

Determinación de la persistencia de compuestos perfluorinados en plantas de tratamiento de aguas residuales municipales mediante LC-MS/MS

Valeria Ochoa-Herrera^{1*}, Jim A. Field², Reyes Sierra-Alvarez²

¹*Colegio de Ciencias Biológicas y Ambientales, Universidad San Francisco de Quito
Diego de Robles y Vía Interoceánica, Quito, Ecuador*

²*Chemical and Environmental Engineering, University of Arizona, Tucson, AZ 85721, USA
Tucson, AZ 85721, USA*

*Autor principal/Corresponding author, e-mail: vochoa@usfq.edu.ec

Editado por/Edited by: C. Zambrano, Ph.D.

Recibido/Received: 01/26/2010. Aceptado/Accepted: 01/30/2010.

Publicado en línea/Published on Web: 05/21/2010. Impreso/Printed: 06/01/2010.

Abstract

Perfluorinated chemicals (PFCs) are emerging pollutants that have been used for half a century in a wide variety of industrial processes and consumer-based products. PFCs have received a lot of attention in the last ten years due to their detection in environmental and biological matrices as well as concerns regarding their persistence and toxicity. Recent studies indicate that municipal wastewater treatment plants are point sources of PFCs. The significance of PFCs discharges from wastewater treatment plants in Arizona was investigated in this research.

A quantitative method consisting of acid wash-solvent extraction of the PFCs followed by solid phase extraction (SPE) clean-up and concentration was successfully developed to assess the presence of PFCs in environmental solid matrices. LC-MS/MS was employed to detect and quantify PFCs in sludge samples. Selected ion monitoring (SIM) analysis was used to improve detection limits for the perfluorinated compounds. The detection limits of the PFCs evaluated in this study were $50 \mu\text{g L}^{-1}$ for perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluorodecano sulfonate (PFDS) and perfluorodecanoic acid (PFDA), and $200 \mu\text{g L}^{-1}$ for perfluorohexane sulfonate (PFHXS) and perfluorooctanoic acid (PFOA). PFOS ($77 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$ sludge dry weight) was the only perfluorinated compound detected in municipal sewage sludge samples from Tucson, Arizona.

Keywords. PFCs, PFOS, PFOA, adsorption, sewage sludge, LC-MS/MS, SPE.

Resumen

Los compuestos perfluorinados (Perfluorinated Chemicals, PFCs) son contaminantes emergentes que han sido utilizados por más de 50 años en una variedad de procesos industriales y en la producción de artículos de consumo humano. Los PFCs han recibido mucha atención en los últimos diez años debido a su presencia en matrices bióticas y ambientales; así como también, a reportes relacionados con su persistencia y toxicidad. Las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs) municipales han sido identificadas como fuentes puntuales de PFCs según estudios recientes. En este estudio se investigó la presencia de PFCs en las descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales en Arizona.

Un método cuantitativo basado en limpieza con ácido-extracción con solvente seguido de una limpieza-extracción en fase sólida (Solid Phase Extraction, SPE) fue exitosamente desarrollado para determinar la presencia de PFCs en matrices ambientales sólidas. Cromatografía líquida de alta eficacia acoplada a espectrometría de masas en tándem (Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS) fue utilizada para detectar y cuantificar PFCs en lodos provenientes de las PTARs. Análisis por monitoreo de iones seleccionados (Selected Ion Monitoring, SIM) se empleó para mejorar los límites de detección de los compuestos perfluorinados. Los límites de detección de los PFCs evaluados en este estudio fueron de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para sulfonato de perfluorooctano (Perfluorooctane sulfonate, PFOS), sulfonato de perfluorodecano (Perfluorodecane sulfonate, PFDS) y ácido perfluorodecanoico (Perfluorodecanoic acid, PFDA), y $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de sulfonato de perfluorohexano (Perfluorohexane sulfonate, PFHXS) y ácido perfluorooctanoico (Perfluorooctanoic acid, PFOA). PFOS ($77 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$ lodo peso seco) fue el único compuesto perfluorinado detectado en los lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales en Tucson, Arizona.

Palabras Clave. PFCs, PFOS, PFOA, adsorción, lodos de aguas residuales, LC-MS/MS, SPE.

Introducción

Los compuestos perfluorinados (PFCs, Perfluorinated Compounds) son contaminantes emergentes que han sido usados por décadas en la producción de artículos que repelen aceite, grasa y agua [1, 2]. Dentro de estos compuestos, sulfonato de perfluorooctano (Perfluorooctane sulfonate, PFOS) y ácido perfluorooctanoico (Perfluorooctanoic acid, PFOA) son sujetos de continua investigación debido a reportes recientes relacionados con su detección en matrices biológicas y ambientales, así como también a reportes relacionados con su persistencia y toxicidad [3, 4, 5, 6, 7, 8]. PFOS y PFOA son los productos finales de la degradación de un gran número de PFCs con aplicaciones comerciales [9, 10].

Muy poco se conoce acerca de las fuentes ambientales y de las rutas de exposición de los compuestos perfluorinados. Las Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales (PTARs) han sido identificadas como fuentes puntuales de los PFCs en el medio ambiente [11, 12, 13]. Sin embargo, la presencia de los compuestos perfluorinados en aguas residuales no está bien entendida. Es muy probable que estos químicos hayan sido introducidos en las PTARs a través de descargas domésticas e industriales generadas durante la producción, el uso y la disposición de los productos de consumo humano e industrial tales como extintores de incendios, protectores de superficies, etc. [14, 15].

