznej, oferując jednocześnie klarowną wizualizację wyników (w formie pentagramu, koła, piktogramu lub gwiazdy).

MoGAPI (ang. *modified green analytical procedure index*) ocenia metodę w oparciu o 15 szczegółowych kryteriów środowiskowych (m.in. próbka, przygotowanie, odpady, toksyczność, zużycie energii). Każdemu przypisuje się punktację w skali: 3 (zielony), 2 (żółty), 1 (czerwony). Wynik końcowy wyrażany jest procentowo (0–100%) i klasyfikuje metodę jako: zieloną ($\geq 75\%$), umiarkowanie zieloną (50–74%) lub nieekologiczną ($< 50\%$) [70].

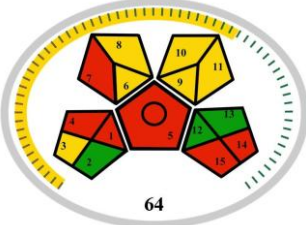
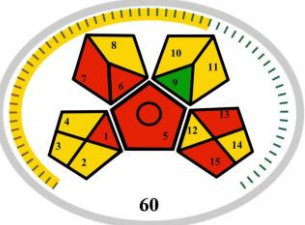
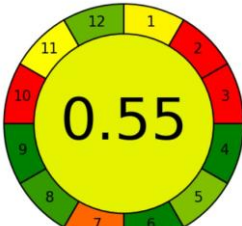
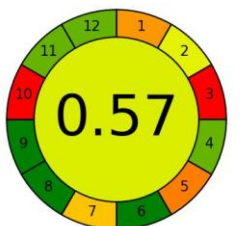
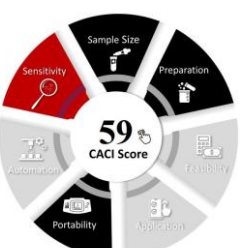
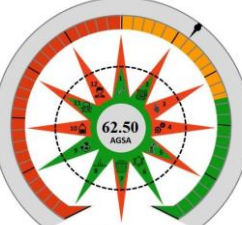
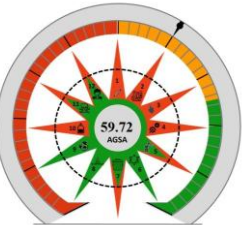
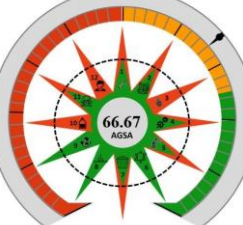
AGREE (ang. *analytical GREENness metric*) bazuje na 12 zasadach zielonej chemii analitycznej i prezentuje wynik w formie kolorowego kołowego wykresu, gdzie każdy sektor odpowiada jednej zasadzie. Punktacja (0 – 1) umożliwia klasyfikację metod jako: zielone ($> 0,75$), umiarkowanie zielone (0,50 – 0,75), nieekologiczne ($< 0,50$) [68].

CACI (ang. *click analytical chemistry index*) koncentruje się na praktyczności i efektywności metody, biorąc pod uwagę takie aspekty jak: wielkość próbki, przygotowanie, czułość, mobilność sprzętu, automatyzacja oraz zakres zastosowania. Wyniki wizualizowane są piktogramem – kolorowe sektory oznaczają wysoką zgodność, szare – wynik pośredni, czarne – brak zgodności. Choć CACI nie ocenia stricte aspektów środowiskowych, stanowi ważne uzupełnienie pozostałych narzędzi [69].

AGSA (ang. *analytical green star area*) ocenia metody w oparciu o 12 zasad GAC. Każdy parametr oceniany jest w skali trzystopniowej (3 – zielony, 2 – żółty, 1 – czarny), a wynik prezentowany jest w formie 12-ramiennej gwiazdy, której powierzchnia i kolorystyka oddają ogólną zieloność procedury. Klasyfikacja końcowa: $\geq 75\%$ – metoda zielona, 50–74% – umiarkowanie zielona, $< 50\%$ – nieekologiczna [71].

Zaprezentowane narzędzia wykorzystano do oceny czterech opracowanych metod oznaczania PFAS, dostosowanych do analizy próbek wód i ścieków (SPE), osadów (modyfikowany QuEChERS) oraz tkanek roślinnych (ADE + SLE). Dla zwiększenia przejrzystości ocen oraz łatwiejszej interpretacji wyników, w pracy oprócz wyniku oceny, wykorzystano wizualizacje generowane przez poszczególne narzędzia umieszczone w Tabeli 9.

Tabela 9. Porównanie profili ekologicznych opracowanych metod dla poszczególnych matryc: diagram MoGAPI (darmowa wersja dostępna pod adresem bit.ly/MoGAPI); diagram AGREE, wygenerowany przy użyciu oficjalnego oprogramowania [73]; diagram CACI (darmowa wersja dostępna pod adresem bit.ly/CACI2025); diagram AGSA (darmowa wersja dostępna pod adresem bit.ly/AGSA2025).

MATRYCA (METODA)	WODY / ŚCIEKI (SPE)	OSADY (modyfikowany QuEChERS)	ROŚLINY (ADE + SLE)
MoGAPI			
AGREE			
CACI			
AGSA			

Dla metody zastosowanej do próbek wód i ścieków otrzymano wyniki mieszczące się w zakresie umiarkowanej zieloności we wszystkich zastosowanych metrykach. MoGAPI wskazało na umiarkowany poziom zgodności z zasadami GAC (64%), przy czym największe ograniczenia dotyczyły poboru, przechowywania i złożoności przygotowania próbki oraz ilości generowanych odpadów, co znalazło odzwierciedlenie w czerwonych i żółtych polach pentagramu. Wskaźnik AGREE osiągnął wartość 0,55, potwierdzając umiarkowaną zieloność metody, w której widoczne były słabsze zgodności z zasadami dotyczącymi ilości próbek, lokalizacji aparatury oraz zastosowania konwencjonalnych rozpuszczalników. Z kolei 59 punktów uzyskanych w CACI, wskazuje na ograniczoną praktyczność procedury – szczególnie w zakresie przygotowania i wielkości próbki oraz mobilności metody (sektory czarne). Wynik AGSA (62,50%) również wskazuje na umiarkowaną zgodność z zasadami GAC, jednak zwraca uwagę na konieczność optymalizacji w obszarach związanych z oddalonym

miejszem wykonywania oznaczenia w stosunku do poboru, integracją procesów analitycznych i zastosowaniem odnawialnych rozpuszczalników.

W przypadku metody przeznaczonej do analizy osadów, wszystkie zastosowane narzędzia również sklasyfikowały procedurę jako umiarkowanie zieloną, przy czym zauważono nieco niższy poziom zgodności niż w przypadku próbek wodnych. MoGAPI wskazało na wynik 60%, a liczne czerwone sektory dotyczyły głównie etapów przygotowania próbki, skali ekstrakcji oraz generowanych odpadów. AGREE dało wynik 0,57 – nadal w kategorii umiarkowanej zieloności, ale z nieco lepszym profilem niż dla wód. CACI wykazało 62 punkty, sugerując poprawę ergonomii metody w porównaniu do SPE, jednak mobilność metody i przygotowanie próbki wciąż pozostały słabymi punktami. AGSA, z wynikiem 59,72%, oceniło metodę jako umiarkowaną, choć z wyraźnymi deficytami w obszarach podobnych, jak w przypadku metody dla próbek ciekłych z dodatkowym naciskiem na etap przygotowania i wielkości próbki **[P5]**.

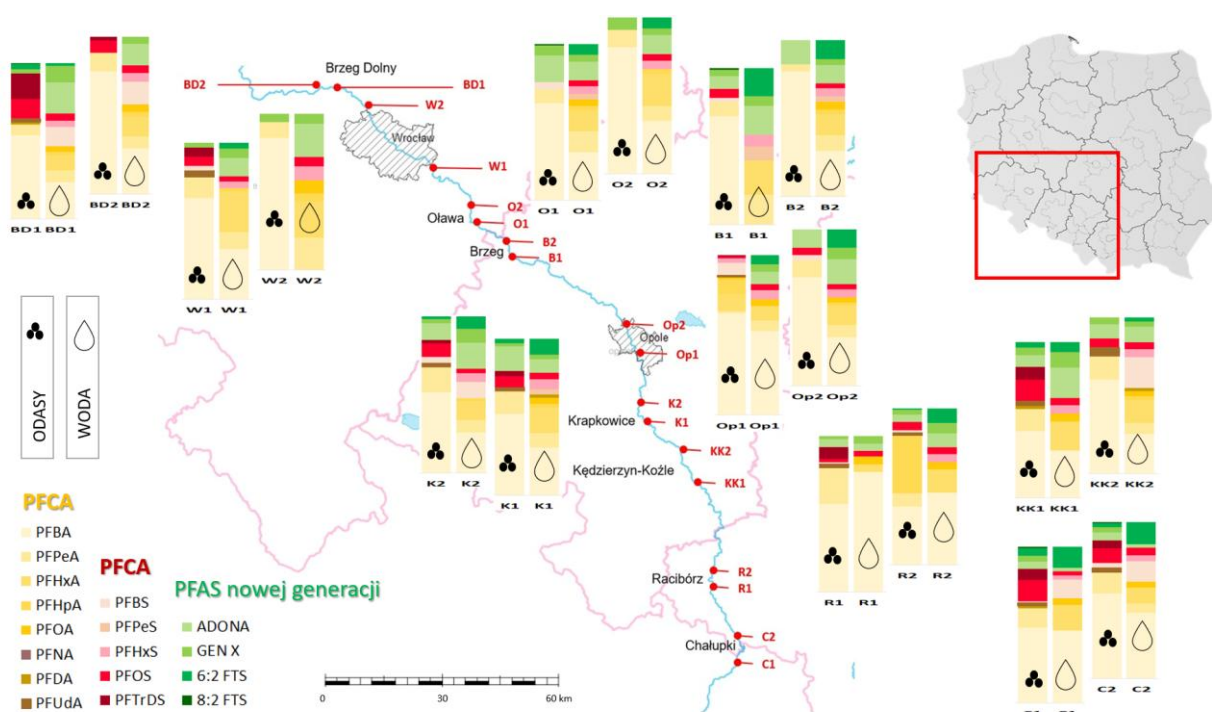
Najkorzystniejsze wyniki osiągnięto dla metody opracowanej do oznaczania PFAS w próbkach tkanek roślinnych (ADE + SLE). Wszystkie narzędzia zgodnie wskazały na relatywnie najlepszy ekologiczny i praktyczny profil tej procedury spośród trzech analizowanych. MoGAPI przyznało 68% – najwyższy z analizowanych wyników, co odzwierciedlała ilość zielonych i żółtych sektorów w pentagramie. AGREE osiągnął wartość 0,61, co potwierdza najwyższy poziom zgodności z 12 zasadami GAC spośród trzech metod, choć nadal mieści się w kategorii umiarkowanej zieloności. CACI z wynikiem 66 wskazuje na poprawę praktyczności poprzez ograniczenie kosztów przygotowania próbki. AGSA, z wynikiem 66,67%, wskazała na wysoką zgodność z wieloma zasadami zielonej chemii analitycznej, szczególnie w obszarach związanych z integracją procesów analitycznych.

Wszystkie trzy metody wykazały umiarkowany poziom zgodności z zasadami zielonej chemii analitycznej, jednak analiza porównawcza jednoznacznie wskazuje na metodę opracowaną dla tkanek roślinnych jako najbardziej ekologiczną i ergonomicznie zoptymalizowaną. W przypadku próbek ciekłych główne ograniczenia dotyczyły toksycznych rozpuszczalników oraz gospodarki odpadami, natomiast metoda dedykowana osadom wymaga dalszej optymalizacji pod kątem energooszczędności i integracji procesu.

5. Zastosowanie opracowanych procedur analitycznych do oznaczania PFAS

5.1 Metody analityczne w monitoringu środowiska

Opracowane i zwalidowane metody analityczne zastosowano do oznaczania wybranych 25 PFAS w dwóch typach matryc środowiskowych: wodach powierzchniowych oraz osadach dennych rzeki Odry. Do badań wykorzystano łącznie 20 próbek wód powierzchniowych [P2] oraz 18 próbek osadu [P5], pobranych powyżej i poniżej dziewięciu miast zlokalizowanych wzdłuż południowego odcinka Odry, od Chałupek po Brzeg Dolny (Rys. 1 [P2]). Dodatkowo, analizie poddano próbki wód z dwóch silnie uprzemysłowionych dopływów – Kanału Gliwickiego i rzeki Kłodnicy [P2]. W celu całościowego zobrazowania rozkładu i składu PFAS w badanych matrycach, na Rysunku 12 przygotowano zestawienie profili kompozycyjnych we wszystkich lokalizacjach dla wód [P2] i osadów [P5].



Rysunek 12. Profil składu wybranych PFAS wykrytych w wodach i osadach Odry ($n=18$) podczas kampanii monitoringowej przeprowadzonej w maju 2023 r.

1 – próbki przed aglomeracją; 2 – próbki za aglomeracją; C – Chałupki; R – Racibórz; KK – Kędzierzyn-Koźle; K – Krapkowice; O – Opole; B – Brzeg; O – Oława; W – Wrocław; BD – Brzeg Dolny; Kan – Kanał Gliwicki; Kłod – Kłodnica

W przypadku próbek wód powierzchniowych wykorzystano opracowaną metodę SPE-LC-MS/MS. Spośród 25 badanych związków wykryto 14, a całkowite stężenia $\Sigma_{14}\text{PFAS}$ wahały się od 7,62 ng/l (przed Brzegiem) do 68,01 ng/l (Kanał Gliwicki) (Rys. 2, Tab. S5 [P2]). Stężenia PFAS w tym odcinku Odry są niskie i porównywalne z poziomami odnotowanymi w innych europejskich rzekach, z wyjątkiem tych przepływających w pobliżu zakładów produkujących związki fluoroorganiczne (Tab. S6 [P2]). W wodach Odry związki krótkotańcuchowe występowały w przeważających ilościach. Głównymi składnikami były:

PFBA (średnio 6,7 ng/l), PFBS (3,7 ng/l), ADONA (3,7 ng/l), GenX (1,13 ng/l) oraz 6:2 FTS (0,48–2,93 ng/l). PFBA stanowiło około jednej trzeciej wszystkich wykrytych PFAS w średnio 20 próbkach. Mimo spadku stosowania i produkcji przemysłowej PFBA w ostatnich latach, jego wysoka mobilność w środowiskach wodnych, wynikająca z niskiej adsorpcji na glebie i dużej rozpuszczalności (Tab. 1 **[P1]**), w połączeniu z możliwością powstawania w wyniku rozkładu produktów zawierających PFAS, może wyjaśniać wysokie poziomy tego związku wykryte w rzece Odrze. W 11 próbkach odnotowano przekroczenie dopuszczalnego poziomu PFOS (0,65 ng/l) zgodnie z normą EQS (więcej w rozdziale 5.3). Najwyższe wartości PFOS (1,02–1,17 ng/l) oznaczono przed Brzegiem i za Chałupkami, a także w 3 próbkach z obszaru Kędzierzyn-Koźle (KK2, Kan, Kłod), co może wynikać z dopływu zanieczyszczeń z Kłodnicy i Kanału Gliwickiego, które odprowadzają ścieki z licznych zakładów przemysłowych regionu śląskiego i zasilają Odrę na tym odcinku. Udział poszczególnych klas PFAS w całkowitym stężeniu wskazywał na znaczące rozpowszechnienie związków nowej generacji, szczególnie w rejonach przemysłowych (Kanał Gliwicki–ADONA 34,3 ng/l) (Rys. 2 **[P2]**). Ich obecność może być efektem działalności przemysłowej Górnego Śląska, przez który przepływa kanał oraz ograniczeń stosowania PFOS i PFOA oraz ich zastępowania mniej toksycznymi odpowiednikami. Analiza porównawcza stężeń PFAS powyżej i poniżej miast wykazała, że w pięciu z dziewięciu przypadków (Racibórz, Kędzierzyn-Koźle, Krapkowice, Opole, Brzeg) poziomy Σ_{14} PFAS były wyższe poniżej aglomeracji (Rys. 2 **[P2]**). Odmienna sytuacja wystąpiła w przypadku Wrocławia i Brzegu Dolnego, gdzie stężenia PFAS zmalały odpowiednio o 50% i 30%, co można tłumaczyć rozcieńczeniem lub hydrodynamiką rzeki.

Do analizy osadów dennych zastosowano zmodyfikowaną metodę QuEChERS-LC-MS/MS. Analizie poddano 18 próbek osadu z tych samych lokalizacji, co w przypadku wody. W osadach dennych Odry oznaczono 14 z 25 analizowanych PFAS, przy całkowitych stężeniach Σ_{14} PFAS od 1,83 do 9,03 ng/g s.m. (suchej masy), z najwyższymi wartościami w Opolu, Brzegu Dolnym i Chałupkach (Rys. 1a **[P5]**). Dominowały krótkołańcuchowe kwasy perfluorokarboksylowe, zwłaszcza PFBA (1,1–5,5 ng/g s.m.), obecny we wszystkich próbkach i stanowiący nawet 85% Σ PFAS (Rys. 1c **[P5]**), a także PFPeA i PFHpA. Obecność PFBA może wynikać zarówno z emisji bezpośredniej, jak i rozpadu związków prekursorowych. Kwasy perfluorosulfonowe (PFOS i PFTrDS) oraz PFAS nowej generacji, takie jak ADONA, GenX i 6:2 FTS, występowały w mniejszych ilościach, ale wykryto je w większości lokalizacji, szczególnie w górnym biegu rzeki. Wartości ADONA sięgały 0,55 ng/g s.m., a 6:2 FTS – 0,30 ng/g s.m. (Rys. 1b **[P5]**). W porównaniu z danymi z innych europejskich rzek, stężenia PFAS w osadach Odry były niskie, co wskazuje na umiarkowane obciążenie tej matrycy i ograniczony wpływ lokalnych źródeł przemysłowych (Tab. S5 **[P5]**). Brak konsekwentnego wzrostu stężeń PFAS w próbkach pobranych za miastami sugeruje, że wpływ zurbanizowanych obszarów na osady rzeczne może być tłumiony przez procesy rozcieńczenia, transport osadu, różnice w strukturze osadów, a także brak bezpośredniego zrzutu ścieków zawierających PFAS w wielu z badanych lokalizacji. Ze względu na ograniczoną liczbę próbek i brak danych hydrologicznych, interpretacja przestrzennego zróżnicowania wymaga ostrożności.

