



Plan de Monitoreo Global de Contaminantes Orgánicos Persistentes

Protocolo 4
Análisis de PFAS en agua para el Plan de Monitoreo
Global del Convenio de Estocolmo
Implementación y guía para el monitoreo

Abril de 2015



Basel Convention Coordinating Centre
Stockholm Convention Regional Centre
URUGUAY



Research Centre
for Toxic Compounds
in the Environment

Análisis de PFAS en agua para el Plan de Monitoreo Global del Convenio de Estocolmo

Implementación y guía para el monitoreo

Jana Weiss, Jacob de Boer, Urs Berger, Derek Muir, Ting Ruan,
Alejandra Torres, Foppe Smedes, Branislav Vrana, Fabrice Clavien,
Heidelore Fiedler

División Productos Químicos
Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA)
Economía División

Ginebra

Abril de 2015

Este documento ha sido desarrollado por un grupo de expertos en el marco del Proyecto de PNUMA/FMMA “Establecimiento de las herramientas y los métodos para incluir los nueve nuevos COP en el Plan de Monitoreo Global”, GEF 4B97

Análisis de PFAS en agua para el Plan de Monitoreo Global del Convenio de Estocolmo

Tabla de contenidos

Índice de contenidos.....	i
Índice de Tablas	ii
Índice de Figuras	ii
Lista de acrónimos y abreviaturas	iii
Contribuciones al documento guía	iv
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Convenio de Estocolmo y Plan de Monitoreo Global.....	1
1.2 Los PFOS en la columna de agua	2
2 COMPUESTOS A ANALIZAR	5
2.1 Identidad de los PFOS	5
2.2 Otros compuestos relacionados con PFOS	6
3 INSTAURACIÓN DE UN PLAN DE MONITOREO	7
3.1 Consideraciones generales.....	7
3.2 Objetivos del monitoreo	9
4 CONSIDERACIONES SOBRE EL MUESTREO Y GUÍAS.....	9
4.1 Lugares de muestreo y matrices	9
4.2 Frecuencia	12
4.3 Equipamiento y métodos de muestreo	12
4.4 Logística y presentación de informes	15
5 ANÁLISIS	17
5.1 Tratamiento previo.....	17
5.2 Extracción	18
5.3 Análisis químico.....	18
5.3.1 Isómeros lineales y ramificados	19
5.3.2 Control de calidad	20
6 VALORACIONES INTERLABORATORIO	21
7 OTRAS CONSIDERACIONES.....	24
8 REFERENCIAS.....	25
ANEXO 1 – RECOMENDACIÓN PARA LA TOMA DE MUESTRAS DE PFOS EN AGUA	30
ANEXO 2 – DOS RESULTADOS DE ESTUDIOS INTERLABORATORIO Y METODOLOGÍA ANALÍTICA RECOMENDADA PARA LA DETERMINACIÓN DE PFOS EN MUESTRAS DE AGUA	31

Tabla de Tablas

Tabla 1:	Normas de Calidad Ambiental (NCA) Europeas para el análisis de PFOS en aguas superficiales ($\mu\text{g/l}$ agua) y biota ($\mu\text{g/kg}$ peso húmedo (p.h)) informadas en la Directiva de la UE (Directiva 2013/39/EU recientemente aprobada [12]). Las aguas superficiales continentales abarcan ríos y lagos y cuerpos de aguas artificiales o fuertemente modificados; otras aguas superficiales son aguas transnacionales, costeras y territoriales.....	3
Tabla 2:	Intervalo de concentraciones de PFOS (ng/l de agua) comunicados en estudios realizados recientemente en el planeta.....	4
Tabla 3:	Isómeros estructurales de PFOS identificados habitualmente en mezclas técnicas	5
Tabla 4:	Recomendaciones de la OMS para la frecuencia (periodicidad?) de muestreo de [47].....	12
Tabla 5:	Ventajas (+) y desventajas (-) de los muestreos directos y pasivos para PFAS en el agua (\sim = sin diferencia).....	13
Tabla 6:	Relación Masa /carga (m/z) de los iones precursores y producto de PFOS y el patrón interno marcado.	19

Tabla de Figuras

Figura 1:	Fórmula molecular del isómero lineal de PFOS y de dos ramificados	6
Figura 2:	Fórmula molecular de PFOS relacionados con sulfonamidas y sulfonamidoetanoles.	7
Figura 3:	Pasos que componen la instauración de un plan de monitoreo	9
Figura 4:	Cromatograma de PFOS lineal y ramificado	20