La principal fuente de PFOS, PFOA y compuestos relacionados en las PTARs municipales son los lodos, ya que se espera que estos compuestos se adhieran en dichos biosólidos [12, 15]. De hecho, la bioadsorción de sulfonato de perfluorooctano en varios lodos provenientes de plantas de tratamientos de aguas residuales ha sido documentada [16]. Estudios recientes han demostrado que PFOS y compuestos relacionados en concentraciones de ng g^{-1} han sido detectados en los lodos de varias plantas de tratamiento en diferentes países. En USA, un estudio realizado por 3M en el 2001, reveló que las concentraciones de PFOS en los lodos provenientes de los sistemas públicos de tratamientos de aguas en Alabama, Tennessee, Georgia y Florida estuvieron en el rango de 58 a 3120 ng g^{-1} [17]. Higgins y colaboradores [12] determinaron concentraciones de PFCs en los lodos y los sedimentos afectados por las descargas de las alcantarillas en California. El estudio estableció que las concentraciones totales de PFCs estuvieron dentro de 5 y 3370 ng g^{-1} en lodos domésticos incluidos perfluorosulfonatos, perfluorooctanosulfonamidas y perfluorocarboxilatos. Sinclair [18] reportó la presencia de perfluoroosulfonatos y perfluorocarboxilatos en concentraciones de 10 a 241 ng g^{-1} en muestras de lodos de descarga de seis PTARs en el estado de Nueva York. Loganathan y colaboradores [19] reportaron concentraciones de PFOS y PFOA en rangos de 2.5 – 990 ng g^{-1} en muestras de lodos obtenidas de PTARs municipales en Kentucky y Georgia. En Alemania, PFOS y PFOA fueron cuantificados en muestras de lodos en

concentraciones que varían desde 5 a 120 ng g^{-1} [20]. Guo *et al.* [21] cuantificaron PFOS y PFOA en lodos de descargas en China con concentraciones en el rango de 278 a 5383 ng g^{-1} . Un estudio reciente realizado por Bossi *et al.* [22] demostró la presencia de compuestos perfluorinados en PTARs en Dinamarca en niveles similares a aquellos reportados en otros países, 0.4 – 74.1 ng g^{-1} .

Concentraciones elevadas de PFOS han sido determinadas en aguas residuales provenientes de plantas que producen PFCs y de otras actividades que utilizan dichos compuestos [23, 24, 25, 26, 27]. PFOS en concentraciones tan elevadas como 1650 mg L^{-1} fue detectado en efluentes de la industria de semiconductores [28]. Los PFCs se emplean ampliamente en la creciente industria de los semiconductores en Arizona, en operaciones forestales (extintores de incendios) y en una amplia gama de aplicaciones comerciales, industriales y de consumo humano. Adicionalmente, datos sobre la presencia de PFCs en los lodos de aguas residuales son de gran importancia ya que los biosólidos son empleados en la agricultura.

El objetivo de este trabajo de investigación es determinar la presencia de PFCs en las descargas de plantas de tratamiento de aguas residuales municipales. Los compuestos fluorinados serán detectados y cuantificados mediante métodos analíticos basados en LC-MS/MS. Las estructuras químicas de los compuestos evaluados en este estudio están representadas en la Figura 1.

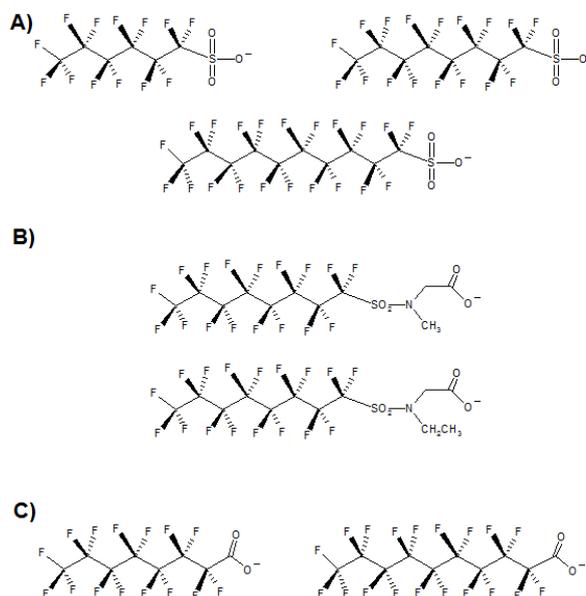


Figura 1: Estructuras químicas de los compuestos perfluorinados evaluados en este estudio. A) Perfluorosulfonatos: sulfonato de perfluorohexano (PFHXS), sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y sulfonato de perfluorodecano (PFDS). B) Perfluorosulfonamidas: acetato de 2-(N-metilperfluorooctanosulfonamida) (N-MeFOSAA) y acetato de 2-(N-etilperfluorooctanosulfonamida) (N-EtFOSAA). C) Perfluorocarboxilatos: ácido perfluorooctanoico (PFOA) y ácido perfluorodecanoico (PFDA).

Metodología

Reactivos

Perfluorooctano sulfonato de potasio, PFOS (98 % pureza), se obtuvo en SynQuest Laboratories (Alachua, FL). Perfluorohexano sulfonato de sodio, PFHXS (98 %), perfluorodecano sulfonato de sodio, PFDS (98 %) y ácido perfluorodecanoico, PFDA (98 %) fueron adquiridos en Wellington Laboratories (Ontario, Canada). Acido perfluorooctanoico, PFOA (96 %) y fluoruro de sodio (99 %) se obtuvieron en Sigma-Aldrich (St. Louis, MO). Cartuchos de extracción en fase sólida (SPE), 3 mL, 500 mg ODS-C₁₈ fueron adquiridos de Agilent Technologies (New Castle, DE). Metanol (grado HPLC) se obtuvo de Burdick & Jackson (Muskegon, MI). Acido acético glacial (grado ACS) se adquirió en EMD chemicals (Gibbstown, NJ).