Wiedza uzyskana w trakcie realizacji doktoratu pozwoliła na opracowanie metody SPE-LC-MS/MS do oznaczania PFAS w matrycach ciekłych i jej walidację pod kątem analizy ścieków komunalnych. Od stycznia 2025 roku metoda ta w zmodyfikowanej postaci jest

aktywnie wykorzystywana w ramach trzyletniego międzynarodowego projektu Interreg Czechy–Polska 2021–2027 pn. „Ścieki bez granic–problem mikrozanieczyszczeń”, realizowanego przez Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” we współpracy z TUL w Libercu i IPIŚ PAN w Zabrze. Zastosowanie opracowanej metody umożliwia prowadzenie całorocznego monitoringu wybranych związków regulowanych (w tym PFAS) w ściekach pochodzących z oczyszczalni zlokalizowanych po obu stronach granicy, a także analizę różnic w składzie chemicznym próbek, identyfikację trendów oraz ocenę wpływu sezonowości na stężenia badanych związków. Obecność PFAS w ściekach komunalnych oraz osadach ściekowych wiąże się głównie z przemysłem papierniczym, tekstylnym oraz galwanizacją [74,75]. Niemniej jednak, związki te wykrywane są również w ściekach bytowych, biurowych oraz w szambach [76], do których mogą trafiać w wyniku degradacji środowiskowej polifluorowanych mikrowłókien, uwalnianych z odzieży wodoodpornej podczas prania [77], a także poprzez wydalanie przez ludzi po ekspozycji doustnej z wody lub pożywienia [78,79]. Otrzymane dane potwierdzają przydatność opracowanej metody do detekcji PFAS na poziomach ng/l i stanowią wartościowe źródło informacji o skali zanieczyszczenia tych związków w środowisku wodnym.

Przeprowadzone badania wypełniają lukę w dostępnych danych na temat obecności PFAS w środowisku wodnym Polski, które dotąd były ograniczone i słabo udokumentowane w literaturze międzynarodowej.

5.2 Metody analityczne w połączeniu z narzędziami statystycznymi w identyfikacji przestrzennego zróżnicowania i potencjalnych źródeł emisji PFAS

Wyniki analizy próbek Odry, wykonanej za pomocą opracowanych metod oznaczania PFAS w wodzie [P2] i osadach [P5] poddano analizie statystycznej, obejmującej hierarchiczną analizę skupień (HCA, ang. *hierarchical cluster analysis*) (Rys. 3a [P2], Rys. S6a [P5]), analizę głównych składowych (PCA, ang. *principal component analysis*) (Rys. 3b [P2], Rys. 2 [P5]) oraz korelację Pearsona (Rys. S9 [P2], Rys. S6 [P5]). Zastosowane podejście pozwoliło na identyfikację przestrzennego zróżnicowania oraz ocenę potencjalnych źródeł emisji tych związków.

Zarówno HCA, PCA wskazały na wyraźne różnice w składzie PFAS, pozwalając na wyodrębnienie czterech grup próbek, zależnych od lokalizacji poboru, które graficznie zaprezentowano na Rys. 3 pracy [P2] oraz Rys. 2 pracy [P5]. W przypadku próbek wód, żółty klaster obejmował próbki z okolic Brzegu i Wrocławia, w których dominowały związki krótkołańcuchowe, takie jak PFPeA, PFHxA i PFHxS, skorelowane dodatnio z pierwszą składową główną (PC1). Probki te wyraźnie różnicowały się od próbek pochodzących z górnego biegu Odry (Chałupki, Racibórz), w których przeważał PFBA oraz obserwowano wyższy udział tradycyjnych związków, takich jak PFOS i PFOA (klaster czerwony), negatywnie skorelowanych z drugą składową główną (PC2). Z kolei niska zawartość PFOS i PFOA w próbkach pobranych z dalszego odcinka rzeki, za miastami Kędzierzyn-Koźle, Krapkowice, Brzeg Dolny oraz z rzeki Kłodnicy, pozwoliła na wyodrębnienie kolejnej grupy (zielony klaster). Najmniejsze zróżnicowanie stężeń PFAS zaobserwowano w próbkach zlokalizowanych między Opolem, a Wrocławiem (niebieski klaster). Analiza trzeciej składowej głównej (Rys. S5 [P2]), związanej ze zmiennością PFAS nowej generacji, pozwoliła na wyodrębnienie próbek pobranych z Kan

i BD1, w których odnotowano wysokie stężenia ADONA i Gen-X, od B1, K1 i B2, w których dominował wpływ 6:2 FTS. W analizie próbek osadów z tego odcinka Odry zastosowano analogiczne podejście, rozszerzając je o analizę ładunków Σ_{14} PFAS, zawartości pierwiastków (Σ Na, K, Σ Ca, Fe, Ti i Si) oraz pozostałych parametrów fizykochemicznych (TOC, pH i przewodność elektrolityczna) (Rys. 2 [P5]). Otrzymane wyniki wskazują, że główne różnice w składzie chemicznym osadów rzecznych są związane z zawartością TOC, sumarycznym stężeniem PFAS oraz obecnością pierwiastków, w szczególności sodu i potasu [P5]. Rozkład próbek w przestrzeni głównych składowych pozwala również na zaobserwowanie wyraźnych różnic w profilach PFAS w wodach przed i za obszarami miejskimi Wrocławia, Brzegu i Krapkowic, przy jednoczesnym braku takiego zróżnicowania w Chałupkach i Oławie (Rys. 3 [P2]). W przypadku osadów, różnice wykazano dla próbek pochodzących z Opola, Brzegu Dolnego oraz Kędzierzyna-Koźla (Rys. 2 [P5]).

Na podstawie analizy skupień poszczególnych PFAS zwizualizowanej dodatkowo mapą cieplną (Rys. 4 [P2]) ustalono, że zanieczyszczenia PFAS w wodach powierzchniowych Odry zostały pogrupowane w trzy klastry: PFBA (Grupa 1), PFCAs i PFSAAs wraz z PFAS nowej generacji tj. Gen-X i 6:2 FTS (Grupa 2) oraz ADONA i PFHxA (Grupa 3). Podział ten sugeruje, że związki PFAS mogą pochodzić z trzech różnych typów źródeł. Wysoki udział związku ADONA (20–50% wszystkich PFAS) w próbkach z lokalizacji Kan, KK1, B1, W2 i BD2 wskazuje, że jego źródłem może być przemysł chemiczny zlokalizowany w pobliżu tych punktów. Natomiast zaklasyfikowanie PFHxA do tej samej grupy co ADONA, może sugerować ich wspólne pochodzenie. Najczęściej występujące związki PFAS, takie jak PFOS i PFOA (Grupa 2), są zwykle wykorzystywane w przemyśle — PFOS w produkcji gumy, opakowaniach żywności i obróbce papieru, a PFOA w przemyśle tekstylnym i metalowym. Analiza korelacji wykazała ujemną zależność pomiędzy PFOS i ADONA, co może być efektem zastępowania PFOS przez ADONA w procesach przemysłowych, a tym samym wskazywać na różne okresy lub źródła emisji i przypisanie do różnych klastrów. PFBA (Grupa 1) ze względu na swoje właściwości fizykochemiczne może pochodzić z wielu różnych źródeł, w tym ścieków komunalnych i rolniczych, a szerokie rozprzestrzenienie tego związku prawdopodobnie wynika z dużej mobilności, odporności na degradację oraz niskiej zdolności do bioakumulacji.

Analiza osadów dennych potwierdziła współwystępowanie określonych PFAS i wskazała na możliwe wspólne źródła emisji (Tab. S6 [P5]). Silne i statystycznie istotne korelacje pomiędzy PFBA, PFHxA, PFNA i PFOS ($r > 0,72$; $p < 0,05$) mogą sugerować wspólne pochodzenie z produktów konsumenckich zawierających fluorowane związki lub degradację złożonych prekursorów. Współwystępowanie Gen-X, PFUdA i PFPeA wskazuje z kolei na podobne mechanizmy emisji lub transportu środowiskowego. Związki PFOS, PFTrDS i 6:2 FTS były skorelowane ze sobą, co może świadczyć o ich wspólnym zastosowaniu, np. w pianach gaśniczych lub powłokach przemysłowych. Ponadto korelacja między 6:2 FTS a 8:2 FTS wskazuje na możliwe wspólne źródło pochodzenia, najprawdopodobniej związane z ich stosowaniem w materiałach zawierających fluorotelomery.

Zastosowanie opracowanych metod analitycznych, wspieranych analizami wielowymiarowymi, pozwoliło na przypisanie określonych grup związków do źródeł PFAS w środowisku wodnym: komunalnych (PFBA), przemysłowych (Gen-X, ADONA, PFOS, PFOA, PFHxA) oraz związanych z produktami specjalistycznymi (6:2 FTS) [P2, P5]. Otrzymane wyniki

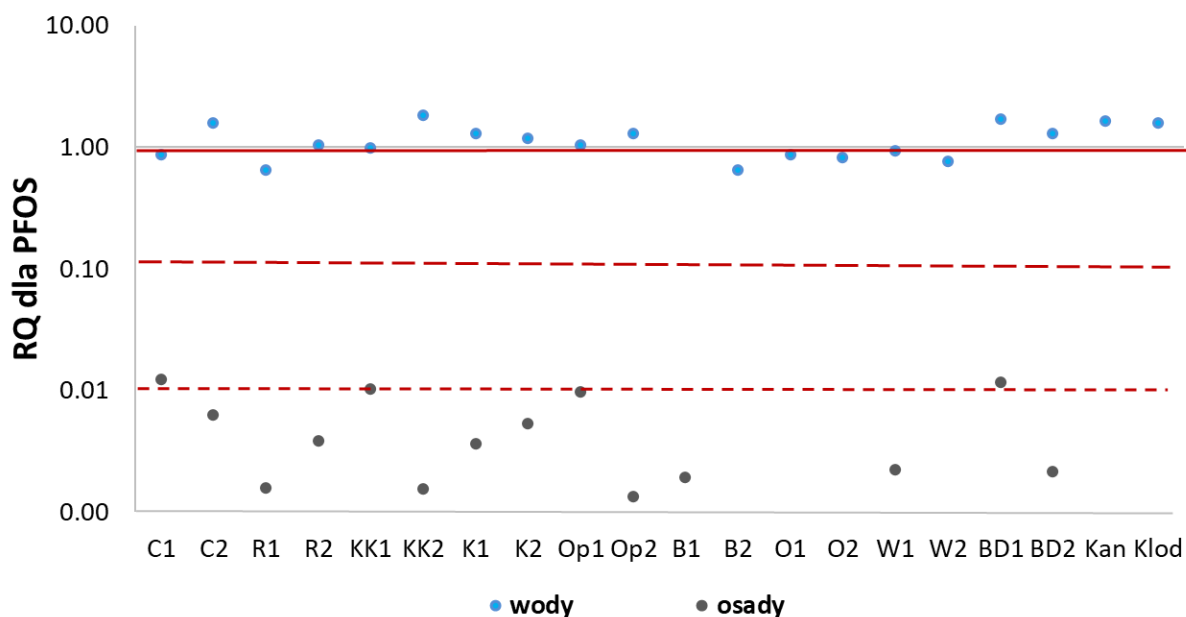
stanowią podstawę do dalszych analiz środowiskowych, a jednoznaczna identyfikacja źródeł wymaga dalszych analiz i oceny lokalnych uwarunkowań hydrologicznych [P5].

5.3 Metody analityczne w ocenie ryzyka środowiskowego

W odpowiedzi na rosnące zagrożenie środowiskowe wynikające z obecności związków poli- i perfluoroalkilowych, opracowane i zwalidowane metody analityczne posłużyły nie tylko do oznaczania tych związków w środowisku wodnym, lecz również stanowiły podstawowe narzędzie do przeprowadzenia oceny ryzyka środowiskowego związanego z ich występowaniem w wodach powierzchniowych [P2] i osadach dennych południowego odcinka Odry [P5].

W celu oszacowania potencjalnego zagrożenia dla środowiska zastosowano metodę współczynnika ryzyka (RQ, ang. *risk quotient*), polegającą na porównaniu przewidywanego, bądź oznaczonego stężenia zanieczyszczenia wykrytego w środowisku (wyrażonego w ng/l lub ng/g) z odpowiednią wartością odniesienia [P2, P5]. Ze względu na ograniczoną dostępność danych toksykologicznych dotyczących PFAS, wartości odniesienia są najczęściej dostępne jedynie dla najlepiej poznanych związków, które zostały uznane za priorytetowe w dziedzinie polityki wodnej wg Dyrektywy 2013/39/EU [81]. W przypadku wód powierzchniowych wartością referencyjną była środowiskowa norma jakości wyrażona jako średnia roczna wartość stężenia w wodzie (AA-EQS, ang. *annual average quality standards*), która zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. (Dz. U. 2021, poz. 1475) dla PFOS wynosi 0,65 ng/l w jednolitych części wód rzecznych i jeziornych [82] [P2]. Natomiast dla osadów dennych zastosowano przewidywane stężenie nie wywołujące negatywnych skutków w środowisku (PNEC, ang. *predicted no-effect concentration*), które zgodnie z technicznymi wytycznymi UE dotyczącymi oceny ryzyka substancji chemicznych dla PFOS i PFOA przyjmuje wartość odpowiednio 67 i 2060 ng/g [83] [P5]. Wartość $RQ < 0,01$ oznacza znikome ryzyko, wartościom między 0,01–0,1 i 0,1–1 przypisano odpowiednio niski i średni poziom ryzyka, natomiast $RQ \geq 1$ wskazuje wysokie ryzyko zanieczyszczenia środowiska wodnego na danym obszarze [P2, P5].

Na podstawie danych analitycznych otrzymanych przy zastosowaniu opracowanej dla matrycy wód metody stwierdzono, że w 11 z 20 badanych próbek poziomy PFOS przekraczały wartość uznawaną za bezpieczną, co oznaczało wysokie ryzyko środowiskowe (Rysunek 13). W 6 z 9 analizowanych miast wartości RQ były wyższe w punktach pomiarowych zlokalizowanych poniżej aglomeracji, co sugeruje wpływ działalności miejskiej na jakość wód. Najwyższe poziomy ryzyka stwierdzono w próbkach pochodzących z obszarów uprzemysłowionych, takich jak Brzeg Dolny (BD2) oraz rejon Kędzierzyna-Koźła (KK2), obejmujący również Kanał Gliwicki (Kan) i rzekę Kłodnicę (Klod). W pozostałych przypadkach ryzyko sklasyfikowano jako średnie. Otrzymane wyniki wskazują na wpływ presji antropogenicznej, w tym zrzutów przemysłowych i komunalnych, na jakość wód Odry. Są one zgodne z doniesieniami literaturowymi dotyczącymi innych europejskich rzek, w których również odnotowano przekroczenia wartości granicznych dla PFOS [84] [P2].



Rysunek 13. Wartości współczynnika ryzyka dla PFOS w próbkach wód (niebieskie znaczniki) i osadów (czarne znaczniki) południowego odcinka Odry.

1 – próbki przed aglomeracją; 2 – próbki za aglomeracją; C – Chałupki; R – Racibórz; KK – Kędzierzyn-Koźle; K – Krapkowice; O – Opole; B – Brzeg; O – Oława; W – Wrocław; BD – Brzeg Dolny; Kan – Kanał Gliwicki; Klod – Kłodnica

W przypadku osadów dennych wartości RQ dla PFOS mieściły się w zakresie bardzo niskiego oraz niskiego ryzyka środowiskowego (Ch1, KK1, Op1, BD1) (Rysunek 13). Kwas PFOA nie został wykryty w analizowanych próbkach. Oznacza to, że obecne w osadach Odry związki PFAS, nie stanowiły znaczącego zagrożenia dla organizmów bentosowych [P5].

Przeprowadzona w ramach niniejszej pracy ocena ryzyka środowiskowego, oparta na wynikach otrzymanych dzięki opracowanym i zwalidowanym metodom analitycznym do oznaczania PFAS w wodach powierzchniowych oraz osadach dennych rzeki Odry, po raz pierwszy dostarczyła danych dotyczących zagrożeń związanych z obecnością tych związków w środowisku rzeczonym w Polsce. Uzyskane wyniki podkreślają również konieczność uwzględnienia toksyczności większej liczby, zwłaszcza słabiej poznanych, zanieczyszczeń fluoroorganicznych, a także efektów działania mieszanin tych substancji w przyszłych ocenach ryzyka [P2].

5.4 Metody analityczne w ocenie usuwania PFAS z matryc ciekłych

Ocena skuteczności filtrów dzbankowych i butelkowych w usuwaniu PFAS

Zastosowana metoda analityczna SPE-LC-ESI-MS/MS dla matryc ciekłych umożliwiła ocenę skuteczności 17 komercyjnych filtrów: 12 dzbankowych (P1–P12) i 5 butelkowych (B1–B5), szczegółowo scharakteryzowanych w Tab. 1 pracy [P4], w usuwaniu 25 związków PFAS – w tym 20 objętych parametrem „ Σ_{20} PFAS” (zgodnie z Dyrektywą 2020/2184 [28]) oraz 5 związków nowej generacji. Metoda pozwoliła na oznaczenie 14 z 20 PFAS na poziomach poniżej 1 ng/l, spełniając wymagania jakościowe dla wody przeznaczonej do spożycia.

