

DETERMINACIÓN DE SUSTANCIAS PERFLUOROALQUILADAS EN EL RÍO DE LA PLATA

T. Castañeda⁽¹⁾, M. Fernández⁽¹⁾, J. A. Filippetto⁽¹⁾, J. Gigena⁽¹⁾, M. J. Etcheverry⁽²⁾

tcastaneda@inti.gov.ar

(1) Dto. Compuestos y Productos Orgánicos-DT Servicios Tecnológicos y Analíticos-SOQyA-GOSI-INTI.

(2) DT Servicios Tecnológicos y Analíticos-SOQyA-GOSI-INTI.

Palabras Clave: PFOS; PFAS; COPs; GMP; UNEP; LC-MS/MS

INTRODUCCIÓN

El Plan de Monitoreo Global (GMP, por sus siglas en inglés), en el marco del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes, promueve la participación de los estados miembro en la toma de muestras nacionales y análisis de las mismas en 30 compuestos considerados por el convenio como Contaminantes Orgánicos Persistentes (COPs).

El INTI, comprometido con el GMP, participa activamente de las actividades organizadas por el programa desde 2009 demostrando y fortaleciendo capacidades de medición de algunos de los analitos en diferentes matrices y aportando a la base de datos regional del programa.

Para la mejora continua y en pos de avanzar sobre nuevas capacidades de medición, el Departamento de Compuestos y Productos Orgánicos recibió en 2019 una capacitación por parte de referentes de la Universidad de Örebro (Suecia) para la determinación de compuestos perfluoroalquilados en muestras de cuerpos acuosos naturales.

Las sustancias perfluoroalquiladas (PFAS) son compuestos de cadenas de carbonos perfluoradas con un grupo final hidrofílico. Esta propiedad les confiere una elevada estabilidad química y térmica. Estas sustancias sintéticas tienen usos diversos como, por ejemplo, en la industria textil, pinturas y barnices, muebles, productos de limpieza, productos aislantes y tensioactivos en pozos petroleros, entre otros [1].

Debido a la estabilidad y resistencia a la degradación se han acumulado a lo largo del tiempo y son causa de un posible riesgo tanto a nivel medioambiental como para los seres humanos. Son contaminantes globales, persistentes y acumulativos. La Agencia Internacional de Investigación contra el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) clasifica estos compuestos Clase 2B (posibles carcinogénicos) [1].

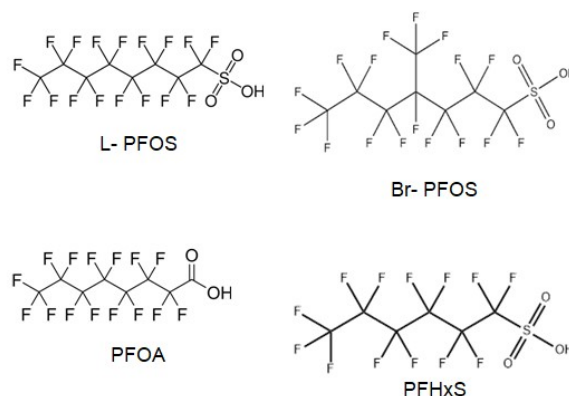


Figura 1: Estructuras moleculares de las distintas familias de sustancias perfluoroalquiladas estudiadas.

OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo fueron determinar la concentración de compuestos perfluoroalquilados en las muestras nacionales de aguas superficiales tomadas en el marco del Programa Mundial de Vigilancia e incluir estos resultados al Reporte Nacional aportando así a la base de datos mundial del GMP.

DESARROLLO

Las muestras de agua fueron obtenidas de campañas realizadas en el Río de La Plata durante el 2017 y 2018 por el Departamento de Manejo y Gestión de Sustancias Químicas. La frecuencia de toma de muestra fue trimestral, coincidiendo con la estacionalidad climática de la zona. Se obtuvieron 8 muestras identificadas como "ARG Año-Trimestre".

Para la determinación de PFAS en muestras de aguas naturales se utilizó el método de dilución isotópica tomando como referencia el Protocolo 1 del plan GMP del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (UNEP, por sus siglas en inglés) [2].