Extracciones de los lodos

Las extracciones de los lodos se realizaron de acuerdo al método descrito por Higgins y colaboradores [12]. Los lodos digeridos anaeróbicamente (Anaerobically Digested Sludge, ADS) obtenidos de dos PTARs en Tucson, Arizona, "Ina Road Wastewater Treatment Plant, Ina Road WWTP" y "Roger Road Wastewater Treatment Plant, Roger Road WWTP", fueron evaluados en este estudio. Las muestras del lodo se secaron en un horno durante la noche a 70 °C, posteriormente se mantuvieron a temperatura ambiente por 1 día. Las muestras fueron molidas y homogenizadas usando un mortero. 100 mg del lodo homogenizado se transfirió a una botella de Nalgene, en donde se añadió 7.5 mL de una solución de 1 % de ácido acético. La muestra fue agitada durante 10 minutos en el vórtex y sonicada por 30 minutos a 60 °C. Posteriormente, las muestras fueron centrifugadas (10000 rpm, 25 min) y el lavado fue decantado en una segunda botella de Nalgene. La extracción de PFCs se llevó a cabo, añadiendo 1.7 mL de una solución de metanol / 1 % ácido acético (90:10 v/v) al vial inicial. Las muestras fueron nuevamente agitadas en el vórtex durante 10 minutos, sonicadas por 30 minutos a 60°C, y finalmente centrifugadas. El extracto fue decantado en una tercera botella de Nalgene. Este procedimiento fue realizado dos veces más y todos los lavados y los extractos fueron combinados separadamente al final del proceso de extracción. Una segunda extracción de PFCs de los lodos de "Ina Road WWTP" se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito previamente con pequeñas modificaciones. Brevemente, 75 mL de una solución de 1 % de ácido acético fueron añadidos a una muestra homogenizada de 6000 mg de lodo, posteriormente se añadieron 20 mL de la mezcla de extracción compuesta de metanol / 1 % ácido acético (90:10, v/v). Todos los lavados y los extractos fueron centrifugados (10000 rpm, 25 min) para evitar taponamientos de las columnas de extracción en fase sólida (SPE). Cada muestra del lodo fue extraída y analizada por triplicado.

Limpieza de los lavados y extractos

Las extracciones en fase sólida (SPE) se realizaron para pre-concentrar y limpiar los lavados y los extractos obtenidos de los lodos de descarga. Cartuchos de SPE (3 mL, 500 mg ODS-C₁₈, Agilent Technologies, DE) colocados en un manifold de vacío fueron condicionados con 6 mL de metanol, seguido de 6 mL de una solución de 1 % ácido acético. Los volúmenes deseados de lavado y extracto fueron cargados separadamente a una velocidad de 1 mL min⁻¹. Las columnas de SPE fueron lavadas con 4 mL de agua desionizada y posteriormente centrifugadas (4000 rpm, 25 min). Los compuestos de interés fueron eluidos con 4 mL de metanol y colectados en frascos limpios de Nalgene. El eluyente fue concentrado por un factor de 8 en presencia de nitrógeno. En la segunda extracción en la que se emplearon cantidades considerables del lodo de "Ina Road WWTP", la muestra fue cargada en 3 columnas diferentes, y cada columna fue lavada con 20 mL de agua desionizada. Los eluentes fueron combinados y finalmente concentrados por un factor de 10 – 30 en presencia de nitrógeno. Los extractos se almacenaron a 4 °C para ser analizados por LC-MS/MS. Previamente al análisis, las muestras fueron diluidas 1:10 para reducir las posibles interferencias presentes en las matrices ambientales y también para asegurarse de que la concentración de la muestra esté dentro del rango de análisis de LC-MS/MS.

LC-MS/MS

El análisis de PFCs con cromatografía líquida acoplada a espectrometría de masas en tándem (Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS) fue desarrollado en base a un método descrito por Higgins *et al.* [12]. Los análisis de LC-MS/MS fueron realizados en un instrumento Magic 2002 (Michrom Biosciences, Inc.) ThermoFisher (Finnigan) LCQ Classic HPLC-MS. La separación cromatográfica se llevó a cabo utilizando una columna MagicMS C₁₈ (5 μm, 200 Å, 1 x 150 mm). La fase móvil empleada estaba compuesta de una buffer de acetato de amonio (A) (10 mM) y metanol (B). Los compuestos fueron eluidos empleando un gradiente de 5 % B hasta 90 % B en 35 minutos con un flujo de 500 μL min⁻¹, 40°C de temperatura, y un volumen de inyección de 25 μL. Los compuestos fluorinados sulfonatos y carboxilatos fueron detectados empleando ionización en modo negativo (Electrospray Ionization, ESI). El análisis por monitoreo de iones seleccionados (Selected Ion Monitoring, SIM) se empleó para mejorar los límites de detección de los compuestos perfluorinados. Las soluciones estándares se analizaron en primer lugar para determinar la intensidad de los picos para los iones seleccionados (m/z 399, 413, 499, 513, y 599). Una ventana de m/z de +/- 3 alrededor del valor seleccionado de m/z se utilizó en los experimentos de análisis SIM. Los análisis de espectrometría de masas en tándem (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS) se realizaron con el objetivo de obtener información estructural de los iones seleccionados (por

ejemplo., m/z de 499, PFOS, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$). Helio se usó como gas de colisión en los experimentos de MS/MS con una energía relativa de colisión de 35 %. Los espectros de MS/MS se adquirieron dentro un rango de masa de (m/z) de 75 a 1000 empleando un tiempo de escaneo de 0.2 s. Soluciones blancos se corrieron cada tres muestras de los lodos.