Wykazano, że filtry P2, P7 oraz B3 cechowały się najwyższą skutecznością, redukując stężenie Σ_{20} PFAS odpowiednio o 98%, 97% i 98%, a PFAS nowej generacji o >97%, przy

stężeniach każdego ze związków wynoszących 100 ng/l (Rys. 3a i b [P4]). Równie wysoką efektywność (>72%) uzyskano przy niższych stężeniach ($\Sigma_{20}\text{PFAS} = 100 \text{ ng/l}$) oraz w przypadku rzeczywistej próbki wody (>87%), w której $\Sigma_{20}\text{PFAS} \approx 25 \text{ ng/l}$, co potwierdziło uniwersalność tych rozwiązań (Rys. 4a–c [P4]). Co więcej, te same jednostki filtrujące wykazały również wysoką skuteczność w usuwaniu szerszego spektrum mikrozanieczyszczeń organicznych, takich jak farmaceutyki, pestycydy i substancje słabo polarne, co potwierdzają wyniki przedstawione w pracy [P3]. Oznaczenia PFAS umożliwiły także rozróżnienie trendów usuwania w zależności od długości łańcucha węglowego (związki o dłuższych łańcuchach były usuwane skuteczniej) oraz grup funkcyjnych – z wyraźnie lepszym usuwaniem PFSA względem PFCA o tej samej długości (Rys. 2a [P4]). Zjawisko to można wiązać z większą hydrofobowością PFSA, co sprzyja ich sorpcji na materiałach węglowych – analogiczne zależności zaobserwowano również dla innych zanieczyszczeń organicznych o zróżnicowanej polarności i strukturze zastosowanych w badaniu [P3]. Filtry butelkowe wykazywały wyższą skuteczność w usuwaniu PFAS o krótszych łańcuchach węglowych, co tłumaczono lepszą dostępnością mikroporów i dłuższym kontaktem wody z medium sorpcyjnym. Z kolei filtry dzbankowe, zawierające dodatkowo żywicę jonowymienną (IER, ang. *ion exchange resin*), skuteczniej usuwały PFAS długołańcuchowe, dzięki połączeniu adsorpcji na węglu aktywnym i wymiany jonowej (Rys. 2b [P4]). Korelacja rang Spearmana (Tab. 2 [P4]) potwierdziła, że najskuteczniejsze medium filtracyjne w dzbankach (P2) stanowiło połączenie aktywowanego węgla kokosowego o wysokiej powierzchni właściwej wyznaczonej metodą Brunauera–Emmetta–Teller (S_{BET}) wynoszącej 1024 m²/g oraz dużej objętości mikroporów (V_{DR} = 0,437 cm³/g), wzbogacone dodatkiem IER. Z kolei filtr butelkowy B3, wykonany z włókien węglowych (S_{BET} = 742 m²/g), osiągnął równie wysoką skuteczność, wskazując na znaczenie formy węgla i rozdrobnienia materiału (Tab. 1 [P4]).

Ograniczeniem badania była ocena pojedynczych egzemplarzy filtrów wyłącznie w warunkach jednorazowego użycia, bez uwzględnienia ich długoterminowej wydajności, jak również wpływu zużycia medium sorpcyjnego. **Mimo to opracowana metoda pozwoliła nie tylko ocenić skuteczność filtrów, ale również zidentyfikować kluczowe czynniki wpływające na usuwanie PFAS, takie jak struktura porów, obecność żywicy jonowymiennej i wielkość cząstek. Uzyskane dane mogą stanowić podstawę do projektowania bardziej efektywnych materiałów filtracyjnych oraz rozwoju przyszłych technologii oczyszczania wody. Wyniki potwierdzają także skuteczność dostępnych rozwiązań domowych w poprawie jakości i bezpieczeństwa wody, co ma istotne znaczenie z perspektywy zdrowia publicznego.**

Ocena pogłębianych procesów redukcyjnych (ARP) jako narzędzia oczyszczania ścieków z PFAS

Do badań nad oceną procesów usuwania PFAS ze środowiska wodnego wybrano wzbudzającą istotne obawy sól amonową kwasu dimerowego tlenku heksafluoropropylenu (HFPO-DA), znaną handlowo jako GenX [P6], wprowadzoną w 2010 r. do przemysłowej produkcji fluoropolimerów jako deklarowany, bezpieczniejszy zamiennik historycznie wykorzystywanego PFOA [85]. Z czasem wykazano, że związek ten charakteryzuje się wysoką trwałością środowiskową, bardzo niską biodegradowalnością (<1% w ciągu 28 dni) [86] oraz potencjalną toksycznością, obejmującą uszkodzenia wątroby, nerek i działanie rozwojowe [59]

[P6]. Zanieczyszczenia tym związkiem wód powierzchniowych, szczególnie w pobliżu zakładów przemysłowych, osiąga wartość od kilkuset do nawet 4500 ng/l [P2]. Ponadto możliwości usuwania GenX za pomocą konwencjonalnych metod oczyszczania i uzdatniania są ograniczone [P4]. W 2024 r. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska ustanowiła krajowy limit stężenia GenX w wodzie pitnej na poziomie 10 ppt [86].

Opracowana w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej metoda analityczna LC-MS/MS do ilościowego oznaczania GenX, została użyta do oceny skuteczności jego degradacji, a poprzez śledzenie obecności i zmian stężeń TP, do określenia możliwych ścieżek jego przemian. Dzięki niskiej podatności na efekty matrycowe (prowadzenie analiz bezpośrednio w środowisku reakcyjnym, zarówno podczas inicjacji, jak i monitorowania procesu), metoda pozwoliła na precyzyjne śledzenie zmian stężeń związku macierzystego i TP w czasie reakcji, wyznaczenie parametrów kinetycznych oraz ocenę wydajności energetycznej efektywności procesu. W ramach prowadzonych prac badawczych przeprowadzono optymalizację warunków procesu fotoredukcji GenX poprzez dobór najskuteczniejszego układu sensybilizatorów siarczynowo-jodkowych ($\text{SO}_3^{2-}/\text{I}^-$), ich stężeń i wzajemnych proporcji, a także pH środowiska reakcyjnego. Dodatkowe wspomaganie promieniowaniem UV takiego układu w warunkach wysokiego pH, generuje wysoko reaktywne elektrony hydratowane (e_{aq}^-), odpowiedzialne za rozpad wiązań C–F. Podejście to stanowi podstawę działania pogłębionych procesów redukcyjnych (ARP, ang. *advanced reduction processes*), jednej z nowoczesnych i intensywnie rozwijanych technologii remediacji PFAS, obok takich metod jak degradacja sonochemiczna, spalanie, rozkłady mechanochemiczne, napromienianie wiązką elektronów lub promieniowaniem gamma, a także pogłębione procesy utleniania (AOPs, ang. *advanced oxidation processes*) [87].

Zastosowanie układu UV/S+I (10 mM SO_3^{2-} + 2 mM I^-) przy pH=12 umożliwiło całkowitą degradację GenX w ciągu 30 minut, przy szybkości reakcji $k = 0,152 \text{ min}^{-1}$ i najwyższej efektywności energetycznej ($\text{EE/O} = 126 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) (Tab. S5 [P6]). Dla porównania, zastosowanie samych siarczynów lub jodków prowadziło do procesu odpowiednio ~3 i ~100 razy wolniejszego oraz ~3 i ~130 razy bardziej energochłonnego (Rys. 1b, Tab. S5 [P6]). Najwyższą skuteczność degradacji zaobserwowano przy pH=12 – reakcja była 4–5 razy szybsza niż przy pH=8–10 (Rys. 2b [P6]). Wyższe pH sprzyjało też szybszej eliminacji produktów transformacji (Rys. S4, S6 [P6]), co sugeruje sprawniejsze przejście do końcowej mineralizacji. Efektywność procesu została potwierdzona dla różnych stężeń GenX (0,005–0,5 mg/l), przy czym najwyższe wartości k i EE/O odnotowano dla stężeń zbliżonych do poziomów środowiskowych (Rys. S5 [P6]). Porównanie z PFOA potwierdziło wyższą podatność tego związku na degradację: 99,4% PFOA zredukowano w 15 minut ($k = 0,356 \text{ min}^{-1}$), podczas gdy dla GenX wymagane było 30 minut (Rys. 4 [P6]), a zużycie energii dla PFOA ($\text{EE/O} = 54 \text{ kWh}\cdot\text{m}^{-3}$) było ponad dwukrotnie niższe niż dla GenX.

Opracowany układ UV/S+I został następnie skutecznie zastosowany do degradacji PFAS w pięciu różnych typach rzeczywistych ścieków (nieoczyszczonych i oczyszczonych w technologii oczyszczalni mechaniczno-biologicznej), o zróżnicowanym składzie chemicznym i pochodzeniu (Tab. 2 [P6]). Najwyższą skuteczność degradacji uzyskano dla ścieków oczyszczonych, gdzie po 90 minutach usunięto 57% GenX i 98% PFOA (Rys. 5a–b [P6]). W próbkach ścieków nieoczyszczonych obserwowano silne zróżnicowanie skuteczności,

co wynikało z obecności substancji zakłócających (DOM, NO_3^- , NO_2^-), które pełniły funkcję konkurencyjnych pochłaniaczy e_{aq}^- . Częściowe defluorowanie GenX i PFOA potwierdzało rozpad wiązań C–F w większości matryc (Tab. S8 [P6]).

Metoda analityczna opracowana na potrzeby badań [P6] stanowiła kluczowe narzędzie umożliwiające ilościowe i jakościowe monitorowanie degradacji GenX i PFOA oraz TPów w warunkach opracowanego procesu ARP. Metoda umożliwiła także śledzenie kinetyki reakcji i ocenę jej efektywności energetycznej, co posłużyło do optymalizacji technologii degradacji PFAS w ciekłych matrycach środowiskowych. Technologia wykazuje największy potencjał w środowisku alkalicznym, co otwiera perspektywy zastosowania w trudnych do oczyszczenia ściekach przemysłowych o wysokich wartościach pH (odpady z przemysłu chemicznego, farmaceutycznego, tekstylnego, papierniczego, ścieki po elektropolimeryzacji, czy po regeneracji złoża jonowymiennych i procesach membranowych). **Zaletą procesu jest jego umiarkowanie krótki czas (relatywnie krótkie czasy zatrzymania ścieków w porównaniu np. z odwróconą osmozą lub AOPs) oraz ograniczone powstawanie odpadów wtórnych (głównym produktem pośrednim był TFA, związek trwały, ale o relatywnie niskiej ostrej toksyczności). Technologia wpisuje się tym samym w założenia gospodarki o obiegu zamkniętym i cele Europejskiego Zielonego Ładu.** W kolejnych etapach badań wskazane jest dalsza optymalizacja procesu pod kątem wdrożeń w skali technicznej, w zaawansowanych systemach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.

Ocena efektywności technologii oczyszczania ścieków w usuwaniu PFAS

Obecność PFAS w ściekach i osadach stanowi istotne wyzwanie, ponieważ konwencjonalne oczyszczalnie ścieków nie są przystosowane do ich skutecznego usuwania [88,89]. Opracowana w ramach niniejszej pracy doktorskiej metoda oznaczania wybranych PFAS w próbkach ciekłych, pozwoliła na pozyskanie wiedzy kolejno wykorzystanej do opracowania metody do oceny efektywności usuwania tych związków w procesach oczyszczania ścieków w ramach międzynarodowego projektu Interreg. Dzięki zastosowaniu tej metody możliwe jest przeprowadzenie analiz próbek pobranych przed i po procesie oczyszczania w różnych obiektach, co pozwala na ocenę stopnia redukcji PFAS oraz identyfikację zróżnicowanej skuteczności procesów ich usuwania.

Wyniki oznaczeń PFAS posłużą do wytypowania związków najtrudniejszych do usunięcia, które zostaną wykorzystane przy opracowywaniu nowych materiałów sorpcyjnych. Materiały te mogą w przyszłości stanowić wsparcie lub uzupełnienie istniejących technologii oczyszczania ścieków w zakresie usuwania mikrozanieczyszczeń, w tym PFAS.

5.5 Metody analityczne w ustalaniu ścieżek transformacji wybranych PFAS

W celu zbadania produktów transformacji (TPów) zastosowano wcześniej omówiony związek polifluoroalkilowy GenX, poddany degradacji przy użyciu opracowanego procesu ARP [P6]. Równolegle, w celu śledzenia ścieżek transformacji GenX, opracowano i zastosowano zintegrowane podejście łączące analizę celowaną znanych produktów degradacji z analizą przesiewowo-potwierdzającą o charakterze półcelowanym, ukierunkowaną na identyfikację słabiej poznanych, przejściowych TPów [P6].

Analizę celowaną (TA, ang. *targeted analysis*) przeprowadzono z wykorzystaniem selektywnego i czułego spektrometru mas typu potrójny kwadrupol, pracującego w trybie MRM. Podejście to umożliwiło ilościowe oznaczenie stężeń zarówno związku macierzystego (GenX), jak i głównych, dobrze scharakteryzowanych TPś, takich jak kwas perfluoropropionowy (PFPA) oraz kwas trifluorooctowy (TFA), należących do najprostszych związków fluorowanych, powszechnie raportowanych jako produkty degradacji różnych klas PFAS. Oznaczenia wykonano na podstawie krzywych kalibracyjnych uzyskanych przy użyciu substancji wzorcowych. W badanych układach reakcyjnych potwierdzono ich obecność oraz śledzono zmiany ich stężeń w czasie trwania eksperymentu [P6].

Do identyfikacji TPś GenX zastosowano zintegrowane podejście przesiewowo-potwierdzające o charakterze półcelowanym: MRM-IDA-EPI. Do tego celu użyto spektrometr QTrap 4500, z możliwością pułapkowania i sekwencyjnego wypuszczania jonów, a przetwarzanie danych przeprowadzono przy użyciu oprogramowania Sciex OS. Na podstawie kompleksowego przeglądu literatury opracowano listę około 20 potencjalnych TPś, które mogły tworzyć się w wyniku fotodegradacji GenX. W oparciu o przewidywane ścieżki fragmentacji tych TPś, zaproponowano odpowiednie jony fragmentacyjne, tworząc pary pseudo-MRM (p-MRM). W zależności od złożoności strukturalnej poszczególnych TPś, zastosowano parametry instrumentalne takie jak DP, CE oraz CXP przybliżone do parametrów ustalonych na drodze optymalizacji dla GenX, TFA i PFPA. W kolejnym etapie spektrometr przechodził w tryb umożliwiający inteligentne, warunkowe przełączanie pomiędzy różnymi trybami analizy w czasie rzeczywistym (IDA, ang. *information-dependent acquisition*). Po przekroczeniu ustalonego progu intensywności sygnału (200 cps), system automatycznie uruchamiał tryb wzmocnionego skanowania jonów potomnych (EPI, ang. *enhanced product ion*), rejestrując pełne widmo fragmentacyjne danego jonu macierzystego. Uzyskanie tego widma było możliwe dzięki wykorzystaniu analizatora Q3 w trybie liniowej pułapki jonowej (LIT, ang. *linear ion trap*). Zarejestrowane widma fragmentacyjne stanowiły podstawę do wstępnej interpretacji strukturalnej identyfikowanych TPś, a opracowane podejście umożliwiło potwierdzenie obecności TPś wyselekcjonowanych na podstawie listy, a także, mimo ograniczeń ilościowych podejścia p-MRM, pozwoliło na ocenę dynamiki powstawania i zaniku TPś w czasie reakcji na podstawie porównania powierzchni pików chromatograficznych [P6].

Zidentyfikowano osiem TPś (TP311, TP161, TP141, TP365, TP348, TP145, a także TFA i PFPA), oznaczonych kolorem zielonym na Rys. 3 w pracy [P6]. Obecność tych związków potwierdzono na podstawie widm masowych (Rys. S8 [P6]). Wśród nich dominowały trwałe produkty końcowe, takie jak PFPA i TFA. Analiza kinetyki wykazała, że największe stężenia produktów przemian obserwowano po 10 minutach w układzie z siarczynem, natomiast w obecności siarczynu i jodku maksymalne wartości osiągnęto już po 5 minutach co sugeruje, że dodatek jodków przyspiesza procesy degradacyjne i ułatwia rozpad produktów pośrednich (Rys. S6 [P6]). Niemniej jednak, całkowita mineralizacja nie została osiągnięta, a niektóre związki trwałe – szczególnie TFA – wykazywały tendencję do akumulacji w trakcie reakcji [P6]. **Opracowane podejście analityczne MRM-IDA-EPI umożliwiło ilościowe śledzenie kinetyki rozkładu GenX oraz identyfikację głównych produktów transformacji, jednak brak zastosowania spektrometrii mas wysokiej rozdzielczości (HRMS) ograniczył możliwość pełnego**

scharakteryzowania wszystkich TP*s* i potwierdzenia niektórych proponowanych ścieżek degradacji. W kolejnych etapach badań wskazana byłaby również ocena toksyczności powstałych TP*s*.

6. Opis prac wdrożeniowych

W czasie składania założeń do rozprawy doktorskiej w 2021 roku dostępność specjalistycznych analiz PFAS w Polsce była ograniczona. Zgodnie ze stanem na tamten moment, jedynie jedno laboratorium w kraju deklarowało możliwość oznaczania PFAS w próbkach środowiskowych, żywności oraz materiałach opakowaniowych. Brak szeroko dostępnych, zwalidowanych procedur badawczych oraz narastające zainteresowanie tą grupą zanieczyszczeń, zarówno ze strony środowisk naukowych, jak i legislacyjnych, wskazywały na pilną potrzebę opracowania krajowych rozwiązań analitycznych. Odpowiedzią na te potrzeby było wdrożenie kompleksowych działań realizowanych w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej, prowadzonych w trybie doktoratu wdrożeniowego.

W ramach rozprawy doktorskiej realizowanej w programie Doktorat Wdrożeniowy wykonano wszystkie prace wdrożeniowe przewidziane w Indywidualnym Planie Badawczym. Obejmowały one kolejno następujące działania:

1. Opracowanie innowacyjnej, w pełni zwalidowanej metody wydzielania i oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych w próbkach środowiskowych.

W ramach pracy **opracowano i zwalidowano cztery nowe procedury analityczne do oznaczania 25 związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w wodach, ściekach, osadach oraz tkankach roślinnych**. Metoda dla próbek wód została dostosowana do przyszłych wymogów legislacyjnych Unii Europejskiej wynikających z Dyrektywy 2020/2184.

- Metoda oznaczania 25 związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w próbkach wód (powierzchniowych, przeznaczonych do spożycia przez ludzi) z zastosowaniem LC-MS/MS.
- Metoda oznaczania 25 związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w próbkach ścieków z zastosowaniem LC-MS/MS.
- Metoda oznaczania 25 związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w próbkach osadów i gleb z zastosowaniem LC-MS/MS.
- Metoda oznaczania 25 związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w próbkach tkanek roślinnych z zastosowaniem LC-MS/MS.

Opracowane procedury analityczne zostały ujęte w dokumentacji systemowej Grupy Badawczej Analityka, Łukasiewicz – ICSO "Blachownia", co stanowi podstawę do wdrożenia nowych usług analitycznych do oferty rynkowej Instytutu, opartych na zwalidowanych procedurach badawczych.

2. Opracowanie innowacyjnej metody wydzielania i identyfikacji produktów transformacji oznaczanych związków poli- i perfluoroalkilowych w próbkach środowiskowych.

Dla wybranych związków opracowano **dwie nowe procedury analityczne do identyfikacji produktów transformacji** wybranych związków polifluoroalkilowych (GenX) i perfluoroalkilowych (PFOA) w roztworach.

