



Determinación de metabolitos lipofílicos de etoxilatos de nonilfenol en matrices acuosas: desarrollo de un método y su aplicación en muestras ambientales de la provincia de Buenos Aires

Babay, P.A.⁽ⁱ⁾; Romero Ale, E.E.⁽ⁱ⁾; Itria, R.F.⁽ⁱⁱ⁾; Becquart, E.T.⁽ⁱ⁾; Gautier, E.E.⁽ⁱ⁾; Batistoni, D.A.⁽ⁱ⁾

⁽ⁱ⁾ Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA)

⁽ⁱⁱ⁾ INTI-Ingeniería Ambiental

Introducción

Los etoxilatos de alquilfenol (APnEO) son tensioactivos no-iónicos ampliamente utilizados en aplicaciones domésticas e industriales. La parte hidrofílica de la molécula está formada por cadenas polietoxiladas de diferente longitud (número de unidades etoxi $n=1-40$) y la región hidrofóbica está constituida por grupos alquilfenol (generalmente octil- o nonilfenol) ramificados. Alrededor del 90% de los APnEO presentes en formulaciones comerciales son etoxilatos de nonilfenol (NPnEO). Estos productos son mezclas de oligómeros y cada uno de estos oligómeros es, a la vez, una mezcla compleja de isómeros ramificados de la cadena alquílica. La mayor parte de los APnEO es introducida en el ambiente a través de descargas acuosas, industriales y domiciliarias. Numerosos estudios de laboratorio y de campo han demostrado que la bio-eliminación de los APnEO es incompleta, originando productos de degradación persistentes y fuertemente lipofílicos, como los alquilfenol mono- y di-etoxilatos (AP1EO, AP2EO) y los alquilfenoles nonil- y octilfenol (NP, OP). Estos compuestos son más tóxicos que los compuestos de partida y poseen además una probada potencia disruptora endocrina^[1-6]. Por estos motivos, el uso de los APnEO se redujo en Europa en las últimas décadas, hasta restringirse su uso a partir de enero de 2005^[7]. En la Argentina y el resto de América Latina, sin embargo, su uso no está restringido.

En este contexto, la evaluación de la incidencia ambiental de estos tensioactivos en nuestro país se hace imperiosa. El presente trabajo presenta un punto de partida para el logro de este objetivo ya que, hasta la fecha, sólo existen contados datos, cualitativos o semi-cuantitativos, acerca de la presencia de estos compuestos en cursos de aguas de la Argentina.

Los objetivos particulares de este trabajo fueron: 1) desarrollar una metodología analítica apropiada para la determinación de NP2EO, NP1EO y NP en muestras acuosas, y 2) probar su aptitud para el análisis de muestras de relevancia ambiental.

Metodología / Descripción Experimental

La metodología desarrollada involucra los siguientes pasos:

1) El enriquecimiento de los analitos a partir de las muestras acuosas se realiza por extracción en fase sólida (SPE) sobre un adsorbente de C-18, seguida por elución con acetato de etilo y evaporación de dicho solvente bajo una corriente de nitrógeno. Los residuos secos se re-disuelven en la mezcla de elución de HPLC.

2) La separación y cuantificación de los analitos se realiza por cromatografía líquida de alta performance (HPLC) de fase normal y detección de fluorescencia. El método seleccionado utiliza una columna de aminopropilsílice a una temperatura de 35°C, elución isocrática con una solución 4,1% (V/V) de 2-propanol en *hexanos* (95% n-hexano), y longitudes de onda de excitación y emisión de 230 y 300 nm, respectivamente.

3) La confirmación de la identidad de los picos en muestras reales se realiza a través del acoplamiento off-line de HPLC con cromatografía gaseosa con detección por espectrometría de masas (GC-MS). Las fracciones separadas por HPLC son colectadas y re-inyectadas en el cromatógrafo gaseoso luego de la evaporación del eluyente de HPLC y re-disolución en ciclohexano. Se utiliza una columna capilar no-polar, 100% metilpolisiloxano, y se obtiene un patrón de picos característico debido a la separación de isómeros de la cadena alquílica de cada homólogo etoxilado.

Las muestras analizadas durante este trabajo corresponden a: i) el efluente secundario de una

planta de tratamiento de efluentes domésticos situada en la zona oeste del Gran Buenos Aires (COMACO, Cooperativa Martín Coronado) y ii) el arroyo Morón, 50 m aguas abajo de la descarga de dicha planta.

Resultados

Tanto para las muestras sintéticas preparadas en agua *nanopure* durante la optimización del método de enriquecimiento, como para las muestras colectadas en el gran Buenos Aires, los tres compuestos de interés se recuperaron en porcentajes mayores que el 75%.