Cuantificación

El método SIM se empleó para incrementar la sensibilidad del análisis durante la cuantificación. Paralelamente, estándares de compuestos fluorinados se corrieron para validar el análisis. Estándares internos se emplearon para corregir los posibles errores generados durante el proceso de ionización. PFDS se empleó como estándar interno en el análisis de PFOS ya que los dos compuestos pertenecen a la misma familia perfluorada y químicamente son muy similares.

Las muestras fueron fortificadas con una concentración conocida de estándar interno, la cual fue de 0.5 mg L^{-1} de PFDS. Los picos se promediaron y las áreas de los mismos se calcularon multiplicando la altura por el ancho del pico a la mitad de la altura del pico. La cuantificación se llevó a cabo relacionando el área del pico de PFOS con el área del pico del estándar interno. La relación de áreas entre PFOS y PFDS en una solución equimolar estándar de PFOS y PFDS se empleó para corregir la diferencia en los factores de respuesta de los diferentes compuestos. La precisión del método se determinó analizando las muestras de los lodos por triplicado y calculando las desviaciones estándares.

Resultados y Discusión

Aplicación de LC-MS/MS en la detección y cuantificación de PFOS y compuestos relacionados

Un método analítico basado en cromatografía líquida de alta eficacia en fase reversa con ionización de electrospray ión negativo espectrometría de masas en tándem (Liquid Chromatography coupled to Tandem Mass Spectrometry, LC-MS/MS) descrito por Higgins *et al.* [12] se empleó para detectar PFCs en matrices ambientales sólidas. La Figura 2 muestra un cromatograma de una solución mixta estándar en metanol de 5 mg L^{-1} de PFHXs, PFOA, PFOS, PFDA y PFDS; así como también, cromatogramas de soluciones estándares de cada compuesto analizado individualmente (5 mg L^{-1}). Los espectros de MS/MS para la misma solución mixta estándar descrita previamente están representados en la Figura 3.

Los compuestos perfluorinados fueron separados en base al tamaño de la cadena perfluoroalquilada, como se espera para una columna C_{18} de fase reversa. En la solución mixta estándar de compuestos perfluorinados se puede observar diferentes picos (Figura 2). PFHXs (C_6 , 399.10 g/mol) eluye primero, seguido de PFOA (C_8 , 413 g/mol), PFOS (C_8 499.12 g/mol), PFDA (C_{10} ,

514.09 g/mol), y al final PFDS (C_{10} 599.13 g/mol). Los tiempos de retención para los diferentes compuestos son 15.8, 19.2, 22.5 (21.4 y 23.4), 25.1 y 27 min, respectivamente.

PFOS técnico es una mezcla de isómeros estructurales lineales y ramificados. La sal de PFOS empleada es este estudio contiene 75.4 % del isómero lineal [29]. En el cromatograma de LC-MS de PFOS (Figura 2), el pico detectado a 22.5 min corresponde al isómero lineal de PFOS y los dos picos detectados antes y después, a 21.4 y 23.4 min, respectivamente, corresponden a los isómeros ramificados.

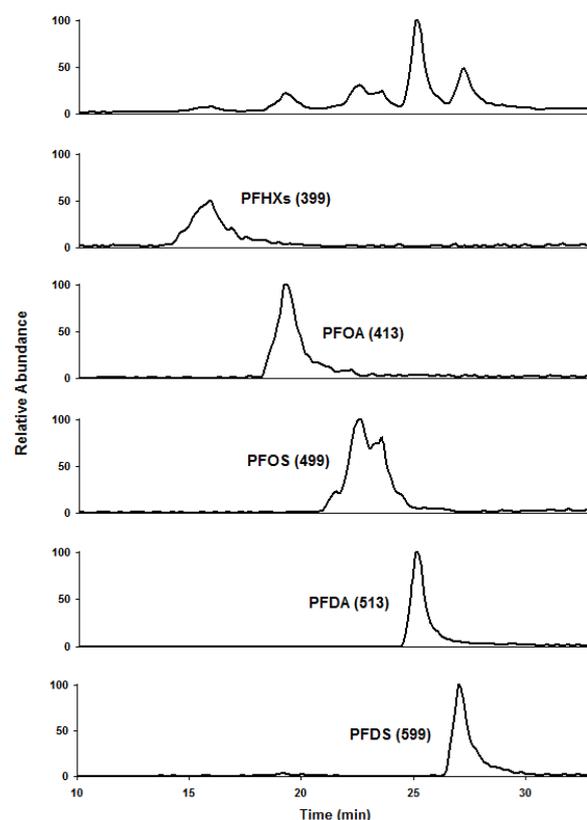


Figura 2: Cromatogramas de LC/MS de 5 mg L^{-1} de PFHXs, PFOA, PFOS, PFDA y PFDS en una solución mixta estándar (arriba) y estándares individuales.