- Identyfikacja produktów transformacji GenX z zastosowaniem LC-MS/MS w trybie MRM-IDA-EPI.
- Identyfikacja produktów transformacji PFOA z zastosowaniem LC-MS/MS w trybie MRM-IDA-EPI.

3. Wdrożenie użytecznej usługi pozwalającej na wydzielenie i oznaczenie związków poli- i perfluoroalkilowych w próbkach środowiskowych w Łukasiewicz – ICSO "Blachownia".

W Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" wdrożono usługę, która umożliwia identyfikację i oznaczanie 25 związków z grupy PFAS i ich wybranych produktów transformacji w różnych matrycach środowiskowych, ze szczególnym uwzględnieniem wód, zgodnie z wymaganiami Dyrektywy 2020/2184. Zastosowana metodyka oparta na wysokosprawnej chromatografii cieczowej sprzężonej z tandemową spektrometrią mas zapewnia wysoką precyzję oznaczeń i pełną zgodność z obowiązującymi regulacjami oraz standardami europejskimi, wspierając działania na rzecz ochrony zdrowia publicznego i środowiska. Opracowana specjalistyczna usługa analityczna stanowi innowacyjną odpowiedź na planowane zmiany legislacyjne oraz rosnące zapotrzebowanie na monitoring związków PFAS w środowisku.

W ramach prac wdrożeniowych zintegrowano nowe usługi analityczne z działalnością komercyjną Instytutu, poszerzając ofertę badań środowiskowych skierowaną do szerokiego grona odbiorców. Wprowadzono do oferty:

- **nowe usługi analityczne dotyczące próbek ciekłych** (wody przeznaczone do spożycia przez ludzi, wody powierzchniowe, ścieki), dedykowane m.in. zakładom wodociągowym i przedsiębiorstwom dostarczającym wodę pitną, jednostkom administracji publicznej odpowiedzialnym za ochronę środowiska, oczyszczalniom ścieków, firmom gospodarki komunalnej, zakładom przemysłowym generującym ścieki zawierające PFAS oraz organizacjom zajmującym się oceną ryzyka środowiskowego i zdrowotnego;
- **nowe usługi analityczne w zakresie analiz próbek stałych** (osady, gleby, tkanki roślinne), opracowane z myślą o instytucjach monitorujących środowisko glebowe i gruntowo-wodne, właścicielach i zarządcach terenów zdegradowanych, podmiotach realizujących rekultywację gruntów i badania środowiskowe, organach administracji lokalnej i centralnej odpowiedzialnych za działania prewencyjne lub remediacyjne, producentach i użytkownikach osadów ściekowych, kompostów i nawozów organicznych, a także jednostkach oceniających ryzyko przenikania PFAS do żywności i łańcucha pokarmowego.

Wdrożone rozwiązania przyczyniły się do umocnienia pozycji Instytutu Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" jako wyspecjalizowanego ośrodka analitycznego świadczącego nowoczesne, niszowe usługi w zakresie analizy zanieczyszczeń środowiskowych. Jednocześnie wzbogacono know-how Sieć Badawcza Łukasiewicz w zakresie oznaczania trwałych związków chemicznych, budzących współczesne obawy, w złożonych matrycach środowiskowych. Usługa oznaczania substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w próbkach ciekłych została również umieszczona w folderze ofert instytutów, opracowanym przez Centrum Łukasiewicz.

W celu upowszechnienia oferty i dotarcia do potencjalnych odbiorców przygotowano i rozpowszechniono materiały informacyjne w postaci profesjonalnych ulotek, a także opracowano dedykowaną stronę internetową pod adresem:

<https://icso.lukasiewicz.gov.pfas/>. Tym samym zaplanowane w ramach doktoratu działania wdrożeniowe zostały w pełni zrealizowane, a opracowane rozwiązania trafiły do oferty komercyjnej Instytutu.



7. Podsumowanie i wnioski

Związki poli- i perfluoroalkilowe, ze względu na wysoką trwałość chemiczną, właściwości hydro- i lipofobowe oraz szerokie zastosowanie przemysłowe, należą obecnie do najbardziej niepokojących zanieczyszczeń środowiskowych. Obecne w wodzie, glebie i organizmach żywych, charakteryzują się dużą odpornością na naturalne procesy degradacji, co utrudnia ich usuwanie i sprawia, że ich wykrywanie, kontrola oraz eliminacja stają się przedmiotem rosnącego zainteresowania naukowego i regulacyjnego. W odpowiedzi na potrzebę skutecznego monitorowania tych związków oraz w świetle nadchodzących regulacji unijnych, w tym Dyrektywy 2020/2184, w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej **opracowano i wdrożono zestaw innowacyjnych procedur analitycznych do oznaczania 25 związków PFAS** (20 perfluorowanych kwasów sulfonowych i karboksylowych wskazanych w Dyrektywie oraz 5 PFAS nowej generacji o potencjalnych właściwościach toksycznych) wraz z ich wybranymi produktami transformacji, w różnych matrycach środowiskowych, takich jak wody, ścieki, osady, gleby i tkanki roślinne.

Zakres pracy obejmował **opracowanie i pełną walidację czterech metod analitycznych, z użyciem LC-MS/MS** w trybie sMRM. W celu uzyskania jak najwyższej czułości, selektywności i dokładności pomiarów, metody zostały zoptymalizowane z najwyższą dbałością o dobór kluczowych parametrów zarówno spektrometru masowego (DP, CE, CXP, CUR, TEM, GS1, GS2, IS, docelowe czasy skanowania w trybie sMRM), jak i warunków rozdzielania chromatograficznego (rodzaj kolumny chromatograficznej, temperatura, faza ruchoma, program elucji). W zależności od rodzaju matrycy zastosowano różne strategie ekstrakcji analitów, takie jak SPE, QuEChERS oraz ADE-SLE, systematycznie dobierając poszczególne parametry, jak również wspierając proces optymalizacji metodami statystycznymi tj. DoE. Do kompensacji efektów matrycowych oraz poprawy powtarzalności wyników wykorzystano 18 wzorców wewnętrznych znakowanych izotopowo. Opracowane metody spełniały kryteria oznaczeń śladowych, uzyskując niskie granice oznaczalności, dobre odzyski i wysoką powtarzalność, a także wykazywały umiarkowany poziom zgodności z zasadami zielonej chemii określony na podstawie 4 niezależnych narzędzi do oceny ekologiczności. Ze względu na śladowe stężenia PFAS i wysokie ryzyko kontaminacji, podczas opracowywania metod zachowano rygorystyczne warunki analityczne, m.in. stosując kolumnę opóźniającą oraz materiały wolne od PFAS.

Opracowane i zwalidowane **metody analityczne zostały wykorzystane do wielu celów badawczych i wdrożeniowych, obejmujących monitoring środowiska, ocenę ryzyka oraz technologii oczyszczania, a także identyfikację produktów transformacji PFAS.**

W próbkach wód powierzchniowych i osadów dennych Odry potwierdzono obecność PFAS, z dominacją krótkołańcuchowych kwasów perfluorokarboksylowych. Stwierdzono przestrzenne zróżnicowanie składu i stężeń, zależne od lokalizacji i charakteru źródeł emisji. Związki nowej generacji, takie jak ADONA i GenX, były obecne szczególnie w obszarach przemysłowych. Wyniki analiz statystycznych (PCA, HCA) pozwoliły na wyszczególnienie grup próbek różniących się profilem PFAS w zależności od lokalizacji oraz typu matrycy, wskazujące na obecność związków pochodzenia komunalnego (PFBA), przemysłowego (ADONA, GenX,

PFOS, PFOA) oraz specjalistycznego (6:2 FTS). Korelacje pomiędzy poszczególnymi związkami potwierdziły ich wspólne źródła i mechanizmy transportu środowiskowego.

Ocena ryzyka środowiskowego związanego z obecnością PFAS w wodach i osadach rzeki Odry, przeprowadzona w oparciu o metodę współczynnika ryzyka, wykazała istotne zagrożenie dla środowiska wodnego wynikające z obecności PFOS – na podstawie porównania stężeń zmierzonych z wartościami EQS dla wód oraz PNEC dla osadów. Wysokie ryzyko ekologiczne stwierdzono w ponad połowie analizowanych próbek wód, szczególnie w rejonach o nasilonej działalności przemysłowej, takich jak Brzeg Dolny i Kędzierzyn-Koźle, co wskazuje na wyraźną presję antropogeniczną na tym odcinku rzeki. W przypadku osadów odnotowano jedynie niskie lub bardzo niskie ryzyko, a PFOA nie został wykryty w żadnej z analizowanych próbek. Przeprowadzona ocena stanowi pierwsze w Polsce opracowanie dotyczące zagrożeń środowiskowych związanych z obecnością PFOS w rzece Odra i podkreśla potrzebę określenia wartości granicznych dla pozostałych związków z grupy PFAS oraz uwzględnienia efektów mieszanin w przyszłych analizach ryzyka.

W badaniu skuteczności komercyjnych filtrów dzbankowych i butelkowych wykazano, że wybrane modele usuwały ponad 95% PFAS, w tym związki nowej generacji. Efektywność usuwania zależała od długości łańcucha węglowego, typu grupy funkcyjnej oraz parametrów materiałów filtracyjnych, takich jak powierzchnia właściwa i objętość mikroporów. Uzyskane dane stanowią podstawę do dalszego projektowania materiałów sorpcyjnych o podwyższonej skuteczności.

Oceniając efektywność pogłębionych procesów redukcyjnych, wykazano, że układ UV/S+I wspomagany UV umożliwia skuteczną degradację GenX i PFOA, zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i w rzeczywistych ściekach. Proces ten prowadzony przy pH=12, pozwolił na szybki rozkład związków (do 30 minut), przy jednoczesnym ograniczeniu powstawania produktów ubocznych. Technologia ta wykazuje duży potencjał w oczyszczaniu ścieków przemysłowych o wysokich wartościach pH.

Podjęto także prace nad skutecznością oczyszczalni ścieków w usuwaniu PFAS, co dostarcza nowej wiedzy na temat efektywności współczesnych systemów oczyszczania oraz stanowi podstawę do projektowania nowych materiałów sorpcyjnych, które w przyszłości mogą wspierać lub uzupełniać istniejące technologie w zakresie eliminacji PFAS i innych mikrozanieczyszczeń.

Identyfikację ścieżek transformacji GenX przeprowadzono przy użyciu podejścia łączącego analizę celowaną i półcelowaną. Zidentyfikowano osiem produktów degradacji, w tym trwale PFPA i TFA. Obserwowano dynamiczne zmiany ich stężeń w czasie trwania procesu, a dodatek jodków znacząco przyspieszał przemiany. Pomimo skutecznej degradacji związku macierzystego, nie osiągnięto pełnej mineralizacji próbek. Identyfikacja kolejnych TP's wymaga dalszych badań z zastosowaniem technik wysokiej rozdzielczości. Wskazane byłoby również uwzględnienie oceny toksyczności powstających związków.

Zrealizowane w ramach pracy doktorskiej badania pozwoliły również na pogłębienie wiedzy na temat obecności PFAS w środowisku w Polsce i jej upowszechnienie w postaci opracowań i publikacji. Stanowią one praktyczne kompendium wiedzy, które może stać się podstawą do wypracowania skutecznych strategii ograniczających zagrożenia zdrowotne. Efekty projektu przyczyniają się nie tylko do rozwoju nauki i wzrostu świadomości

społecznej, ale mogą być również wykorzystane w procesie kształtowania krajowej polityki prozdrowotnej.

Metody opracowane w ramach rozprawy zostały wdrożone w Łukasiewicz – ICSO "Błachownia", gdzie wspierają nowe usługi analityczne związane z oznaczaniem PFAS w próbkach środowiskowych. Zakres wdrożenia objął dokumentację systemową oraz działania promujące usługę, co stanowi potwierdzenie realizacji założonych celów pracy.

8. Bibliografia

- [1] H. Singh Gujral, D.G. Singh, Industrialization and its impact on human health – a critical appraisal, *J Stud Res* 11 (2022). <https://doi.org/10.47611/jsrhs.v11i4.3037>.
- [2] M.G. Evich, M.J.B. Davis, J.P. McCord, B. Acrey, J.A. Awkerman, D.R.U. Knappe, A.B. Lindstrom, T.F. Speth, C. Tebes-Stevens, M.J. Strynar, Z. Wang, E.J. Weber, W.M. Henderson, J.W. Washington, Per- and polyfluoroalkyl substances in the environment, *Science* 375 (2022) eabg9065. <https://doi.org/10.1126/science.abg9065>.
- [3] M.-E. Dimitrakopoulou, M. Karvounis, G. Marinos, Z. Theodorakopoulou, E. Aloizou, G. Petsangourakis, M. Papakonstantinou, G. Stoitsis, Comprehensive analysis of PFAS presence from environment to plate, *Npj Sci Food* 8 (2024) 80. <https://doi.org/10.1038/s41538-024-00319-1>.
- [4] EPA U. S., United States Environmental Protection Agency-PFAS Master List of PFAS substances (Version 2). 2020, (n.d.). <https://comptox.epa.gov/dashboard/chemical-lists/pfasmaster> (accessed June 30, 2025).
- [5] Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances, OECD (2021). https://www.oecd.org/en/publications/reconciling-terminology-of-the-universe-of-per-and-polyfluoroalkyl-substances_e458e796-en.html (accessed June 30, 2025).
- [6] M.P. Krafft, J.G. Riess, Selected physicochemical aspects of poly- and perfluoroalkylated substances relevant to performance, environment and sustainability—Part one, *Chemosphere* 129 (2015) 4–19. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.08.039>.
- [7] P. Dewapriya, L. Chadwick, S.G. Gorji, B. Schulze, S. Valsecchi, S. Samanipour, K.V. Thomas, S.L. Kaserzon, Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in consumer products: Current knowledge and research gaps, *Journal of Hazardous Materials Letters* 4 (2023) 100086. <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100086>.
- [8] R.C. Buck, J. Franklin, U. Berger, J.M. Conder, I.T. Cousins, P. de Voogt, A.A. Jensen, K. Kannan, S.A. Mabury, S.P. van Leeuwen, Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in the Environment: Terminology, Classification, and Origins, *Integr Environ Assess Manag* 7 (2011) 513–541. <https://doi.org/10.1002/ieam.258>.
- [9] J. Glüge, M. Scheringer, I. T. Cousins, J. C. DeWitt, G. Goldenman, D. Herzke, R. Lohmann, C. A. Ng, X. Trier, Z. Wang, An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS), *Environmental Science: Processes & Impacts* 22 (2020) 2345–2373. <https://doi.org/10.1039/D0EM00291G>.
- [10] H.D. Whitehead, M. Venier, Y. Wu, E. Eastman, S. Urbanik, M.L. Diamond, A. Shalin, H. Schwartz-Narbonne, T.A. Bruton, A. Blum, Z. Wang, M. Green, M. Tighe, J.T. Wilkinson, S. McGuinness, G.F. Peaslee, Fluorinated Compounds in North American Cosmetics, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 8 (2021) 538–544. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.1c00240>.
- [11] M. Sun, E. Arevalo, M. Strynar, A. Lindstrom, M. Richardson, B. Kearns, A. Pickett, C. Smith, D.R.U. Knappe, Legacy and Emerging Perfluoroalkyl Substances Are Important Drinking Water Contaminants in the Cape Fear River Watershed of North Carolina, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 3 (2016) 415–419. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00398>.
- [12] T. Wang, P. Wang, J. Meng, S. Liu, Y. Lu, J.S. Khim, J.P. Giesy, A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China, *Chemosphere* 129 (2015) 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.021>.
- [13] J.P. Giesy, K. Kannan, Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1339–1342. <https://doi.org/10.1021/es001834k>.
- [14] V. Boiteux, X. Dauchy, C. Bach, A. Colin, J. Hemard, V. Sagres, C. Rosin, J.-F. Munoz, Concentrations and patterns of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in a river and three drinking water treatment plants near and far from a major production source, *Science of The Total Environment* 583 (2017) 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.079>.
- [15] T.G. Schwanz, M. Llorca, M. Farré, D. Barceló, Perfluoroalkyl substances assessment in drinking waters from Brazil, France and Spain, *Sci Total Environ* 539 (2016) 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.034>.
- [16] D. Savoca, A. Pace, Bioaccumulation, Biodistribution, Toxicology and Biomonitoring of Organofluorine Compounds in Aquatic Organisms, *International Journal of Molecular Sciences* 22 (2021) 6276. <https://doi.org/10.3390/ijms22126276>.