Lista de acrónimos y abreviaturas

COP	Conferencia de las Partes (del Convenio de Estocolmo)
DWH	Almacén de datos
EtFOSA	N-etil-perfluoroalcano sulfonamida
FMMA	Fondo Mundial para el Medio Ambiente
FOSA	Perfluorooctano sulfonamida
FOSE	Perfluorooctano sulfonamida etanol
GMP DWH	Base de Datos del Plan de Monitoreo Global para Contaminantes Orgánicos Persistentes
GMP	Plan de Monitoreo Global (para Contaminantes Orgánicos Persistentes)
LC-MS/MS	Cromatografía líquida/ espectrometría de masa en tándem
MeFOSA	N-metil-perfluoroalcano sulfonamida
NCA	Normas de calidad ambiental (NCA)
PFASs	Sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas
PFOS	Ácido sulfónico de perfluorooctano
PNUMA	Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente
POP	Contaminantes orgánicos persistentes (por su sigla en inglés)
POSF	Fluoruro de sulfonil perfluorooctano
PTFE	Politetrafluoroetileno
SOP	Procedimiento normalizado de operación (de trabajo?)
TSS	Total de sólidos en suspensión
WWTP	Planta de tratamiento de aguas residuales

Contribuciones al documento guía

Dra. Heidelore Fiedler, Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente, DTIE, Subdivisión de Productos Químicos, PNUMA, Châtelaine-Ginebra, Suiza

Dr. Fabrice Clavien, Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente, DTIE, Subdivisión de Productos Químicos, PNUMA, Châtelaine-Ginebra, Suiza

Dr. Jacob de Boer, Instituto para Estudios Ambientales (IVM), Universidad VU, Amsterdam, Holanda

Dra. Jana Weiss, Instituto para Estudios Ambientales (IVM), Universidad VU, Amsterdam, Holanda

Dr. Derek Muir, Environment Canada, Burlington, Canadá

Dr. Nobuyoshi Yamashita, Instituto de Investigación para Tecnologías de Gestión Ambiental, Ibaraki, Japón

Dr. Eriko Yamazaki, Instituto de Investigación para Tecnologías de Gestión Ambiental, Ibaraki, Japón

Dr. Urs Berger, Departamento de Química Analítica, Centro Helmholtz para Investigación Ambiental – UFZ, Leipzig, Alemania

Dr. Jiang Guibin, Centro de Investigación de las Ciencias Ecoambientales, Academia China de Ciencias, Beijing, China

Dr. Ting Ruan, Centro de Investigación de las Ciencias Ecoambientales, Academia China de Ciencias, Beijing, China

Dr. William Aalbersberg y Shalvin Raj, Instituto de Ciencias Aplicadas, Universidad del Pacífico Sur, Suva, Fiji

Dr. Vincent Odongo Madadi, Departamento de Física, Universidad de Nairobi, Kenia

Alejandra Torre, Laboratorio Tecnológico del Uruguay LATU, Montevideo, Uruguay

Dr. Yasuyuki Shibata, Instituto Nacional de Estudios Ambientales, Ibaraki, Japón

Dr. Bert van Bavel, Centro de Investigación MTM, Universidad Örebro, Suecia

Dr. Esteban Abad Holgado, Departamento de Química Ambiental, Instituto de Valoración Ambiental e Investigación del Agua (IDÆA-CSIC), Barcelona, España

Dr. Christian Bogdal y Dr. Martin Scheringer, ETH Zurich, Suiza

Dr. Foppe Smedes, Centro de Investigación para Compuestos Tóxicos en el Medio Ambiente, RECETOX - Universidad Masaryk, Brno, República Checa

Dr. Branislav Vrana, Centro de Investigación para Compuestos Tóxicos en el Medio Ambiente, RECETOX -
Universidad Masaryk, Brno, República Checa

1 INTRODUCCIÓN

La Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo, en su cuarta reunión celebrada en 2009, solicitó a través su decisión SC-4/31, entre otras cosas, que para la evaluación de la eficacia del Plan de Monitoreo Global (GMP), se actualizara el documento guía para el GMP, agregando capítulos sobre el transporte a larga distancia, bancos de especímenes y el impacto derivado de incluir nuevos productos químicos a la lista de los anexos del Convenio. En esa misma reunión, se agregaron a la lista, el ácido perfluorooctano sulfónico (PFOS), sus sales y fluoruro de perfluorooctano sulfonilo al listado del anexo B del Convenio, como así consta en la decisión SC-4/17.

La inclusión de nuevos productos químicos a la lista de contaminantes orgánicos persistentes (COP, por sus siglas en inglés) hace necesario actualizar y desarrollar una guía pertinente, para el monitoreo de los COP bajo (bajo el o al amparo?) de la evaluación de eficacia del Convenio?. Con el fin de asistir a las Partes en esta tarea, la Subdivisión de Productos Químicos del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) emprendió el proyecto ‘Establecimiento de las herramientas y los métodos para incluir los nueve nuevos COP en el Plan de Monitoreo Global (GMP)’, para ser ejecutado desde 2011 a 2015 y financiado por el Fondo Mundial para el Medio Ambiente (FMMA o GEF por sus siglas en inglés). El objetivo del proyecto fue la de actualizar la guía para POP GMP, recomendando métodos analíticos para el análisis de los nuevos POP añadidos a la lista. Además, se recomendó incluir agua superficial como matriz adicional para PFOS. He aquí la utilidad de las matrices: el aire o el agua puesto que son matrices sensibles a las emisiones de los POP de las fuentes y los propagan (diseminan?) por el planeta; la leche materna o la sangre humanas dan una idea de la exposición humana en una etapa importante del desarrollo de los individuos.