El factor de respuesta de los diferentes PFCs evaluados en este estudio fue calculado dividiendo el área del pico para la concentración del analito. El factor de respuesta de PFHXs, PFOA, PFOS, PFDA y PFDS fue de 15, 21, 32, 14 y 14, respectivamente. Los factores de respuesta de los compuestos perfluorinados sulfonatos y carboxilatos con un tamaño de cadena de 6 a 10 carbonos fueron muy similares (15 y 14). Sin embargo, en el caso de PFOA y PFOS (cadena de 8-carbonos), estos valores fueron mucho más altos y significativamente diferentes, y más aún no están relacionados con el tamaño de la cadena perfluorada. Adicionalmente, los factores de respuesta de estos dos compuestos son diferentes de aquellos de sus homólogos perfluorosulfonatos y perfluorocarboxilatos.

Los límites de detección de los PFCs estudiados en esta investigación varían entre compuestos. Los límites de detección determinados en base a una relación de señal/ruido de 3 fueron de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ para PFOS, PFDA y PFDS, mientras que para PFHXs y PFOA fueron de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Estudios reportados en la literatura referentes a la cuantificación de PFCs en matrices ambientales mediante LC-MS/MS registran límites de detección en el orden de $\text{ng a } \mu\text{g L}^{-1}$ [30, 31]. En la mayoría de casos, los detectores de espectrometría de masas tales como tiempo-de-vuelo (Time-of-Flight, TOF-MS) y cuádruple-tiempo-de-vuelo (Quadruple-Time-of-Flight, Q-TOF-MS) son empleados en los análisis de muestras ambientales. Estos detectores han demostrado una capacidad de resolución elevada y se han vuelto comerciales en los últimos 6 años [32].

El hecho de que los límites de detección obtenidos en este estudio no sean muy buenos (valores elevados) puede ser atribuido primordialmente a las limitaciones del instrumento. El espectrómetro LC-MS/MS empleado en nuestra investigación fue adquirido algunos años atrás y la sensibilidad proporcionada no es muy buena, como se lo ha demostrado previamente. Con el objeto de superar estas limitaciones, se realizaron preconcentraciones mediante procedimientos de SPE, empleando volúmenes significativos de muestras, lo cual fue necesario para obtener resultados confiables.

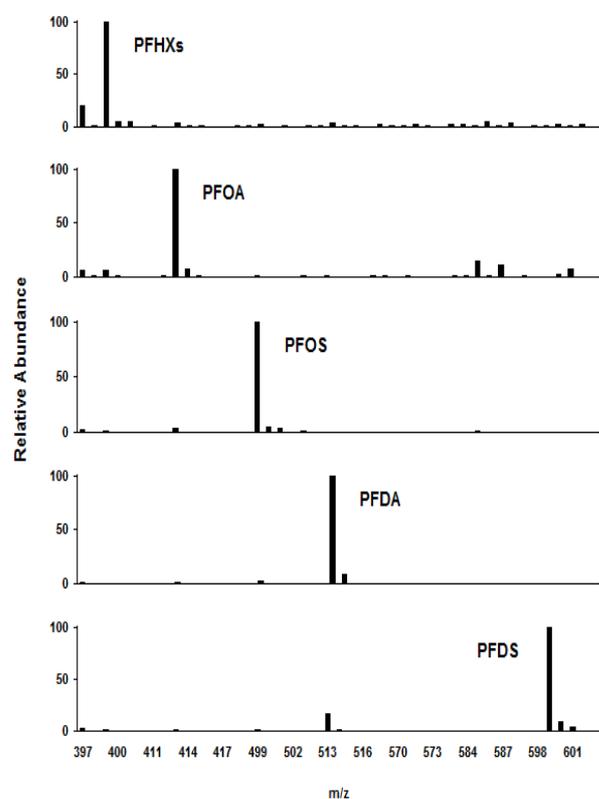


Figura 3: Espectro ESI/MS en modo negativo de una solución mixta estándar de 5 mg L^{-1} de PFHXs, PFOA, PFOS, PFDA y PFDS obtenida durante el análisis SIM.

Determinación de la concentración de PFC en los lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales

La presencia de compuestos perfluorinados en las muestras de los lodos digeridos anaeróbicamente provenientes de dos diferentes plantas de tratamiento de aguas residuales de Tucson, Arizona, fue evaluada en este estudio. La cuantificación de PFCs en los lodos de descarga mediante LC-MS/MS fue realizada de acuerdo al protocolo descrito en la sección de Materiales y Métodos. Brevemente, un ciclo de extracciones con limpieza de ácido – extracción con solvente seguido de una limpieza-extracción en fase sólida (SPE) se llevó a cabo para determinar la concentración de PFCs en los lodos municipales. Se realizaron dos extracciones, la primera empleando 100 mg y una segunda utilizando 6000 mg de lodo seco. En los dos casos, se analizó el lavado y el extracto. En la primera extracción, no se detectaron PFCs, tanto en el lavado como en el extracto, sugiriendo que los compuestos no estuvieron presentes o que sus concentraciones estuvieron por debajo de los límites de detección. En la segunda extracción en la que se empleó 6000 mg del lodo digerido anaeróbicamente de la planta de tratamiento de aguas residuales de Ina Road, PFOS fue el único compuesto detectado en el extracto, y ningún PFC fue detectado en el lavado. Los resultados analíticos obtenidos en la segunda extracción serán presentados a continuación en mayor detalle.