- [17] B. Khan, R.M. Burgess, M.G. Cantwell, Occurrence and Bioaccumulation Patterns of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the Marine Environment, *ACS EST Water* 3 (2023) 1243–1259. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.2c00296>.
- [18] F. Coperchini, L. Croce, G. Ricci, F. Magri, M. Rotondi, M. Imbriani, L. Chiovato, Thyroid Disrupting Effects of Old and New Generation PFAS, *Frontiers in Endocrinology* 11 (2021). <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fendo.2020.612320> (accessed July 1, 2022).
- [19] H. Brunn, G. Arnold, W. Körner, G. Rippen, K.G. Steinhäuser, I. Valentin, PFAS: forever chemicals—persistent, bioaccumulative and mobile. Reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites, *Environmental Sciences Europe* 35 (2023) 20. <https://doi.org/10.1186/s12302-023-00721-8>.
- [20] E. Panieri, K. Baralic, D. Djukic-Cosic, A. Buha Djordjevic, L. Saso, PFAS Molecules: A Major Concern for the Human Health and the Environment, *Toxics* 10 (2022) 44. <https://doi.org/10.3390/toxics10020044>.
- [21] Y. Li, T. Fletcher, D. Mucs, K. Scott, C.H. Lindh, P. Tallving, K. Jakobsson, Half-lives of PFOS, PFHxS and PFOA after end of exposure to contaminated drinking water, *Occup Environ Med* 75 (2018) 46–51. <https://doi.org/10.1136/oemed-2017-104651>.
- [22] G. Zheng, E. Schreder, J.C. Dempsey, N. Uding, V. Chu, G. Andres, S. Sathyanarayana, A. Salamova, Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in Breast Milk: Concerning Trends for Current-Use PFAS, *Environ Sci Technol* 55 (2021) 7510–7520. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c06978>.
- [23] A.P. Starling, J.L. Adgate, R.F. Hamman, K. Kechris, A.M. Calafat, X. Ye, D. Dabelea, Perfluoroalkyl Substances during Pregnancy and Offspring Weight and Adiposity at Birth: Examining Mediation by Maternal Fasting Glucose in the Healthy Start Study, *Environmental Health Perspectives* 125 (2017) 067016. <https://doi.org/10.1289/EHP641>.
- [24] P. Tarapore, B. Ouyang, Perfluoroalkyl Chemicals and Male Reproductive Health: Do PFOA and PFOS Increase Risk for Male Infertility?, *International Journal of Environmental Research and Public Health* 18 (2021) 3794. <https://doi.org/10.3390/ijerph18073794>.
- [25] EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (EFSA CONTAM Panel), D. Schrenk, M. Bignami, L. Bodin, J.K. Chipman, J. del Mazo, B. Grasl-Kraupp, C. Hogstrand, L. (Ron) Hoogenboom, J. Leblanc, C.S. Nebbia, E. Nielsen, E. Ntzani, A. Petersen, S. Sand, C. Vleminckx, H. Wallace, L. Barregård, S. Ceccatelli, J. Cravedi, T.I. Halldorsson, L.S. Haug, N. Johansson, H.K. Knutsen, M. Rose, A. Roudot, H. Van Loveren, G. Vollmer, K. Mackay, F. Riolo, T. Schwerdtle, Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food, *EFSA* 18 (2020). <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2020.6223>.
- [26] W.K. Poland, Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych. Sztokholm.2001.05.22. - Dz.U.2009.14.76, *OpenLEX* (n.d.). <https://sip.lex.pl/akty-prawne/dzuzdziennik-ustaw/konwencja-sztokholmska-w-sprawie-trwalych-zanieczyszczen-organicznych-17517315> (accessed April 25, 2022).
- [27] P.O. of the E. Union, CELEX1, Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2013/39/UE z dnia 12 sierpnia 2013 r. zmieniająca dyrektywy 2000/60/WE i 2008/105/WE w zakresie substancji priorytetowych w dziedzinie polityki wodnej Tekst mający znaczenie dla EOG, (2013). <http://op.europa.eu/pl/publication-detail/-/publication/296e91b8-4610-11e3-ae03-01aa75ed71a1> (accessed April 21, 2023).
- [28] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (wersja przekształcona) (Tekst mający znaczenie dla EOG), 2020. <http://data.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj/pol> (accessed July 13, 2022).
- [29] C/2024/4910 Zawiadomienie Komisji – Wytoczne techniczne dotyczące metod analizy do celów monitorowania substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, (n.d.).
- [30] PN-EN 17892:2024 - Jakość wody — Oznaczanie wybranych substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w wodzie przeznaczonej do spożycia — Metoda z wykorzystaniem chromatografii cieczowej/tandemowej spektrometrii mas (LC-MS/MS), *ITeh Standards* (n.d.). <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/32e1156b-4953-40dd-ac5c-cfea0b5eb58d/en-17892-2024> (accessed June 9, 2025).
- [31] M. Zarębska, J. Ferdyn-Grygierek, S. Werle, S. Bajkacz, Ł. Baran, D. Bhautik, A. Bodora, E. Brągoszewska, A. Bulińska, D. Chmielowiec, U. Cojg, A. Domoracki, M. Fuhrman, T. Grychowski, K. Grygierek, Z. Hordyjewicz-Baran, J. Karwatka, A. Korytkowska-Wałach, B. Kozielska, A. Lalik, A. Lipczyńska, A. Mainka, P. Manderka, H. Mumtaz, R. Muzyka, M. Sajdak, A. Skiba, S. Sobek, K. Stec, K. Szklarz, K. Szumafa, D.

- Tomczok, A. Wawrzekiewicz-Jałowicka, S. Żabczyński, *Ochrona klimatu i środowiska, nowoczesna energetyka : wybrane aspekty*, ISBN 978-83-7880-863-3 (2022). <https://doi.org/10.34918/84554>.
- [32] A. Jahnke, U. Berger, Trace analysis of per- and polyfluorinated alkyl substances in various matrices—How do current methods perform?, *Journal of Chromatography A* 1216 (2009) 410–421. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.08.098>.
- [33] S.F. Nakayama, M. Yoshikane, Y. Onoda, Y. Nishihama, M. Iwai-Shimada, M. Takagi, Y. Kobayashi, T. Isobe, Worldwide trends in tracing poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 121 (2019) 115410. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.02.011>.
- [34] M.A. Mottaleb, Q.X. Ding, K.G. Pennell, E.N. Haynes, A.J. Morris, Direct injection analysis of per and polyfluoroalkyl substances in surface and drinking water by sample filtration and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1653 (2021) 462426. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462426>.
- [35] O. US EPA, Method 533: Determination of Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Drinking Water by Isotope Dilution Anion Exchange Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, (2019). <https://www.epa.gov/dwanalyticalmethods/method-533-determination-and-polyfluoroalkyl-substances-drinking-water-isotope> (accessed July 11, 2022).
- [36] J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Determination of hormones, a plasticizer, preservatives, perfluoroalkylated compounds, and a flame retardant in water samples by ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction based on the solidification of a floating organic drop, *Talanta* 143 (2015) 335–343. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.04.089>.
- [37] L. Ciofi, L. Renai, D. Rossini, C. Ancillotti, A. Falai, D. Fibbi, M.C. Bruzzoniti, J.J. Santana-Rodriguez, S. Orlandini, M. Del Bubba, Applicability of the direct injection liquid chromatographic tandem mass spectrometric analytical approach to the sub-ng L⁻¹ determination of perfluoro-alkyl acids in waste, surface, ground and drinking water samples, *Talanta* 176 (2018) 412–421. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.052>.
- [38] Y. Huang, H. Li, M. Bai, X. Huang, Efficient extraction of perfluorocarboxylic acids in complex samples with a monolithic adsorbent combining fluorophilic and anion-exchange interactions, *Analytica Chimica Acta* 1011 (2018) 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.032>.
- [39] X. Yao, Z. Zhou, M. He, B. Chen, Y. Liang, B. Hu, One-pot polymerization of monolith coated stir bar for high efficient sorptive extraction of perfluoroalkyl acids from environmental water samples followed by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry detection, *Journal of Chromatography A* 1553 (2018) 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.014>.
- [40] C.S. Skaggs, B.A. Logue, Ultratrace analysis of per- and polyfluoroalkyl substances in drinking water using ice concentration linked with extractive stirrer and high performance liquid chromatography – tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1659 (2021) 462493. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.462493>.
- [41] E. Concha-Graña, G. Fernández-Martínez, P. López-Mahía, D. Prada-Rodríguez, S. Muniategui-Lorenzo, Fast and sensitive determination of per- and polyfluoroalkyl substances in seawater, *Journal of Chromatography A* 1555 (2018) 62–73. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2018.04.049>.
- [42] C. Simonnet-Laprade, H. Budzinski, K. Maciejewski, K. Le Menach, R. Santos, F. Alliot, A. Goutte, P. Labadie, Biomagnification of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in the food web of an urban river: assessment of the trophic transfer of targeted and unknown precursors and implications, *Environ. Sci.: Processes Impacts* 21 (2019) 1864–1874. <https://doi.org/10.1039/C9EM00322C>.
- [43] E. Pignotti, E. Dinelli, Distribution and partition of endocrine disrupting compounds in water and sediment: Case study of the Romagna area (North Italy), *Journal of Geochemical Exploration* 195 (2018) 66–77. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.02.008>.
- [44] A. Shen, S. Lee, K. Ra, D. Suk, H.-B. Moon, Historical trends of perfluoroalkyl substances (PFASs) in dated sediments from semi-enclosed bays of Korea, *Marine Pollution Bulletin* 128 (2018) 287–294. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.039>.
- [45] G. Munoz, P. Ray, S. Mejia-Avendaño, S. Vo Duy, D. Tien Do, J. Liu, S. Sauvé, Optimization of extraction methods for comprehensive profiling of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in firefighting foam impacted soils, *Analytica Chimica Acta* 1034 (2018) 74–84. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.046>.
- [46] H.A. Langberg, G.D. Breedveld, G.Aa. Slinde, H.M. Grønning, Å. Høisæter, M. Jartun, T. Rundberget, B.M. Jenssen, S.E. Hale, Fluorinated Precursor Compounds in Sediments as a Source of Perfluorinated

- Alkyl Acids (PFAA) to Biota, *Environ. Sci. Technol.* 54 (2020) 13077–13089. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c04587>.
- [47] H. Kim, O.D. Ekpe, J.-H. Lee, D.-H. Kim, J.-E. Oh, Field-scale evaluation of the uptake of Perfluoroalkyl substances from soil by rice in paddy fields in South Korea, *Science of The Total Environment* 671 (2019) 714–721. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.240>.
- [48] J. Campo, M. Lorenzo, F. Pérez, Y. Picó, Marinel. la Farré, D. Barceló, Analysis of the presence of perfluoroalkyl substances in water, sediment and biota of the Jucar River (E Spain). Sources, partitioning and relationships with water physical characteristics, *Environmental Research* 147 (2016) 503–512. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2016.03.010>.
- [49] K. Winkens, G. Giovanoulis, J. Koponen, R. Vestergren, U. Berger, A.M. Karvonen, J. Pekkanen, H. Kiviranta, I.T. Cousins, Perfluoroalkyl acids and their precursors in floor dust of children's bedrooms – Implications for indoor exposure, *Environment International* 119 (2018) 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.06.009>.
- [50] M. Mazzoni, S. Polesello, M. Rusconi, S. Valsecchi, Liquid chromatography mass spectrometry determination of perfluoroalkyl acids in environmental solid extracts after phospholipid removal and on-line turbulent flow chromatography purification, *J Chromatogr A* 1453 (2016) 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.05.047>.
- [51] I. Zabaleta, E. Bizkarguenaga, A. Prieto, M. Ortiz-Zarragoitia, L.A. Fernández, O. Zuloaga, Simultaneous determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in mussel tissue and fish muscle tissue and liver samples by liquid chromatography–electrospray-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1387 (2015) 13–23. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.01.089>.
- [52] J. Martín, A. Zafra-Gómez, F. Hidalgo, A.J. Ibáñez-Yuste, E. Alonso, J.L. Vilchez, Multi-residue analysis of 36 priority and emerging pollutants in marine echinoderms (*Holothuria tubulosa*) and marine sediments by solid-liquid extraction followed by dispersive solid phase extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry analysis, *Talanta* 166 (2017) 336–348. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.062>.
- [53] Y. Zhou, Y. Lian, X. Sun, L. Fu, S. Duan, C. Shang, X. Jia, Y. Wu, M. Wang, Determination of 20 perfluoroalkyl substances in greenhouse vegetables with a modified one-step pretreatment approach coupled with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS-MS), *Chemosphere* 227 (2019) 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.034>.
- [54] C. Gallen, G. Eaglesham, D. Drage, T.H. Nguyen, J.F. Mueller, A mass estimate of perfluoroalkyl substance (PFAS) release from Australian wastewater treatment plants, *Chemosphere* 208 (2018) 975–983. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.024>.
- [55] T.L. Coggan, T. Anumol, J. Pyke, J. Shimeta, B.O. Clarke, A single analytical method for the determination of 53 legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous matrices, *Anal Bioanal Chem* 411 (2019) 3507–3520. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01829-8>.
- [56] J.E. Zenobio, O.A. Salawu, Z. Han, A.S. Adeleye, Adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) to containers, *Journal of Hazardous Materials Advances* 7 (2022) 100130. <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2022.100130>.
- [57] USEPA, 2008. Method 537, version 1.1. Determination of Selected Perfluorinated Alkyl Acids in Drinking Water by Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS), (2009). https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=198984&simpleSearch=1&searchAll=EPA%2F600%2FR-08%2F092+ (accessed July 12, 2022).
- [58] USEPA, 2020a. Method 537.1, version 2.0, determination of selected per- and polyfluorinated alkyl substances in drinking water by solid phase extraction and Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (LC/MS/MS). U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, (2020). https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_report.cfm?Lab=NERL&dirEntryId=198984&simpleSearch=1&searchAll=EPA%2F600%2FR-08%2F092+ (accessed July 11, 2022).
- [59] Q. Tian, M. Sun, Chapter 14 - Analysis of GenX and Other Per- and Polyfluoroalkyl Substances in Environmental Water Samples, in: S. Ahuja (Ed.), *Separation Science and Technology*, Academic Press, 2019: pp. 355–370. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815730-5.00014-4>.
- [60] 4 Physical and Chemical Properties – PFAS — Per- and Polyfluoroalkyl Substances, (n.d.). <https://pfas-1.itrcweb.org/4-physical-and-chemical-properties/> (accessed February 10, 2023).
- [61] ITRC_PFAA_PhysChemProp_Table_4-1_Oct2021.xlsx, (n.d.).

- [62] O. US EPA, CompTox Chemicals Dashboard, (2016). <https://www.epa.gov/chemical-research/comptox-chemicals-dashboard> (accessed March 19, 2022).
- [63] M. Bystrzanowska, M. Tobiszewski, Zielone rozpuszczalniki w analityce chemicznej, *Analityka: Nauka i Praktyka* (2020) 40–45.
- [64] S.J. Lehotay, Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe Approach for Determining Pesticide Residues, in: J.L. Martínez Vidal, A.G. Frenich (Eds.), *Pesticide Protocols*, Humana Press, Totowa, NJ, 2006: pp. 239–261. <https://doi.org/10.1385/1-59259-929-X:239>.
- [65] C. Miossec, Lancelot, M. and Monperrus, Adaptation and validation of QuEChERS method for the simultaneous analysis of priority and emerging pollutants in sediments by gas chromatography—mass spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 98 (2018) 695–708. <https://doi.org/10.1080/03067319.2018.1496245>.
- [66] M.S. McLachlan, S. Felizeter, M. Klein, M. Kotthoff, P. De Voogt, Fate of a perfluoroalkyl acid mixture in an agricultural soil studied in lysimeters, *Chemosphere* 223 (2019) 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.012>.
- [67] ISO 21253-2:2019, ISO (n.d.). <https://www.iso.org/standard/70255.html> (accessed June 30, 2025).
- [68] M. Locatelli, A. Kabir, M. Perrucci, S. Ulusoy, H.I. Ulusoy, I. Ali, Green profile tools: Current status and future perspectives, *Advances in Sample Preparation* 6 (2023) 100068. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2023.100068>.
- [69] F.R. Mansour, A. Bedair, M. Locatelli, Click Analytical Chemistry Index as a novel concept and framework, supported with open source software to assess analytical methods, *Advances in Sample Preparation* 14 (2025) 100164. <https://doi.org/10.1016/j.sampre.2025.100164>.
- [70] F.R. Mansour, J. Płotka-Wasyłka, M. Locatelli, Modified GAPI (MoGAPI) Tool and Software for the Assessment of Method Greenness: Case Studies and Applications, *Analytica* 5 (2024) 451–457. <https://doi.org/10.3390/analytica5030030>.
- [71] F.R. Mansour, A. Bedair, F. Belal, G. Magdy, M. Locatelli, Analytical Green Star Area (AGSA) as a new tool to assess greenness of analytical methods, *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 46 (2025) 102051. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2025.102051>.
- [72] M. de la Guardia, S. Garrigues, Past, Present and Future of Green Analytical Chemistry, (2020). <https://doi.org/10.1039/9781788016148-00001>.
- [73] F. Pena-Pereira, W. Wojnowski, M. Tobiszewski, AGREE—Analytical GREENness Metric Approach and Software, *Anal. Chem.* 92 (2020) 10076–10082. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.0c01887>.
- [74] M. Clara, S. Scharf, S. Weiss, O. Gans, C. Scheffknecht, Emissions of perfluorinated alkylated substances (PFAS) from point sources—identification of relevant branches, *Water Science and Technology* 58 (2008) 59–66. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.641>.
- [75] I. Ebersbach, S.M. Ludwig, M. Constapel, H.-W. Kling, An alternative treatment method for fluorosurfactant-containing wastewater by aerosol-mediated separation, *Water Research* 101 (2016) 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.05.063>.
- [76] B. Subedi, N. Codru, D.M. Dziewulski, L.R. Wilson, J. Xue, S. Yun, E. Braun-Howland, C. Minihane, K. Kannan, A pilot study on the assessment of trace organic contaminants including pharmaceuticals and personal care products from on-site wastewater treatment systems along Skaneateles Lake in New York State, USA, *Water Research* 72 (2015) 28–39. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.10.049>.
- [77] S. Schellenberger, C. Jönsson, P. Mellin, O.A. Levenstam, I. Liagkouridis, A. Ribbenstedt, A.-C. Hanning, L. Schultes, M.M. Plassmann, C. Persson, I.T. Cousins, J.P. Benskin, Release of Side-Chain Fluorinated Polymer-Containing Microplastic Fibers from Functional Textiles During Washing and First Estimates of Perfluoroalkyl Acid Emissions, *Environ. Sci. Technol.* 53 (2019) 14329–14338. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b04165>.
- [78] J. Ma, H. Zhu, K. Kannan, Fecal Excretion of Perfluoroalkyl and Polyfluoroalkyl Substances in Pets from New York State, United States, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 7 (2020) 135–142. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.9b00786>.
- [79] R.R. Worley, S.M. Moore, B.C. Tierney, X. Ye, A.M. Calafat, S. Campbell, M.B. Woudneh, J. Fisher, Per- and polyfluoroalkyl substances in human serum and urine samples from a residentially exposed community, *Environment International* 106 (2017) 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.06.007>.
- [80] C. Yan, Y. Yang, J. Zhou, M. Liu, M. Nie, H. Shi, L. Gu, Antibiotics in the surface water of the Yangtze Estuary: Occurrence, distribution and risk assessment, *Environmental Pollution* 175 (2013) 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.008>.