En el efluente secundario de la planta de tratamiento, las concentraciones halladas fueron de 6,0; 7,6 y 25,3 $\mu\text{g l}^{-1}$ de NP2EO, NP1EO y NP, respectivamente; en la muestra del arroyo Morón, las concentraciones medidas resultaron 5,5; 13,0 y 22,4 $\mu\text{g l}^{-1}$ de NP2EO, NP1EO y NP,

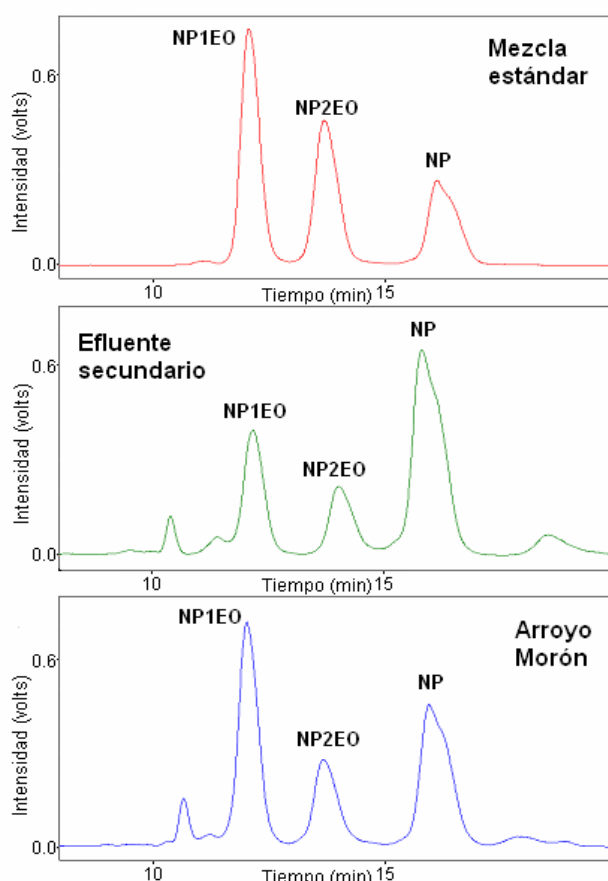


Fig. 1: Cromatogramas de HPLC de una mezcla estándar de los analitos, del extracto del efluente tratado de COMACO y del arroyo Morón, aguas abajo de la planta de tratamiento respectivamente.

Las desviaciones estándar para tres o más repeticiones del procedimiento no fueron nunca mayores que 10%.

Los cromatogramas de HPLC obtenidos para las muestras ambientales analizadas resultaron bien

resueltos y los picos de los analitos no presentaron deformaciones (ver Fig. 1). Además, el grado de pureza de dichos picos al ser analizados por GC-MS resultó en todos los casos mayor que el 80%.

Conclusiones

En primer lugar, los resultados sugieren que la metodología analítica seleccionada, que combina extracción en fase sólida sobre un adsorbente hidrofóbico con la separación cromatográfica en fase normal y detección de fluorescencia, presenta los grados de selectividad y de sensibilidad necesarios para el monitoreo de los contaminantes de interés a nivel de $\mu\text{g l}^{-1}$.

Por otra parte, las concentraciones encontradas para los metabolitos estrogénicos de NPnEO son ambientalmente relevantes, similares o aún mayores que los valores que se presentan en la literatura para los sitios donde hoy se controla el uso de esta clase de tensioactivos [1].

Los autores agradecen la colaboración de la gente de COMACO, muy especialmente la de los Sres. Omar Schenone y Emilio Nuñez, y al Sr. Esteban Cazzasa, de INTI-Ingeniería Ambiental.

Referencias

- [1] B. Thiele, K. Günther, M. J. Schwuger, *Chem. Rev.* **97** (1997) 3247.
- [2] K. Günther, H.-W. Dürbeck, E. Kleist, B. Thiele *et al*, *Fresenius J. Anal. Chem.* **371** (2001) 782.
- [3] C. J. Planas, M. Guadayol, M. Droguet, A. Escalas *et al*, *Water Res.* **36** (2002) 982.
- [4] M. Ahel, W. Giger, C. Schafner, *Water Res.* **28** (1994) 1143.
- [5] M. Lozada, R.F. Itria, E.L.M. Figuerola, P.A. Babay *et al*, *Water Res.* **38** (2004) 2077.
- [6] M. Hawrelak, E. Bennett, C. Metcalfe, *Chemosphere* **39** (1999) 745.
- [7] Parlamento y Consejo Europeo. Directiva 2003/53/CE. (2003).

Para mayor información contactarse con:

Raúl Fabio Itria – rfitria@inti.gov.ar