Estudios recientes han reportado la presencia de compuestos relacionados a PFOS y PFOA; así como también, perfluorooctanosulfonamidas en muestras de lodos de PTARs [12, 15, 17]. Por ejemplo, Higgins y colaboradores [12] reportaron que la concentración de perfluorosulfonamida usualmente excede la concentración de PFOS en muestras de los lodos municipales. *N*-MeFO SAA and *N*-EtFOSAA fueron detectados en las descargas de PTARs en la Bahía de San Francisco en concentraciones en el rango de 6 a 544 ng g^{-1} . En base a estos estudios, el análisis en modo SIM fue empleado en este trabajo para detectar la presencia de tres clases de PFCs en los extractos provenientes de los lodos municipales. Los compuestos evaluados en esta investigación incluyen: perfluorosulfonatos: PFHXs, PFOS, PFDS, perfluorooctanosulfonamidas: *N*-MeFOSAA, y *N*-EtFOSSA y perfluorocarboxilatos, PFOA y PFDA (Figura 1).

La Figura 4 muestra un cromatograma de LC-MS y un espectro MS/MS obtenido bajo el análisis SIM de una muestra de extracto fortificada con $500 \mu\text{g PFDS L}^{-1}$ como estándar interno. El tiempo de retención de PFDS fue de 27 minutos. PFOS fue el único compuesto perfluorinado detectado bajo las condiciones experimentales evaluadas en este estudio. La concentración de PFOS en los lodos digeridos anaeróbicamente fue de $77 \pm 5 \text{ ng g}^{-1}$ lodo en peso seco. Los niveles de PFOS determinados en esta investigación están dentro de los rangos encontrados en estudios relacionados a lo largo de

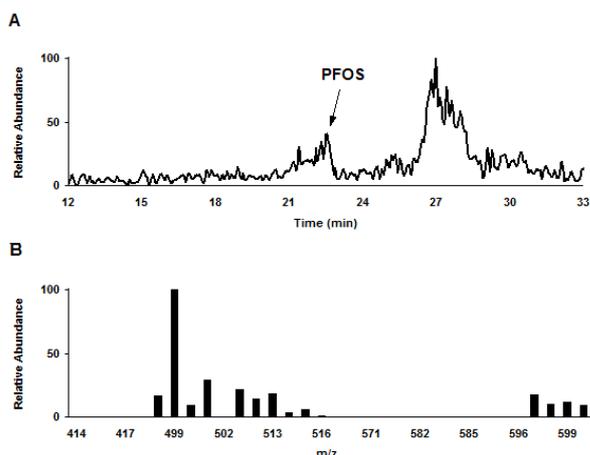


Figura 4: Análisis SIM de una muestra del lodo de “Ina Road WWTP” de Tucson, Arizona. A) Cromatograma LC-MS y, B) espectro MS/MS del extracto de una muestra de lodo fortificada con $0.5 \text{ mg PFDS L}^{-1}$.

USA [12, 17, 18, 19]. PFOS parece ser el compuesto perfluorinado dominante en las muestras de los lodos provenientes de las PTARs. Datos colectados por 3M en 2001 demostraron que la concentración de PFOS en lodos municipales de Alabama, Tennessee, Georgia y Florida excedieron la concentración de PFOA y FOSA (perfluorooctanosulfonamida) por un orden de magnitud [17]. En las muestras de los lodos de Kentucky, la concentración de PFOS fue de 2 a 5-veces más alta que aquella de PFOA [19]. Estos resultados son consistentes con estudios previos sobre la presencia de compuestos perfluorinados en el medio ambiente. En muestras bióticas colectadas alrededor del mundo, PFOS fue el único compuesto detectado [3, 33, 34]. PFOS fue el PFC más abundante encontrado en peces y pájaros en el estado de New York [35]. Adicionalmente, PFOS es el compuesto perfluorinado predominante encontrado en la sangre humana. Los niveles de PFOS en muestras de sangre de personas de diferentes países fue por lo menos 2-veces más grande comparado con los niveles de PFOA, los mismos que fueron un orden de magnitud más elevados que los niveles de PFHXs [4, 5, 36, 37, 38].

El hecho de que PFOS fue el único compuesto perfluorinado detectado en los lodos municipales analizados en este estudio puede ser atribuido a varias razones. Rendimientos ineficientes del proceso de extracción de PFCs de los lodos, tiempos de retención o tiempos de elusión inadecuados durante el proceso de limpieza y concentración de SPE, limitaciones del instrumento y probablemente interferencias en la matriz debido a la presencia de otros compuestos lo cual causa supresión de la señal del analito de interés [39]. En la ionización electrospray (ESI) en espectrometría de masas en tándem, la intensidad de la señal del analito de interés depende de la concentración del analito y de la concentración total de iones presentes en solución. En matrices heterogéneas tales como los lodos de PTARs, la composición y cantidad de materia orgánica presente puede suprimir la señal del analito [30, 39]. De hecho, en la extrac-

ción de PFCs con 6000 mg de lodo, los sulfonatos de aquilbenceno lineales (linear alkylbenzene sulfonates, LAS) coeluyeron en concentraciones significativas con los compuestos perfluorinados de elevados pesos moleculares (*N*-MeFOSAA, *N*-EtFOSAA y PFDS) (Figura 4). Por lo tanto, es posible que los compuestos perfluorinados objetos de este estudio estén presentes en los lodos de descargas; sin embargo, no se los pudo detectar debido a interferencias existentes en la matriz.