- [81] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. Text with EEA relevance, (2013) 17.
- [82] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dnia 25 czerwca 2021 r. w sprawie klasyfikacji stanu ekologicznego, potencjału ekologicznego i stanu chemicznego oraz sposobu klasyfikacji stanu jednolitych części wód powierzchniowych, a także środowiskowych norm jakości dla substancji priorytetowych, (n.d.). <https://isap.sejm.gov.pl/isap.nsf/DocDetails.xsp?id=WDU20210001475> (accessed July 3, 2025).
- [83] B.J. De, B.G. Hansen, S. Johansson, M. Luotamo, S.J. Munn, C. Musset, S.I. Olsen, H. Olsson, A.B. Paya-Perez, F. Pedersen, K. Rasmussen, B. Sokull-Kluttgen, Technical Guidance Document on risk Assessment. Part 1. Part 2, JRC Publications Repository (2002). <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC23785> (accessed August 4, 2024).
- [84] F. Castellani, M. Galletti, F. Charavgis, A. Cingolani, S. Renzi, M. Nucci, C. Protano, M. Vitali, Perfluorinated Compounds (PFCs) in River Waters of Central Italy: Monthly Variation and Ecological Risk Assessment (ERA), Arch Environ Contam Toxicol (2023). <https://doi.org/10.1007/s00244-023-00993-4>.
- [85] F. Heydebreck, J. Tang, Z. Xie, R. Ebinghaus, Alternative and Legacy Perfluoroalkyl Substances: Differences between European and Chinese River/Estuary Systems, Environ. Sci. Technol. 49 (2015) 8386–8395. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01648>.
- [86] EPA. Drinking Water Health Advisory: Hexafluoropropylene Oxide (HFPO) Dimer Acid, (2022). <https://www.google.com/search?client=firefox-b-d&q=Drinking+Water+Health+Advisory%3A+Hexafluoropropylene+Oxide+%28HFPO%29+Dimer+Acid> (accessed February 3, 2025).
- [87] N. O'Connor, D. Patch, D. Noble, J. Scott, I. Koch, K.G. Mumford, K. Weber, Forever no more: Complete mineralization of *per*- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) using an optimized UV/sulfite/iodide system, Science of The Total Environment 888 (2023) 164137. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.164137>.
- [88] O.S. Arvaniti, E.I. Ventouri, A.S. Stasinakis, N.S. Thomaidis, Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid–water distribution coefficients, Journal of Hazardous Materials 239–240 (2012) 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.015>.
- [89] T.D. Appleman, C.P. Higgins, O. Quiñones, B.J. Vanderford, C. Kolstad, J.C. Zeigler-Holady, E.R.V. Dickenson, Treatment of poly- and perfluoroalkyl substances in U.S. full-scale water treatment systems, Water Research 51 (2014) 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.067>.

9. Dorobek naukowy

Dorobek	Związany z tematem/obszarem tematycznym pracy doktorskiej	Nie związany z tematem pracy doktorskiej
Publikacje	6	21
Monografie	1	6
Konferencje i seminaria	15 (3 wystąpienia ustne, 1 współautor wystąpienia ustnego, 11 posterów)	12 (wybranych z całkowitej ilości 63)
Targi branżowe	4 (2 wystąpienia ustne, 1 współautor wystąpienia ustnego, 1 poster)	–
Projekty	5	29
Stypendia	2	–
Warsztaty i szkolenia	43	
Nagrody i wyróżnienia	–	5
Wdrożenia	3	7
Patenty	–	20
Zgłoszenia patentowe	–	12
Działalność komercyjna	2	>400
Współpraca badawczo-rozwojowa	5	>50
Członkostwo w stowarzyszeniu	–	1
Działalność popularno-naukowa	–	5
Karty aplikacyjne	6	>100
Staż zagraniczny	–	1
Studia podyplomowe	–	1

Publikacje

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz. Poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) – Recent advances in the aquatic environment analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 163 (2023) 117062. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117062> (MEiN: 200 pkt; IF: 14,908; TOP 1 Scopus);
2. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran. Assessment of legacy and emerging PFAS in the Oder River: occurrence, distribution, and sources. *Environmental Research*. 251 (1) (2024) 118608. <https://doi.org/10.16/j.envres.2024.118608> (MNiSW: 100 pkt; IF: 8,3; TOP 10 Scopus);
3. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Katarzyna Malorna. Evaluation of pitcher and bottle filters for reducing selected emerging contaminants in drinking water. *Desalination and Water Treatment*. 321:100937 (2024) s. 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100937> (MNiSW: 100 pkt; IF: 1,0);
4. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Katarzyna Malorna, Kamila Torchęła. Effectiveness of pitcher and bottle filters to remove poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) from drinking water. *Science of The Total Environment*. 976 (2025)

179327. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.179327> (**MNiSW: 200 pkt; IF: 8,2; TOP 5 Scopus**);
5. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Ewa Sabura. Modified QuEChERS extraction coupled with LC-MS/MS for the determination of per- and polyfluoroalkyl substances in sediments. *Talanta*. 297 (2026) 128567. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.128567> (**MNiSW: 100 pkt; IF: 6,1**);
 6. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Ewa Felis, Paulina Sowik, Agnieszka Bluszcz. Enhanced degradation of GenX in wastewater via iodide-assisted UV/sulfite system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 13(2025) 119226. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2025.119226>. (**MNiSW: 100 pkt; IF: 7,2; TOP5 Scopus**).

Nie związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Natalia Stanek-Wandzel, **Magdalena Zarębska**, Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, Katarzyna Gębura, Magdalena Tomaka. Enhancing Phenolic Compound Recovery from Grape Pomace Residue: Synergistic Approach of Ultrasound and Enzyme-Assisted Extraction. *ACS Omega*, (2025), 10, 22, 23129–23138. <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c01321> (MNiSW: 70 pkt, IF: 3,7);
2. Jolanta Drabik, Kamil Korasiak, Justyna Chrobak, Rafał Kozdrach, Julia Woch, Michał Cyl, **Magdalena Zarębska**, Bernadetta Kaźmierczak, Jolanta Iłowska, Katarzyna Szymańska. Amide-Based Anti-Wear/Extreme-Pressure Additives for Silica-Thickened Greases: Structure and Wear Resistance. *Molecules*, (2025), 30 (12), 2492. <https://doi.org/10.3390/molecules30122492> (MNiSW: 140 pkt, IF: 4,2);
3. Natalia Stanek-Wandzel, Alicja Krzyszowska, **Magdalena Zarębska**, Katarzyna Gębura, Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, Magdalena Tomaka. Evaluation of Cellulase, Pectinase, and Hemicellulase Effectiveness in Extraction of Phenolic Compounds from Grape Pomace. *Int. J. Mol. Sci.* (2024), 25(24), 13538, s. 1-14. <https://doi.org/10.3390/ijms252413538> (MNiSW: 140 pkt, IF: 4,9);
4. Zofia Hordyjewicz-Barana, Tomasz Wasilewski, **Magdalena Zarębska**, Natalia Stanek-Wandzel, Ewa Zajszy-Turko, Magdalena Tomaka, Zofia Nizioł-Łukaszewska. Micellar and Solvent Loan Chemical Extraction as a Tool for the Development of Natural Skin Care Cosmetics Containing Substances Isolated from Grapevine Buds. *Applied Sciences* (2024), 14(4), 1420. <https://doi.org/10.3390/app14041420> (MNiSW: 100 pkt, IF: 2,7);
5. Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, Natalia Stanek-Wandzel, **Magdalena Zarębska**, Artur Seweryn, Ewa Zajszy-Turko. Towards the Development of a Smart Detergent with Enhanced Safety and Efficiency for Pesticide Residue Removal from Fruits and Vegetables. *Chemphyschem* (2024). <https://doi.org/10.1002/cphc.202300824> (MNiSW: 100 pkt, IF: 2,9);
6. Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, **Magdalena Zarębska**, Artur Seweryn, Ewa Zajszy-Turko, Natalia Stanek-Wandzel, Justyna Chrobak. Application of aggregation behavior of nonionic surfactants to develop a smart detergent for washing fruits with emphasis on pesticide residues removal. *Journal of Surfactants and Detergents* (2024), 27 (1), 57-69. <https://doi.org/10.1002/jsde.12679> (MNiSW: 70 pkt, IF: 1,972);
7. Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, **Magdalena Zarębska**, Artur Seweryn. Influence of surfactant concentration on selected quality parameters of detergents for fruit washing. *Tenside Surfactants Detergents* (2023), 60(6): 588–593. <https://doi.org/10.1515/tsd-2023-2543> (MNiSW: 70 pkt, IF: 1,058);
8. Natalia Stanek-Wandzel, **Magdalena Zarębska**, Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, Ewa Zajszy-Turko, Magdalena Tomaka, Tomasz Bujak, Aleksandra Ziemiańska, Zofia Nizioł-

- Łukaszewska. Kombucha fermentation as a modern way of processing vineyard by-products into cosmetic raw materials. *International Journal of Cosmetic Science* (2023), 00:1–17. <https://doi.org/10.1111/ics.12891> (MNiSW: 70 pkt, IF: 2,416);
9. Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, **Magdalena Zarębska**, Artur Seweryn, Natalia Stanek-Wandzel, Ewa Zajszy-Turko, Justyna Chrobak. Badania nad właściwościami agregacyjnymi surfaktantów w kontekście projektowania i wytwarzania detergentów przeznaczonych do mycia owoców i warzyw, z uwzględnieniem wysokiej zdolności usuwania pozostałości pestycydów. *Przemysł Chemiczny* (2023), 102(7), 689–694. <https://doi.org/10.15199/62.2023.7.7> (MNiSW: 100 pkt, IF: 0,49);
 10. Hanna Nosal-Kovalenko, Agata Krasuska, Marek Warzała, Andrzej Robaszkiewicz, Kerstin Ledniowska, Dorota Stańczyk, Zofia Hordyjewicz-Baran, Maria Bartoszewicz, Izabela Semeniuk, **Magdalena Zarębska**. Synthesis and characterization of new bio-based non-migrating PVC plasticizers. *Journal of Applied Polymer Science* (2023), 140(9), e53541. <https://doi.org/10.1002/app.53541> (MNiSW: 100 pkt, IF: 3,125);
 11. Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, **Magdalena Zarębska**, Ewa Zajszy-Turko, Jolanta Zimoch, Anna Kanios & Mano De Barros Sanches. Effect of Talc Particles Size in Detergents for Fruits and Vegetables on the Ability of Pesticide Residues Removal. *ASC Omega* (2022), 7, 29, 25046-25054. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01029> (MNiSW: 70 pkt, IF: 4,132);
 12. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, Ewa Zajszy-Turko, Natalia Stanek. A New LC-MS Method for Evaluating the Efficacy of Pesticide Residue Removal from Fruit Surfaces by Washing Agents. *Processes* (2022) 10, 4, 793. <https://doi.org/10.3390/pr10040793> (MNiSW: 70 pkt, IF: 3,352);
 13. Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, **Magdalena Zarębska**, Natalia Stanek, Ewa Zajszy-Turko, Magdalena Tomaka, Tomasz Bujak, Zofia Nizioł-Łukaszewska. Sustainable Green Processing of Grape Pomace Using Micellar Extraction for the Production of Value-Added Hygiene Cosmetics. *Molecules* (2022), 27, 2444. <https://doi.org/10.3390/molecules27082444> (MNiSW: 140 pkt, IF: 4,411);
 14. **Magdalena Zarębska**, Natalia Stanek, Krzysztof Barabosz, Anna Jaszkiwicz, Renata Kulesza, Rafał Matejuk, Dariusz Andrzejewski, Łukasz Biłos, Artur Porada. Comparison of chemical compounds and their influence on the taste of coffee depending on green beans storage conditions. *Scientific Reports* (2022) 12, 2674. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-06676-9> (MNiSW: 140 pkt, IF: 4,379);
 15. Natalia Stanek, **Magdalena Zarębska**, Łukasz Biłos, et al. Influence of coffee brewing methods on the chromatographic and spectroscopic profiles, antioxidant and sensory properties. *Scientific Reports* (2021) 11, 21377. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-01001-2> (MNiSW: 140 pkt, IF: 4,379);
 16. Janusz Nowicki, Julia Woch, Justyna Łuczak, **Magdalena Zarębska**, Ewa Nowakowska-Bogdan, & Małgorzata Mościpan. Micellar Route of the Synthesis of Alkyl Xylosides: An Unexpected Effect of Amphiphilic Imidazolium Ionic Liquids. *ChemistrySelect* (2018) 3(19), 5254–5262. <https://doi.org/10.1002/slct.201800125> (MNiSW: 15 pkt, IF: 1,716);
 17. Małgorzata Mościpan, **Magdalena Zarębska**, Renata Kulesza. Application of chromatographic techniques for determination of azo dyes and their degradation products in consumer goods. *CHEMIK* (2016) 70, 3, 135-143 (MNiSW: 8 pkt);
 18. Hanna Nosal, Janusz Nowicki, Marek Warzała, Ewa Nowakowska-Bogdan, **Magdalena Zarębska**. Synthesis and characterization of alkyl resins based on Camelina sativa oil and polyglycerol. *Progress in Organic Coatings* (2015) 86, 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.04.009> (MNiSW: 40, IF: 2,358);
 19. Lech Iwanski, Damian Kielkiewicz, **Magdalena Zarębska**. Study on synthesis on low-molecular epoxy resins. *Przemysł Chemiczny* (2013) 92(10), 1808 (MNiSW: 15 pkt);

20. Anna Wojtala, Ewa Izydorchyk, Marcin Romanowski, Barbara Krzysiak-Warzala, **Magdalena Zarębska**, Jacek Kosno. Products of pharmaceutical glycerol polycondensation as auxiliary agents for linear low density polyethylene/aluminium hydroxide composites. *Przemysł Chemiczny* (2013) 92(10), 1872 (MNIŚW: 15 pkt);
21. Renata Kulesza, Bogusław Tkacz, Kamil Kulesza, **Magdalena Zarębska**, Agnieszka Lisiak. Studies on bisphenol-A polycarbonate synthesis by melt transesterification. *Przemysł Chemiczny* (2009) 88(8), 882.

$\Sigma_{IF} = 100,623$
WoS)

$\Sigma_{MNIŚW} = 2653$

pkt

h-index = 10 (wg. bazy Scopus i

Monografie

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran: Związki poli- i perfluoroalkilowe (PFAS) w środowisku wodnym: Ochrona klimatu i środowiska, nowoczesna energetyka: wybrane aspekty. Werle Sebastian, Ferdyn-Grygierek Joanna (red.), Monografia/Politechnika Śląska, 2022, vol. 958, s.19-30, ISBN 978-83-7880-863-3; <https://doi.org/10.34918/84554> (MiSW: 20 pkt).

Nie związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, **Magdalena Zarębska**, Natalia Stanek-Wandzel, Ewa Zajszy-Turko. Nowoczesne metody pozyskiwania ekstraktów bogatych w związki fenolowe z materiału roślinnego z przemysłu winiarskiego. W kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym-możliwości i wyzwania / Anna Kowalik-Klimczak, Tomasz Dąbrowski (red.), Monografia / Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Technologii Eksploatacji, 2024, s. 77-85, ISBN: 978-83-7789-734-8 (MNIŚW: 20 pkt);
2. Jacek Kosno, Katarzyna Zielińska, **Magdalena Zarębska**, Szymon Brekier, Betina Wąsik. Tlenki amidoamin na bazie naturalnych surowców roślinnych i zwierzęcych. Zrównoważony rozwój w obszarze kosmetyków i detergentów / Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran (red.), Monografia / Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia", 2024, s 113-128, ISBN:978-83-7789-752-2 (MNIŚW: 20 pkt);
3. Hanna Nosal-Kovalenko, Marek Warzała, Dorota Stańczyk, Stanisław Kudła, **Magdalena Zarębska**: Sieciowanie poli(siarczku fenylenu) z wykorzystaniem tlenu z powietrza. [w:] Materiały polimerowe Pomerania-Plast, Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie, 2023, s. 152-153, ISBN 978-83-7663-357-2 (MEiN: 20 pkt);
4. Marek Warzała, Kerstin Ledniowska, Jan Kania, Witold Mijał, Marcin Miska, **Magdalena Zarębska**, Ewa Sabura: Technology of poly(phenylene sulfide) production. [w:] Modern polymeric materials for environmental applications Kraków, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2023, s. 315-320, vol. 8, iss. 2 (MNIŚW: 20 pkt);
5. Magdalena Tomaka, Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, **Magdalena Zarębska**, Natalia Stanek, Ewa Zajszy-Turko, Krystian Tomaka: Application of Plant Waste Material from Polish Vineyards for Cosmetic Components Production. The role of commodity science in quality management in a knowledge-based economy. Innovations in quality development of products and services, vol. 1. Przemysław Dmowski (red.), Monografia/Uniwersytet Morski w Gdyni, 2022, vol. , s. 104-124, ISBN 978-83-7421-436-0, (MNIŚW: 20 pkt);
6. Jacek Kosno, Joanna Fleszer, Halina Mitka, **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Krzysztof Zieliński, Maria Ratajczak, Michał Babiak. Imidazolina jako modyfikator asfaltów

do produkcji wyrobów hydroizolacyjnych. I Konferencja Naukowo-Techniczna "Innowacje w Przemśle Chemicznym"; Polska Izba Przemysłu Chemicznego; Warszawa, 2018, s. 18-34, ISBN: 9788391636121 (MNiSW: 5 pkt).