La determinación se llevó a cabo por cromatografía líquida con detector de masas en tandem (LC-MS/MS) en modo de operación MRM (Multiple Reaction Monitoring) en donde

se monitorearon los m/z para iones precursores, así como los m/z de iones hijos.

Previo al análisis cromatográfico, se realizó una extracción en fase sólida y el clean up de los analitos. Esto se llevó a cabo con cartuchos SPE Oasis WAX, polímero de modo mixto, de fase reversa, intercambio débil aniónico humectable con agua.

Los estándares utilizados para la cuantificación fueron donados por la Universidad de Örebro (Suecia). Se utilizaron patrones marcados isotópicamente con ^{13}C , ^{18}O y ^2H .



Figura 2: Extracción SPE en fase sólida.

Se analizaron 4 familias de compuestos perfluorados:

- L-PFOS: ácido perfluorooctanosulfónico de cadena lineal.
- Br-PFOS: ácido perfluorooctanosulfónico de cadena ramificada.
- PFOA: ácido perfluorooctanoico.
- PFHxS: ácido perfluorohexanosulfónico.

La cuantificación se realizó con curvas de calibración:

Para L-PFOS, PFHxS, PFOA: se prepararon patrones entre 0,5 ng/ml y 90 ng/ml alcanzando límites de cuantificación en muestra de 2,1 ng/l.

Para Br-PFOS: se prepararon patrones entre 0,1 ng/ml y 20 ng/ml alcanzando límites de cuantificación en muestra de 0,5 ng/l.

RESULTADOS

De las 4 familias de compuestos perfluorados analizadas, sólo se encontraron niveles cuantificables de L-PFOS en 4 muestras y de Br-PFOS en 7 muestras analizadas.

Los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 1: Concentración obtenida para las familias de PFAS expresadas en ng/l, medidas en las muestras.

	L-PFOS	Br-PFOS	PFOA	PFHxS
ARG 2017-1	<2,1	0,5	<2,2	<2,2
ARG 2017-2	<2,1	0,9	<2,2	<2,2
ARG 2017-3	2,5	1,4	<2,2	<2,2
ARG 2017-4	<2,1	1,1	<2,2	<2,2
ARG 2018-1	2,6	1,7	<2,2	<2,2
ARG 2018-2	3,0	1,9	<2,2	<2,2
ARG 2018-3	2,6	1,2	<2,2	<2,2
ARG 2018-4	<2,1	<0,5	<2,2	<2,2

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La capacitación recibida por parte de referentes de la Universidad de Örebro (Suecia) y la experiencia del Departamento en la determinación de COPs, permitieron adquirir la capacidad de medición en la determinación de PFAS en muestras de aguas naturales. Las mediciones se realizaron cumpliendo con los controles de calidad recomendados por el protocolo 1 de referencia de UNEP [2].

Contar con esta capacidad de medición es importante a nivel nacional debido al riesgo, tanto para el medio ambiente, como para los seres humanos.

A nivel ambiental no hay estudios previos en el país acerca de mediciones de PFAS en muestras de agua y, por lo tanto, no se puede evaluar una evolución o tendencia en el tiempo. Por este motivo es de suma importancia contar con los datos obtenidos de las campañas de los años 2017 y 2018 como punto de partida para el seguimiento de futuras mediciones. Es la visión del laboratorio seguir fortaleciendo la capacidad de medición a fin de participar de las próximas campañas de muestreo.

AGRADECIMIENTOS

- DMyGSQ-SOQyA-GOSI-INTI.
- Universidad de Örebro (Suecia).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IARC Working Group on the evaluation of the carcinogenic risks to humans, "Monographs on the evaluation of the carcinogenic risks to humans, Volume 110: Perfluorooctanoic Acid, Tetrafluoroethylene, Dichloromethane, 1,2-Dichloropropane, and 1,3-Propane Sultone", Julio, 2016.
- [2] Instituto de Estudios Ambientales Universidad UV, "Protocolo 1: Análisis de ácido sulfónico de perfluorooctano (PFOS) en agua y perfluorooctanosulfonamida (FOSA) en leche materna, sangre humana y aire, y análisis de algunas sulfonamidas de perfluorooctano (FOSAS) y etanoles de sulfonamida de perfluorooctano (FOSES) en aire", UNEP, Holanda, Abril, 2015.