Los problemas de interferencias en matrices propios de ESI pueden ser abordados empleando técnicas de ionización en las cuales el proceso de ionización se lleva a cabo en la fase gaseosa. Takino y colaboradores [40] desarrollaron un método para determinar los compuestos fluorinados en matrices ambientales basado en cromatografía líquida con espectrometría de masas utilizando fotoionización a presión atmosférica (Atmospheric Pressure Photoionization Tandem Mass Spectrometry, AAPI/MS/MS). La ventaja de utilizar esta técnica de ionización en fase gaseosa comparada con ESI es la ausencia de interferencias en la matriz. Sin embargo, los límites de detección de AAPI no son tan buenos como aquellos obtenidos con LC con ESI MS/MS. Investigaciones adicionales deberían ser realizadas para establecer si otros compuestos perfluorinados además de PFOS, están presentes en los lodos municipales en Arizona. AAPI/MS/MS representa una excelente alternativa para realizar los análisis de muestras ambientales mediante cromatografía líquida.

Conclusiones

La presencia de compuestos perfluorinados en los lodos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales fue determinada mediante la aplicación de un método cuantitativo de extracción con solvente seguido de extracción en fase sólida (SPE) para limpiar-preconcentrar las muestras y finalmente el análisis por medio de LC-MS/MS. Esta técnica demostró ser muy valiosa para el análisis de PFCs en matrices ambientales acuosas y sólidas. Sin embargo, la sensibilidad moderada del método, los efectos de supresión de la señal del analito de interés y las interferencias presentes en la matriz tales como coelución de otros compuestos, son limitaciones del método desarrollado y pueden afectar el análisis cuantitativo de PFCs en muestras ambientales.

De todos los compuestos evaluados en este estudio, perfluorosulfonatos, perfluorosulfonamidas y perfluorocarboxilatos, PFOS fue el único compuesto perfluorinado detectado en los lodos de descarga en Tucson, Arizona. Estos resultados son significativos ya que aportan ideas para el entendimiento de las fuentes ambientales y de la exposición de los PFCs. Para nuestro conocimiento, este es el primer reporte de la presencia de compuestos perfluorinados en lodos de plantas de tratamiento de aguas residuales en Arizona.

Agradecimientos

Este estudio fue realizado con el apoyo económico de "National Institutes for Water Resources (NIWR) – U.S. Geological Survey (USGS) (State Water Resources Research Institute Program, grant # 2006AZ132B)". Estamos muy agradecidos con el Dr. Arpad Somogyi, Supervisor del Centro de Espectroscopía de Masas del Departamento de Química, Universidad de Arizona, por su apoyo incondicional y recomendaciones muy valiosas con respecto a los análisis de LC-MS/MS.

Referencias

- [1] Schultz, M. M., Barofsky, D. F., and Field, J. A. 2003. "Fluorinated alkyl surfactants." *Environmental Engineering Science*. 20, 487–501.
- [2] 3M 2003. "Environmental and health assesment of perfluorooctane sulfonate and its salts." U.S. Environmental Protection Agency Public Docket AR226-1486: Washington, DC.
- [3] Giesy, J. P. and Kannan, K. 2001. "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife." *Environ. Sci. Technology*. 35, 1339–1342.
- [4] Hansen, K. J., Clemen, L. A., Ellefson, M. E., and Johnson, H. O. 2001. "Compound-specific, quantitative characterization of organic: Fluorochemicals in biological matrices." *Environmental Science & Technology*. 35, 766–770.
- [5] Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Fillmann, G., Kumar, K. S., Loganathan, B. G., Mohd, M. A., Olivero, J., Van Wouwe, N., Yang, J. H., and Aldous, K. M. 2004. "Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood from several countries." *Environmental Science & Technology*. 38, 4489–4495.
- [6] Houde, M., Martin, J. W., Letcher, R. J., Solomon, K. R., and Muir, D. C. G. 2006. "Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review." *Environmental Science & Technology*. 40, 3463–3473.
- [7] Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., and Seed, J. 2007. "Perfluoroalkyl acids: A review of monitoring and toxicological findings." *Toxicological Sciences*. 99, 366–394.
- [8] Conder, J. M., Hoke, R. A., De Wolf, W., Russell, M. H., and Buck, R. C. 2008. "Are PFCAS bioaccumulative? a critical review and comparison with regulatory lipophilic compounds." *Environmental Science & Technology*. 42, 995–1003.
- [9] Ellis, D. A., Mabury, S. A., Martin, J. W., and Muir, D. C. G. 2001. "Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment." *Nature*. 412, 321–324.
- [10] Dinglasan, M. J. A., Ye, Y., Edwards, E. A., and Mabury, S. A. 2004. "Fluorotelomer alcohol biodegradation yields poly- and perfluorinated acids." *Environmental Science & Technology*. 38, 2857–2864.
- [11] Boulanger, B., Peck, A. M., Schnoor, J. L., and Hornbuckle, K. C. 2005. "Mass budget of perfluorooctane surfactant in lake ontario." *Environmental Science & Technology*. 39, 74–79.
- [12] Higgins, C. P., Field, J. A., Criddle, C. S., and Luthy, R. G. 2005. "Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge." *Environmental Science & Technology*. 39, 3946–3956.
- [13] Schultz, M. M., Barofsky, D. F., and Field, J. A. 2006. "Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry - characterization of municipal wastewaters." *Environmental Science & Technology*. 40, 289–295.
- [14] Prevedouros, K., Cousins, I. T., Buck, R. C., and Korzeniowski, S. H. 2006. "Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates." *Environmental Science & Technology*. 40, 32–44.
- [15] Boulanger, B., Vargo, J. D., Schnoor, J. L., and Hornbuckle, K. C. 2005. "Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product." *Environmental Science & Technology*. 39, 5524–5530.
- [16] Ochoa-Herrera, V. and Sierra-Alvarez, R. 2008. "Removal of prefluorinated surfactants by sorption onto granular activated carbon, zeolite and sludge." *Chemosphere*. 72, 1588 – 1593.
- [17] 3M 2001. "Executive summary: Environmental monitoring - multi-city study. water, sludge, sediments, potw effluent and landfill leachate samples." EPA–226-1030a, U.S. Environmental Protection Agency.
- [18] Sinclair, E. and Kannan, K. 2006. "Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants." *Environmental Science & Technology*. 40, 1408–1414.
- [19] Loganathan, B. G., Sajwan, K. S., Sinclair, E., Kumar, K. S., and Kannan, K. 2007. "Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in kentucky and georgia." *Water Research*. 41, 4611–4620.
- [20] Becker, A. M., Gerstmann, S., and Frank, H. 2008. "Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution." *Chemosphere*. 72, 115–121.
- [21] Guo, R., Zhou, Q. F., Cai, Y. Q., and Jiang, G. B. 2008. "Determination of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid in sewage sludge samples using liquid chromatography/quadrupole time-of-flight mass spectrometry." *Talanta*. 75, 1394–1399.
- [22] Bossi, R., Strand, J., Sortkjaer, O., and Larsen, M. M. 2008. "Perfluoroalkyl compounds in danish wastewater treatment plants and aquatic environments." *Environment International*. 34, 443–450.
- [23] Moody, C. A., Hebert, G. N., Strauss, S. H., and Field, J. A. 2003. "Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at wurtsmith air force base, michigan, usa." *Journal of Environmental Monitoring*. 5, 341–345.
- [24] Skutlarek, D., Exner, M., and Farber, H. 2006. "Perfluorinated surfactants in surface and drinking water." *Environmental Science and Pollution Research*. 13, 299–307.
- [25] Richardson, S. D. 2007. "Water analysis: Emerging contaminants and current issues." *Analytical Chemistry*. 79, 4295–4323.