Konferencje i seminaria

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Ewa Felis, Paulina Sowik, Agnieszka Bluszcz. Advanced Reductive Processes (ARP) as an effective tool for PFAS photodegradation in wastewater. 34. Konferencja Środkowoeuropejska Ecological Chemistry and Engineering ECOpole' 25, 22-24.10.2025, Liberec – poster;
2. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, **Katarzyna Malorna**. PFAS under surveillance: scheduled MRM and isotopically labeled standards in wastewater analysis. 34. Konferencja Środkowoeuropejska Ecological Chemistry and Engineering ECOpole' 25, 22-24.10.2025, Liberec – poster;
3. **Sylwia Bajkacz**, **Magdalena Zarębska**. Substancje per- i polifluoroalkilowe (PFAS) jako nowe wyzwanie dla chemii środowiska. II Konferencja Naukowa Najlepszych Naukowców w Świecie – TOP 2%, Katowice, 11.09.2025 r. – wystąpienie ustne;
4. **Sylwia Bajkacz**, **Magdalena Zarębska**, Katarzyna Malorna, Kamila Torchała. Skuteczność filtrów dzbankowych i butelkowych w usuwaniu związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) z wody pitnej. Polska Konferencja Chemii Analitycznej. Gdańsk, 1-4.07.2025 – poster;
5. **Sylwia Bajkacz**, **Magdalena Zarębska**, Ewa Sabura. Perfluorowane zanieczyszczenia Odry. Polska Konferencja Chemii Analitycznej. Gdańsk, 1-4.07.2025 – poster;
6. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz. PFAS w środowisku Odry: analityczne wyzwania ekstrakcji z wody, gleby i roślin. XV Seminarium Naukowe Aktualne Problemy Chemii Analitycznej. Katowice, 16.05.2025 – poster;
7. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Katarzyna Malorna, Kamila Torchała. Wpływ właściwości fizycznych filtrów domowych na usuwanie PFAS z wody pitnej. XV Seminarium Naukowe Aktualne Problemy Chemii Analitycznej. Katowice, 16.05.2025 – poster;
8. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz. Skuteczność filtrów dzbankowych i butelkowych w usuwaniu nowo pojawiających się zanieczyszczeń wody pitnej. XVI Jubileuszowa Konferencja Naukowa „Mikrozanieczyszczenia w środowisku człowieka”, Częstochowa, 18-20.09.2024 – poster w formie prezentacji;
9. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran. "Forever Chemicals" – monitoring of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in aquatic environments. Konferencja Międzynarodowa "EuroScience Open Forum (ESOF2024)". Katowice, 12-15.06.2024 – poster;
10. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran. Występowanie substancji poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w wodach górnego biegu Odry. XIII Polska Konferencja Chromatograficzna, PoKoCh 2023, Katowice, 25-28.06.2023 – poster;

11. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran. Analityka substancji poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) w ciekłych próbkach środowiskowych. XIII Polska Konferencja Chromatograficzna, PoKoCh 2023, Katowice, 25-28.06.2023 – poster;
12. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Sylwia Bajkacz. Opracowanie i zastosowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych w próbkach środowiskowych. Konferencja „Tradycyjnie Innowacyjni”, Kędzierzyn-Koźle, 1.12.2022 – poster;
13. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran. Opracowanie i zastosowanie nowych procedur analitycznych do oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych w próbkach środowiskowych. Konferencja „Tradycyjnie Innowacyjni”, Kędzierzyn-Koźle, 1.12.2022 – wystąpienie ustne;
14. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran: Opracowanie metody oznaczania związków poli- i perfluoroalkilowych (PFAS) z zastosowaniem LC-MS/MS. XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Łódź, 19-23.06.2022 – poster;
15. **Magdalena Zarębska**, Sylwia Bajkacz, Zofia Hordyjewicz-Baran: Związki poli- i perfluoroalkilowe (PFAS) w środowisku wodnym. Seminarium Naukowe Priorytetowego Obszaru Badawczego Ochrona Klimatu i Środowiska, Nowoczesna Energetyka (POB6), Podobszar 2: Gospodarka wodno-ściekowa i biotechnologia środowiskowa. 20.04.2022 – wystąpienie ustne.

Nie związane z tematem pracy doktorskiej (wybrane prezentacje):

1. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, Natalia Stanek-Wandzel, Ewa Zajszy-Turko, Magdalena Tomaka. Od wyłoków z winogron do kosmetyków: odkrywanie potencjału chemicznego dla nowych produktów. Ogólnopolska Konferencja Naukowa „Zrównoważony rozwój w obszarze kosmetyków i detergentów”. Kędzierzyn-Koźle, 14.04.2024 – poster;
2. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, Natalia Stanek-Wandzel, Ewa Zajszy-Turko, Magdalena Tomaka. Profilowanie chemiczne wyłoków winogronowych: nowe kierunki badań. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Biznesowa „W kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym – możliwości i wyzwania”, Radom, 6.10.2023 – poster;
3. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, Natalia Stanek-Wandzel, Ewa Zajszy-Turko, Alicja Krzyszowska, Justyna Błaszkiwicz. Zastosowanie metody LC-MS/MS do oceny skuteczności usuwania pozostałości pestycydów przez preparaty do mycia owoców i warzyw. XIII Polska Konferencja Chromatograficzna, PoKoCh 2023, Katowice, 25-28.06.2023 – poster;
4. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Ewa Zajszy-Turko, Natalia Stanek, Tomasz Wasilewski: Nowa metoda LC-MS/MS do oceny skuteczności środków myjących w usuwaniu pozostałości pestycydów z powierzchni owoców i warzyw. XI Polska Konferencja Chemii Analitycznej, Łódź, 19-23.06.2022 – poster;
5. **Magdalena Zarębska**, Natalia Stanek, Renata Kulesza, Krzysztof Barabosz. Chromatographic comparison of selected compounds and their influence on the taste of roasted coffee depending on the long-term storage conditions of green coffee beans. Quo Vadis Life Sciences Conference, 2021 (consist of: XII Polish Chromatography Conference (PKChrom 2021), XIII International Scientific Conference Ion Chromatography and Related Techniques 2021 (IC 2021), and II International Conference on Ion Analysis (ICIA2021), Opole 23-27.06.2021, organizator: Uniwersytet Opolski – poster;

6. **Zarębska Magdalena**. Szacowanie niepewności wyników oznaczania cypermetryny w formulacjach środków ochrony roślin techniką HPLC-UV. VII Konferencja Chemometria i metrologia w analityce, Poznań 06-08.03.2019. Organizator: Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Pracownia Analizy Spektroskopowej Pierwiastków – poster;
7. **Zarębska Magdalena**, Mościpan Małgorzata, Kulesza Renata, Kiełkiewicz Damian. Oznaczanie estrów diglicydylowych bisfenolu A (BADGE) w małowcząsteczkowych żywicach epoksydowych za pomocą HPLC z detekcją UV. IX Polska Konferencja Chemii Analitycznej "Chemia analityczna to ciągłe wyzwania", Poznań 06-10.07.2015; organizator: Komitet Chemii Analitycznej PAN – poster;
8. **Zarębska Magdalena**, Kulesza Renata, Nosal Hanna, Zajszy-Turko Ewa. Analiza tokoferoli w próbach olejów roślinnych wykorzystywanych jako baza surowcowa biopaliw. XXIX Międzynarodowa Konferencja Naukowa "Inżynieria procesowa w ochronie środowiska", Pokrzywna 06-08.06.2011 – wystąpienie ustne;
9. **Zarębska Magdalena**, Kulesza Renata. Optimalization of the solid-phase extraction method and simultaneous determination of bisphenol A impurities in industrial sewage monitoring by HPLC-UV. 12th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, Poznań 20-22.09.2010 – poster;
10. **Zarębska Magdalena**, Kulesza Renata, Zajszy-Turko Ewa. Aspekty analityczne w technologicznych pracach badawczych – na przykładzie techniki HPLC. V Targi Wiedzy Technologicznej, Opole 22-23.10.2009 – wystąpienie ustne;
11. **Zarębska Magdalena**, Kulesza Renata, Nowakowska-Bogdan Ewa. Sposób oznaczania bitrexu w produktach alkoholowych różnego pochodzenia. 4. Konferencja Analityczna "Zastosowania chromatografii cieczowej", Warszawa 15-16.10.2009 – poster;
12. **Zarębska Magdalena**, Kulesza Renata, Nowakowska-Bogdan Ewa. Sposób oznaczania bitrexu w produktach alkoholowych różnego pochodzenia. XXVII Międzynarodowa Konferencja Naukowa "Inżynieria procesowa w ochronie środowiska", Piechowice 07-09.06.2009 – poster.

Targi branżowe

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Sylwia Bajkacz. Oznaczanie nowo pojawiających się zanieczyszczeń środowiska wodnego - substancje poli- i perfluoroalkilowe (PFAS)-oferta analityczna. III Kongres 3W (woda-wodór-węgiel) DemoDay. Warszawa, 27-28.11.2023 – wystąpienie ustne;
2. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Sylwia Bajkacz, Damian Kiełkiewicz. Determination of emerging contaminants in the aquatic environment – poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS)-analytical service. Spotkanie matchmakingowe dotyczące projektów europejskich Bruksela, 23.04.2024 – wystąpienie ustne;
3. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Sylwia Bajkacz. Zanieczyszczenie środowiska wodnego związkami poli- i perfluoro alkilowymi (PFAS). Międzynarodowe Targi Ochrony Środowiska POLECO. Sesja ICI 3W, Poznań, 19-21.10.2022 – poster;
4. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Sylwia Bajkacz. Zanieczyszczenie środowiska wodnego związkami poli- i perfluoro alkilowymi (PFAS). Międzynarodowe Targi Ochrony Środowiska POLECO. Sesja ICI 3W, Poznań, 19-21.10.2022 – wystąpienie ustne.

Projekty

Związane z obszarem tematycznym pracy doktorskiej:

1. „Ścieki bez granic - problem mikrozanieczyszczeń”. Projekt nr MS2021+CZ.11.01.02/00/23_011/0000164 w ramach Programu Interreg Czecho-Polska 2021-2027, Priorytet 1 - Zintegrowany System Ratownictwa i Środowisko. Europejski Fundusz Rozwoju Regionalnego. 01.01.2025–31.12.2027. **Kierownik projektu ze strony Łukasiewicz – ICSO "Blachownia"**;
2. „Monitoring i analiza zanieczyszczeń wód i gleby Kanału Gliwickiego w obrębie Kędzierzyna-Koźła”. Projekt PBL (Project Based Learning) realizowany przez ZS nr 3 w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza Politechniki Śląskiej. 2024–2025. **Wykonawca**;
3. „Ocena skuteczności usuwania wybranych zanieczyszczeń organicznych z wody pitnej przez popularne filtry dzbankowe oraz butelkowe”. Nr projektu: 32/014/SDU/10-22-51. Grant na dofinansowanie rozpoczęcia działalności naukowej w nowej tematyce badawczej w ramach priorytetowego obszaru badawczego Politechniki Śląskiej: Ochrona klimatu i środowiska, nowoczesna energetyka (POB 06). 01.01.2023-31.06.2024. **Kierownik projektu**;
4. „Nowatorskie opracowanie metod izolacji i identyfikacji związków szkodliwych dla człowieka i dla środowiska. HARM QUANT”. Projekt nr BA/23-04 realizowany ze środków finansowych na działalność bieżącą Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" (subwencję). 01.01.2023-31.12.2023. **Kierownik projektu**;
5. „Nowatorskie opracowanie metod izolacji i identyfikacji wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych w próbkach środowiskowych. PFAS-DET”. Projekt nr BA/22-30 realizowany ze środków finansowych na działalność bieżącą Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" (subwencję). 01.01.2022-31.12.2022. **Kierownik projektu**.

Nie związane z tematem pracy doktorskiej:

1. „Opracowanie prozdrowotnego napoju RTD typu Cold Brew o potwierdzonych właściwościach przeciwutleniających”. FENG. 01.01-IP.01-A0B1/24. Fundusze Europejskie dla Nowoczesnej Gospodarki 2021-2027. 01.01.2025-31.03.2027. Kluczowy personel B+R;
2. „Funkcjonalne i bezpieczne w stosowaniu naturalne kosmetyki do higieny wytwarzane na bazie materiału odpadowego (wytlóków) z polskich winnic”. FENG.02.07-IP.05-0439/23. 01.09.2024–31.08.2025. Wykonawca;
3. „Nowatorskie opracowanie metod izolacji i identyfikacji związków szkodliwych dla człowieka i dla środowiska. HARM QUANT”. Projekt nr BA/23-04 realizowany ze środków finansowych na działalność bieżącą Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" (subwencję). 01.01.2024-31.12.2024. **Kierownik projektu**;
4. „Kto ty jesteś? – chemik mały, jaki znak twój? – fartuch biały. Kto ty jesteś? Polak Mały”. MEN, MEN/2024/DK/2311, 20.09.2024-31.12.2024. Współrealizator;
5. „Magia Światła Łukasiewicza – etap II”. Społeczna Odpowiedzialność Nauki - Popularyzacja nauki. MNiSW, POPUL/SN/0342/2023/01, 01.12.2023-30.11.2025, <https://magiaswiatla.icslo.lukasiewicz.gov.pl/>. Współrealizator;
6. „Polepszenie właściwości eksploatacyjnych środków smarowych za pomocą nanododatków”. POIR, działanie 4.1.4. POIR.04.01.04-00-0017/20. 01.12.2020-30.11.2023. Wykonawca;

7. "DESIGN of bio-based Thermoset polymer with rEcycling capability by dynAmic bonds for bio-composite manufacturing". HORIZON-CL4-2021-RESILIENCE-01-11. No 101058371. 01.06.2022-30.11.2025. Wykonawca;
8. Organizacja Konferencji Naukowej pn.: „Zrównoważony rozwój w obszarze kosmetyków i detergentów”. Program priorytetowy nr 7.2.1 „Edukacja ekologiczna Część 1) Edukacja ekologiczna na lata 2021-2025”. 10/2024/Wn50/EE-ee/D. 01.12.2023-31.05.2024. Członek Komitetu Organizacyjnego;
9. „Magia Światła Łukasiewicza – warsztaty chemiczne dla dzieci w wieku przedszkolnym i szkolnym – etap 1”. Program Społeczna Odpowiedzialność Nauki- Popularyzacja nauki i promocja sportu. MEiN, SONP/SP/514634/2021, 2021-2023; <https://magiaswiatla.icso.lukasiewicz.gov.pl/>. Współrealizator;
10. „Opracowanie linii naturalnych kosmetyków kawowych wykorzystujących pozostałości powstałe w procesie wypalania oraz fusy kawowe”. Bon na innowacje dla MŚP. 01.07.2021-30.09.2022. Kluczowy personel badawczy;
11. „Nowa generacja detergentów o wysokiej zdolności usuwania pozostałości pestycydów z powierzchni owoców i warzyw”. POIR.04.01.04-00-0112/19, 01.01.2021-30.06.2023. Kluczowy personel badawczy;
12. „Rozwój metod izolacji i identyfikacji wybranych związków przy pomocy metod chromatograficznych i spektroskopowych w aspekcie zwiększenia obszaru ich zastosowania w pracach badawczo-rozwojowych, usługach badawczych i ochronie środowiska. CHROM MET II”. Projekt nr BA/22-07 realizowany ze środków finansowych na działalność bieżącą Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" (subwencję). 01.01.2022-31.12.2023. Kierownik projektu;
13. „Rozwój metod analitycznych z wykorzystaniem techniki sprzężonej spektrometrii mas z chromatografią cieczą (HPLC MS/MS)". Projekt nr BA/22-05 realizowany ze środków finansowych na działalność bieżącą Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" (subwencję). 01.01.2022-31.12.2022. Główny wykonawca;
14. „Rozwój metod izolacji i identyfikacji wybranych związków przy pomocy metod chromatograficznych i spektroskopowych w aspekcie zwiększenia obszaru ich zastosowań w pracach badawczo-rozwojowych, usługach badawczych i ochronie środowiska". Projekt nr BA/21-07 realizowany ze środków finansowych na działalność bieżącą Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" (subwencję). 01.01.2021-31.12.2022. Kierownik projektu;
15. „Nowoczesne spoiwa do materiałów drewnopochodnych dla budownictwa modułowego". Dotacja celowa przyznana przez Prezesa Centrum, 2/Ł-ICSO/CŁ/2021, 01.06.2021- 30.11.2022. Wykonawca;
16. „Polepszenie właściwości eksploatacyjnych środków smarowych za pomocą nanododatków". POIR.04.01.04-00-0017/20, 01.12.2020-30.11.2023. Wykonawca;
17. "Design of bio-based Thermoset polymer with recycling capability by dynamic bonds for bio-composite manufacturing. ESTELLA". Horyzont Europa. Grant Agreement Number: 101058371. 01.06.2022-30.06.2023. Wykonawca;
18. „Badania przemysłowe i prace rozwojowe nad opracowaniem technologii przechowywania ziaren zielonej kawy w segmencie specjalty, przekładającej się na zwiększoną kontrolę jakości i świeżości produktu docelowego". RPO P.01.01.00-16-0020/17, 01.02.2018 – 31.01.2020. Wykonawca;
19. „Opracowanie technologii produkcji poli(siarczku fenylenu) - polimeru o unikatowych właściwościach mechanicznych i wysokiej odporności termicznej". POIR.01.02.00-00-0040/17, 01.05.2017-30.11.2019. Wykonawca;
20. „Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego - ISOBIS2". POIR.01.02.00-00-0014/16, 01.08.2016-31.10.2019. Wykonawca;

21. „Rozszerzenie zakresu zastosowania wysokosprawnej chromatografii cieczowej w technologicznych pracach badawczych, w badaniach produktów i w próbach środowiskowych”. Projekt nr 15-33 realizowany ze środków finansowych na działalność bieżącą Łukasiewicz – ICSO „Blachownia” (subwencję). 01.01.2015-31.12.2019. Kierownik projektu;
22. „Opracowanie i wdrożenie do praktyki usługi badawczej: Wieloparametrowe badanie skринingowe wyrobów MULTICHEM”. INNOTECH-K1/IN1/21/156913/NCBR/12, 01.05.2012-30.04.2015. Wykonawca;
23. „Wielofunkcyjny dodatek do asfaltów drogowych”. Projekt nr E! 5432 ADDITIVE TO BITUMEN, 2011-2012. Wykonawca;
24. „Opracowanie nowoczesnej technologii wytwarzania małowcząsteczkowych żywic epoksydowych”. Projekt nr 68143, 2010-2012. Wykonawca;
25. „Synteza modyfikatorów ciekłych żywic epoksydowych na bazie podstawowych surowców chemicznych (ścieżka B)”. Projekt nr 176928. 2012. Kierownik zadania;
26. „Oksyetylaty surowców naturalnych jako substancje pomocnicze w technologii postaci leku”. Projekt nr N N209 1457 36, 2010. Wykonawca;
27. „Komercjalizacja technologii wytwarzania i stosowania nano-kompozytów polimerowych na osnowie poliolefin”. Projekt nr 72427, 2010. Wykonawca;
28. „Nowa technologia Bisfenolu A o wysokiej stabilności termicznej”. Projekt nr POIG.01.03.01-16-050/08 – projekt, 2009. Wykonawca;
29. „Nowa technologia Bisfenolu A o wysokiej stabilności termicznej”. Projekt nr POIG.01.03.01-16-050/08 – projekt, 2009. Wykonawca.

Stypendia

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Stypendium za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP5, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 2024;
2. Stypendium za publikacje wydane w czasopismach TOP1, TOP5, TOP10, czasopismach Nature lub Science oraz za monografie w wysoko punktowanych wydawnictwach, w ramach programu Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza, 2023.

Warsztaty i szkolenia

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Expanding PFAS Analysis – Comprehensive 1633 Sample Preparation for Solid & Tissue Matrices. Waters. 15.07.2025;
2. LC-MS/MS Analysis of PFAS in serum. Phenomenex. 07.01.2025;
3. Chromatographic Analysis of PFAS: Method Development and Optimization. CHROMacademy. 16.01.2025;
4. Automate Non-Targeted LC-MS/MS Identification with KnowItAll LC Expert. Willey. 22.01.2025;
5. Tackle Microplastics and PFAS Contamination. Sartorius. 10.02.2025;
6. Learn how to meet EU 2023/915 PFAS regulations with expert insights and advanced tools. Waters. 25.02.2025;
7. Szkolenie firmy Verisk: Emerging Issues. Focus on PFAS with Prof. Lohmann. 23.07.2024;

8. Szkolenie firmy Waters: Conquer Your Analytical PFAS Challenges with Dr Kari Organtini. 10.07.2024;
9. Szkolenie firmy Waters: The challenges and best practices of PFAS analysis. The highs and lows of PFAS testing: An expert panel discussion. 12.06.2024;
10. Szkolenie firmy Waters: Latest state-of-the-art technology enhances PFAS analysis. The future of PFAS analysis: What advances are we making in LC-MS/MS? 19.06.2024;
11. Szkolenie firmy Waters: Take your PFAS Analysis to the Next Level (2) with Advanced MS for Non-Targeted Analysis. 23.05.2024;
12. SETAC Europe 2024 SCIEX workshop. Introducing novel mass spectrometry techniques and their applications for environmental analysis. FIBES Sevilla Conference & Exhibition Centre, Seville. 07.05.2024;
13. Szkolenie firmy Waters: Trace-level Targeted Analysis for PFAS: The Challenges, and Best Practices for Success. 26.03.2024;
14. Szkolenie firmy Bioanalytic: Związki PFAS - od przygotowania próbki do analizy. 7.03.2024;
15. Szkolenie firmy Waters: PFAS analysis in environmental water samples: How to reach ultimate sensitivity. 04.01.2023;
16. Szkolenie firmy Phenomenex: Comparison of PFAS recoveries between cartridge format WAX/GCB vs dispersive GCB. 22.12.2023;
17. Szkolenie firmy Sciex : PFAS summit: a scientific series Part II: food and environmental testing with SCIEX OS software. 15-16.11.2023;
18. Szkolenie firmy Agilent: Analysis of PFAS in the Food Chain. 13.07.2023;
19. Szkolenie firmy Dentos: Droga do uniwersalnego ograniczenia PFAS. 27.07.2023;
20. Szkolenie Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego: Ograniczenia PFAS w ramach REACH: Nowe wyzwania dla branży chemicznej. 27.07.2023;
21. Szkolenie firmy Bioanalytic: Przygotowanie próbek i analiza PFAS. 22.06.2023;
22. Szkolenie firmy Sciex: PFAS submmmit: a scientific series. 8-9.03.2023;
23. Szkolenie firmy Metrohm AG: Total PFAS Analysis using combustion Ion Chromatography. 26.01.2023;
24. Szkolenie firmy Phenomenex: Analytical Considerations to Improve Regulated and Unregulated Analysis of PFAS Compounds. 18.12.2022;
25. Szkolenie firmy Phenomenex: Analytical Considerations to Improve Regulated and Unregulated Analysis of PFAS Compounds, 03.11.2022;
26. Szkolenie firmy Sciex: PFAS testing: where aren't they? Environmental, food and consumer goods analysis. 06.07.2022;
27. Szkolenie firmy Sciex: PFAS testing: finding PFAS in people. 29.06.2022;
28. Szkolenie firmy Sciex: PFAS testing: how to avoid them in your testing workflow. 08.06.2022;
29. Szkolenie firmy Sciex: PFAS testing: quant, quant and quant. 15.06.2022;
30. Szkolenie firmy Sciex: PFAS testing: leveraging accurate mass analysis. 22.06.2022;
31. Szkolenie firmy Phenomenex: PFAS Analysis in Food and Water – EUR. 11.05.2022;
32. Spotkanie prowadzone przez Ministerstwo Edukacji i Nauki: VI edycja programu Doktoraty wdrożeniowe. 10.03.2022;

33. Szkolenie firmy Academy (Daria Chrobok): Why to do science if no one understands it? 03.12.2021;
34. Spotkanie on-line: DOKDAY'21. Politechnika Śląska w Gliwicach. 01.12.2021;
35. Szkolenie prowadzone przez Academy (dr Jan Paczesny): Pisanie Pracy Doktorskiej. 24.11.2021;
36. Szkolenie firmy Phenomenex: Solutions for vitamins analysis – EUR. 23.11.2021;
37. Szkolenie prowadzone przez Academy (dr Jan Paczesny): Efektywne Publikowanie Naukowe. 17.11.2021;
38. Szkolenie firmy Phenomenex: Simple Hacks to Troubleshoot Solid-Phase Extraction (SPE) Methods - EUR. 09.11.2021;
39. Szkolenie firmy Phenomenex: PFAS Analysis in Food and Water – EUR. 05.11.2022;
40. Spotkanie online: Wszystko o stypendiach na pobyty badawcze w Niemczech dla doktorantów-2021, DAAD Polska, 26.10.2021;
41. Szkolenie firmy Sciex: Direct aqueous analysis of poly- and perfluoroalkyl substances (PFAS) in drinking and bottled water, 26.10.2021;
42. Szkolenie firmy Perlan: Metody oznaczania substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS), 22.10.2021;
43. Szkolenie firmy Phenomenex: Opracowanie metod w odwróconym układzie faz: wpływ selektywności kolumny - EUR-PL, 20.10.2021.

Nagrody i wyróżnienia

Nie związane z tematem pracy doktorskiej:

1. **Magdalena Zarębska**, Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, Natalia Stanek-Wandzel, Ewa Zajszy-Turko, Magdalena Tomaka. Profilowanie chemiczne wyłoków winogronowych: nowe kierunki badań. Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Biznesowa „W kierunku gospodarki o obiegu zamkniętym – możliwości i wyzwania”, Radom, 6.10.2023. II miejsce w sesji posterowej;
2. Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, **Magdalena Zarębska**, Natalia Stanek, Ewa Zajszy-Turko, Magdalena Tomaka, Alicja Krzyszowska, Kornelia Koenig. Innovative cosmetics containing bioactive compounds isolated from the grape pomace. Konsorcjum: CosMedChem - Łukasiewicz - ICSO "Blachownia". Międzynarodowa Wystawa Wynalazków i Technologii INNO WINGS. Lublin 7-9.06.2023. Złoty medal;
3. Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, **Magdalena Zarębska**, Ewa Zajszy-Turko, Natalia Stanek, Kornelia Koenig, Bożena Żmijewska. A new concept for a touchless cosmetic dosing system together with an innovative, tailored formulation of a safe product. Konsorcjum: InventionBio - ICSO "Blachownia". Międzynarodowa Wystawa Innowacji i Technologii INNO-WINGS. Lublin. 20-21.10.2022. Złoty medal;
4. Zofia Hordyjewicz-Baran, Tomasz Wasilewski, **Magdalena Zarębska**, Ewa Zajszy-Turko, Natalia Stanek, Kornelia Koenig, Bożena Żmijewska. New Generation of Commercial Detergents for Washing Fruits and Vegetables. Konsorcjum: InventionBio - ICSO "Blachownia". Międzynarodowa Wystawa Innowacji i Technologii INNO-WINGS. Lublin 20-21.10.2022. Excellent Invention Award za innowację;
5. Tomasz Wasilewski, Zofia Hordyjewicz-Baran, **Magdalena Zarębska**, Ewa Zajszy-Turko, Jolanta Zimoch, Anna Kanios, Mano DeBarros Sanchez. Detergents with Talc Particles for Washing Fruits and Vegetables. Konsorcjum: Łukasiewicz – ICSO - CosMedChem - "Blachownia" - Elementis

Wdrożenia

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Oferta analityczna wdrożona w Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" dotycząca oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych w ciekłych próbach środowiskowych: wody przeznaczone do spożycia dla ludzi, wody powierzchniowe, ścieki. **Autor**;
2. Oferta analityczna wdrożona w Łukasiewicz – ICSO "Blachownia" dotycząca oznaczania wybranych związków poli- i perfluoroalkilowych w stałych próbach środowiskowych: gleby, osady, tkanki roślinne. **Autor**;
3. Usługa dotycząca oznaczania substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w próbkach ciekłych umieszczona w folderze ofert instytutów opracowanym przez Centrum Łukasiewicz. **Autor**.

Nie związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego - ISOBIS 2. Badania na oczyszczaniem surowego BPA. INNOCHEM nr POIR.01.02.00-00-0014/16.2016-2019. Realizator;
2. Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego - ISOBIS 2. Metoda regeneracji surowców. INNOCHEM nr POIR.01.02.00-00-0014/16.2016-2019. Realizator;
3. Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego - ISOBIS 2. Metoda wydzielania surowego BPA. INNOCHEM nr POIR.01.02.00-00-0014/16.2016-2019. Realizator;
4. Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego - ISOBIS 2. Metoda usuwania wody procesowej. INNOCHEM nr POIR.01.02.00-00-0014/16.2016-2019. Realizator;
5. Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego - ISOBIS 2. Metoda stabilizacji mieszaniny poreakcyjnej. INNOCHEM nr POIR.01.02.00-00-0014/16.2016-2019. Realizator;
6. Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego - ISOBIS 2. Optymalizacja węzła syntezy. INNOCHEM nr POIR.01.02.00-00-0014/16.2016-2019. Realizator;
7. Technologia produkcji żywicy Fenoplast PF-759 wdrożone w LERG S. A 30.06.2015 rok. Realizator.

Patenty

Nie związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Patent nr 246355, data udzielenia 22.10.2024. Szampon;
2. Patent nr 246200, data udzielenia 25.09.2024. Preparat do mycia skóry twarzy i demakijażu;
3. Patent nr 246201, data udzielenia 25.09.2024. Mydło w płynie;
4. Patent nr 246158, data udzielenia 18.09.2024. Płyn do higieny intymnej;
5. Patent nr 246157, data udzielenia 18.09.2024. Żel pod prysznic;

6. Patent nr 245685 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
7. Patent nr 245686 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
8. Patent nr 245684 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
9. Patent nr 245691 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
10. Patent nr 245690 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
11. Patent nr 245689 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
12. Patent nr 245688 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
13. Patent nr 245687 data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk i sposób stosowania preparatu do mycia rąk;
14. Patent nr 245685, data udzielenia 25.06.2024. Preparat do mycia rąk;
15. Patent nr 244413 data udzielenia 24.10.2023. Sposób otrzymywania eteryfikowanej żywicy rezolowej;
16. Patent nr 243595 data udzielenia 26.06.2023. Sposób wytwarzania modyfikowanego poli(siarczku fenylenu);
17. Patent nr 236969 data udzielenia 25.08.2020. Sposób oznaczania benzoesanu denatonium;
18. Patent nr 222850 data udzielenia 27.06.2016. Sposób wytwarzania olejowych smarów plastycznych;
19. Patent nr 216554 data udzielenia 25.09.2013. Sposób wytwarzania stałego bisfenolu F;
20. Patent nr 216488 data udzielenia 25.09.2013. Sposób wytwarzania bisfenolu F.

Zgłoszenia patentowe

Nie związane z obszarem tematycznym pracy doktorskiej:

1. Zgłoszenie nr P. 447602 z dnia 24.01.2024. Balsam do ciała;
2. Zgłoszenie nr P. 447600 z dnia 24.01.2024. Krem do rąk;
3. Zgłoszenie nr P. 447599 z dnia 24.01.2024. Krem do twarzy;
4. Zgłoszenie nr P. 447597 z dnia 24.01.2024. Krem pod oczy;
5. Zgłoszenie nr P. 447604 z dnia 24.01.2024. Serum do twarzy;
6. Zgłoszenie nr P. 447605 z dnia 24.01.2024. Serum pod oczy;
7. Zgłoszenie nr P. 442552 z dnia 18.10.2022. Preparat do mycia owoców i warzyw i sposób stosowania preparatu do mycia owoców i warzyw;
8. Zgłoszenie nr P. 442553 z dnia 18.10.2022. Preparat do mycia owoców i warzyw i sposób stosowania preparatu do mycia owoców i warzyw;
9. Zgłoszenie nr P. 442555 z dnia 18.10.2022. Preparat do mycia owoców i warzyw i sposób stosowania preparatu do mycia owoców i warzyw;
10. Zgłoszenie nr P. 442556 z dnia 18.10.2022. Preparat do mycia owoców i warzyw i sposób stosowania preparatu do mycia owoców i warzyw;
11. Zgłoszenie nr P. 442558 z dnia 18.10.2022. Preparat do mycia owoców i warzyw i sposób stosowania preparatu do mycia owoców i warzyw;
12. Zgłoszenie nr P. 442559 z dnia 18.10.2022. Preparat do mycia owoców i warzyw i sposób stosowania preparatu do mycia owoców i warzyw;

Działalność komercyjna

Związana z obszarem tematycznym pracy doktorskiej:

1. Oznaczanie kwasu perfluorooktanowego (PFOA) oraz kwasu perfluorooktano sulfonowego (PFOS) w 6 próbkach płynów gaśniczych metodą LC-MS/MS dla firmy MDA Sp. z o. o, ul. Parkowa 6, 62-080 Tarnowo Podgórne. Raport z badań, numer B/136/2024/BA-AB B/139/2024/BA-AB, maj 2024;
2. Analiza LC-MS/MS związków z grupy PFAS w sześciu próbkach tkanin (dla Akademii Pożarniczej), ul. Słowackiego 52/54, 01-629 Warszawa. Sprawozdanie z badań, numer B/263/2023, styczeń 2024.

Współpraca badawczo-rozwojowa

Związana z obszarem tematycznym pracy doktorskiej:

1. Regionalne Centrum Gospodarki Wodno–Ściekowej S.A., Tychy.
Przeprowadzenie monitoringu mikrozanieczyszczeń w wodzie i ściekach – pobór próbek i wykonanie oznaczeń wybranych substancji. Umowa o zachowaniu poufności, marzec 2024;
2. Centrum Innowacji i Wdrożeń Bio-Inwest Sp. z o.o., Tychy.
Monitoring mikrozanieczyszczeń w wodzie i ściekach – pobór próbek i wykonanie oznaczeń wybranych substancji. List intencyjny, marzec 2024;
3. Miejskie Wodociągi i Kanalizacja Sp. z o.o., Kędzierzyn-Koźle.
Współpraca w ramach projektu Hydrostrateg – deklaracja wdrożenia systemu monitorowania, analizy i eliminacji mikrozanieczyszczeń organicznych w ściekach komunalnych. List intencyjny, marzec 2025;
4. Belmar Sp. z o.o., Kędzierzyn-Koźle.
Udział w realizacji i implementacji przemysłowej systemu monitorowania i eliminacji mikrozanieczyszczeń w ramach projektu Hydrostrateg. List intencyjny, marzec 2025;
5. Potwierdzenie gotowości do współpracy w projekcie Interreg Czechy–Polska obejmującej udostępnianie próbek do analizy mikrozanieczyszczeń oraz udział we wdrażaniu wyników projektu w rzeczywistych warunkach eksploatacyjnych. Listy intencyjne i pisma – listopad 2023;
 - Wodociągi Kłodzkie Sp. z o.o.;
 - Jastrzębski Zakład Wodociągów i Kanalizacji S.A.;
 - Biokrap Sp. z o.o.;
 - Wodociągi Raciborskie Sp. z o.o.;
 - Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o., Rybnik;
 - Zakład Gospodarki Komunalnej i Mieszkaniowej, Ujazd;
 - Miejskie Przedsiębiorstwo Wodociągów i Kanalizacji Sp. z o.o., Żywiec.

Członkostwo w stowarzyszeniu

Członek zwyczajny Polskiego Towarzystwa Towaroznawczego (PPT) oddział Mazowiecki, 21.03.2023 – 31.12.2024.

Działalność popularno-naukowa

1. Kto ty jesteś? – chemik mały, jaki znak twój? – fartuch biały. Kto ty jesteś? Polak Mały. MEN, MEN/2024/DK/2311, 20.09.2024-31.12.2024. Współrealizator;
2. „Od lampy naftowej do ultrafioletowej” Europejskie Miasto Nauki Katowice 2024 – Tydzień CZAROWNIC. Organizator: Politechnika Śląska i Uniwersytet Śląski, 28.10.2024. Główny prowadzący;
3. Magia światła, czyli co widać w ultrafiolecie. “Z klasą do labów Łukasiewicza”. Dzień otwarty w Łukasiewicz - Górnośląski Instytut Technologiczny, Gliwice, 24.11.2023. Współprowadzący;
4. Magia Światła Łukasiewicza – etap II. Społeczna Odpowiedzialność Nauki II - Popularyzacja nauki. MNiSW, POPUL/SN/0342/2023/01, 01.12.2023-30.11.2025. Współrealizator;
5. Magia Światła Łukasiewicza – warsztaty chemiczne dla dzieci w wieku przedszkolnym i szkolnym – etap 1”. Program Społeczna Odpowiedzialność Nauki- Popularyzacja nauki i promocja sportu. MEiN, SONP/SP/514634/2021, 2021-2023. Współrealizator.

Karty aplikacyjne (opracowane procedury analityczne)

Związane z tematem pracy doktorskiej:

1. Metoda oznaczania 25 związków per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w próbkach wód (powierzchniowych, przeznaczonych do spożycia przez ludzi) z zastosowaniem LC-MS/MS;
2. Metoda oznaczania 25 związków per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w próbkach ścieków z zastosowaniem LC-MS/MS;
3. Metoda oznaczania 25 związków per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w próbkach osadów i gleb z zastosowaniem LC-MS/MS;
4. Metoda oznaczania 25 związków per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w próbkach tkanek roślinnych z zastosowaniem LC-MS/MS;
5. Identyfikacja produktów transformacji GenX z zastosowaniem LC-MS/MS w trybie MRM-IDA-EPI;
6. Identyfikacja produktów transformacji PFOA z zastosowaniem LC-MS/MS w trybie MRM-IDA-EPI.

Nie związane z tematem pracy doktorskiej:

Autor i współautor ok 100 kart aplikacyjnych dotyczących opracowania i walidacji metod analitycznych służących oznaczaniu szerokiej gamy pestycydów w formulacjach środków ochrony roślin także pozostałości pestycydów w wodach, tkankach roślinnych oraz zwierzęcych.

Staż zagraniczny

09.2004-02.2005 Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), Orléans, Francja. Wydział analityczny. Analiza specyjna związków arsenu w próbkach gleb, osadów i pozostałości mineralnych w celu określenia ich toksycznego wpływu na organizmy żywe i środowisko naturalne.

Studia podyplomowe

09.2017–06.2018 Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii, Metrologia chemiczna. Tytuł pracy: Walidacja i szacowanie niepewności metody oznaczania cypermetryny w formulacjach środków ochrony roślin z wykorzystaniem techniki HPLC. Promotor: Prof. dr hab. Ewa Bulska.