- [26] Poulsen, P. B., Jensen, A. A., and Wallstrom, E. 2005. "More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA." Danish EPA: 1–162.
- [27] Ju, X. D., Jin, Y. H., Sasaki, K., and Saito, N. 2008. "Perfluorinated surfactants in surface, subsurface water and microlayer from dalian coastal waters in China." *Environmental Science & Technology*. 42, 3538–3542.
- [28] Tang, C. Y. Y., Fu, Q. S., Robertson, A. P., Criddle, C. S., and Leckie, J. O. 2006. "Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater." *Environmental Science & Technology*. 40, 7343–7349.
- [29] Ochoa-Herrera, V., Sierra-Alvarez, R., Somogyi, A., Jacobsen, N. E., Wysocki, V. H., and Field, J. A. 2008. "Reductive defluorination of perfluorooctane sulfonate." *Environmental Science & Technology*. 42, 3260–3264.
- [30] Villagrasa, M., deAlda, M. L., and Barcelo, D. 2006. "Environmental analysis of fluorinated alkyl substances by liquid chromatography-(tandem) mass spectrometry: A review." *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 386, 953–972.
- [31] deVoogt, P. and Saez, M. 2006. "Analytical chemistry of perfluoroalkylated substances." *Trac-Trends in Analytical Chemistry*. 25, 326–342.
- [32] Richardson, S. D. 2008. "Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues." *Analytical Chemistry*. 80, 4373–4402.
- [33] 3M 2002. "Technical data bulletin. environmental health, safety and regulatory (EHSR) profile of perfluorobutane sulfonate (PFBS)." 3M, St Paul, MN.
- [34] Martin, J. W., Smithwick, M. M., Braune, B. M., Hoekstra, P. F., Muir, D. C. G., and Mabury, S. A. 2004. "Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the canadian arctic." *Environmental Science & Technology*. 38, 373–380.
- [35] Sinclair, E., Mayack, D. T., Roblee, K., Yamashita, N., and Kannan, K. 2006. "Occurrence of perfluoroalkyl surfactants in water, fish, and birds from new york state." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 50, 398–410.
- [36] Harada, K., Koizumi, A., Saito, N., Inoue, K., Yoshinaga, T., Date, C., Fujii, S., Hachiya, N., Hirosawa, I., Koda, S., Kusaka, Y., Murata, K., Omae, K., Shimbo, S., Takenaka, K., Takeshita, T., Todoriki, H., Wada, Y., Watanabe, T., and Ikeda, M. 2007. "Historical and geographical aspects of the increasing perfluorooctanoate and perfluorooctane sulfonate contamination in human serum in japan." *Chemosphere*. 66, 293–301.
- [37] Butenhoff, J. L., Olsen, G. W., and Pfahles-Hutchens, A. 2006. "The applicability of biomonitoring data for perfluorooctanesulfonate to the environmental public health continuum." *Environmental Health Perspectives*. 114, 1776–1782.
- [38] Yeung, L. W. Y., So, M. K., Jiang, G. B., Taniyasu, S., Yamashita, N., Song, M. Y., Wu, Y. N., Li, J. G., Giesy, J. P., Guruge, K. S., and Lam, P. K. S. 2006. "Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in human blood samples from China." *Environmental Science & Technology*. 40, 715–720.
- [39] Ferguson, P. L., Iden, C. R., and Brownawell, B. J. 2000. "Analysis of alkylphenol ethoxylate metabolites in the aquatic environment using liquid chromatography-electrospray mass spectrometry." *Analytical Chemistry*. 72, 4322–4330.
- [40] Takino, M., Daishima, S., and Nakahara, T. 2003. "Determination of perfluorooctane sulfonate in river water by liquid chromatography/atmospheric pressure photoionization mass spectrometry by automated on-line extraction using turbulent flow chromatography." *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 17, 383–390.