La Decisión SC-6/23 que surge de la sexta reunión de la Conferencia de las Partes recibió con agrado la actualización de la guía sobre el GMP y alentó a las partes a usar el documento para evaluar la efectividad (eficacia?) del trabajo del GMP [1]. Para la séptima reunión de la Conferencia de las Partes se refrendó el documento de orientación [2]. Este documento de orientación busca ofrecer una reseña general de los análisis de la sustancia per y polifluoroalquilos (PFAS), concentrándose en los PFOS en la columna de agua y fijar guías para los programas internacionales de monitoreo bajo el GMP del Convenio de Estocolmo.

1.1 Convenio de Estocolmo y Plan de Monitoreo Global

El Convenio de Estocolmo sobre los COP fue aprobado en 2001, incluyendo inicialmente doce COP que son potencialmente nocivos para la salud humana y el medio ambiente. Se pueden dividir en tres categorías: plaguicidas, productos químicos industriales y COP no generados intencionadamente (<http://chm.pops.int/>). En 2009 fueron agregaron nueve COP más a los anexos del Convenio; en 2011 se incluyó el endosulfán, y en 2013 el hexabromociclododecano y sus isómeros relacionados. En el marco del Convenio, los COP se distribuyen en tres anexos desde un punto de vista de regulación, mientras que el anexo A se refiere a la “eliminación”, el anexo B a la “restricción” y el anexo C a la “producción no intencionada”.

El Artículo 16 del Convenio de Estocolmo indica que la ~~efectividad~~ (eficacia?) del Convenio debe evaluarse a los cuatro años de la fecha de la entrada en vigor del Convenio, y periódicamente (cada seis años, según lo establece la decisión SC-4/32 de la Conferencia de las Partes [COP]) a partir de entonces.

La evaluación de la eficacia incluye el monitoreo de la presencia de POP en el medio ambiente y los humanos, así como su transporte regional y mundial y la preparación de informes de valoración regional y un informe mundial (por información, ver [3] y SC-6/22).

El GMP se ~~concentra~~ centra en la generación de resultados de alta calidad en los medios principales del GMP, *i.e.*, aire ambiente y leche materna o sangre humana para los primeros doce COP. A medida que se van agregando añadiendo nuevos COP a la lista, en cualquiera de los anexos A, B o C, será preciso modificar el documento de orientación de modo que queden incluidos los nuevos COP a la lista y asignarles matrices principales en los que han de ser evaluados o de referencia para ellos.

En la cuarta reunión de la Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo, por medio de la decisión SC-4/17 se agrega el ácido sulfónico de perfluorooctano (PFOS), sus sales y fluoruro de sulfonil perfluorooctano (PFOSF) a la lista en el anexo B del Convenio. PFOS, así como PFOA (ácido perfluorooctanoico, no incluido en el convenio), son parte de la amplia clase de ácidos de perfluoroalquilo (PFAA), que a su vez pertenecen a la familia de sustancias per- y polifluoroalquilos (PFAS).

La decisión SC-4/17 tomada en la cuarta reunión de la Conferencia de las Partes del Convenio de Estocolmo, hace referencia a la inclusión del ácido sulfónico de perfluorooctano (PFOS), sus sales y fluoruro de sulfonil perfluorooctano (PFOSF) en la lista del anexo B del Convenio. PFOS, así como PFOA (ácido perfluorooctanoico, no incluido en el convenio), son parte de la amplia clase de ácidos de perfluoroalquilo (PFAA), que a su vez pertenecen a la familia de sustancias per- y polifluoroalquilos (PFAS).

En medio acuoso, las sales de PFOS se disocian dando aniones libres de PFOS y contra-cationes, mientras que el POSF se hidroliza fácilmente al anión de PFOS. Por lo tanto, entre los productos químicos incluidos en el marco del Convenio, normalmente solo se ve la presencia de PFOS, y se recomienda su monitoreo en determinadas matrices muy concretas, a saber, aire ambiente y leche materna o sangre humana. Dado que el agua es el principal medio de propagación de PFOS al ambiente, se añadió agua superficial como matriz de referencia para PFOS (pero no para los otros 22 POP listados hasta 2013). Este documento de orientación justifica la inclusión de compuestos de PFOS en el GMP y viene a complementar el capítulo 4.3 del documento 'Orientación sobre el plan de monitoreo global para contaminantes orgánicos persistentes' [1, 2].

1.2 Los PFOS en la columna de agua

PFOS ha sido detectado en una serie de matrices ambientales, por ej., biota, agua, sedimento y lodo. Se considera que persiste en el ambiente debido a su excepcional estabilidad térmica y química, sin que se hayan podido identificar procesos de degradación. La estructura química de PFOS permite reducir la tensión superficial gracias a las propiedades hidrófobas y lipófilas de su radical perfluoroalquilo, y a la hidrofilia de su grupo funcional [4].

Los PFOS han sido identificados en aguas superficiales y se han documentado presencia y concentraciones tanto en cuencas hidrológicas acuáticas como marinas a nivel mundial [5]. PFOS se caracteriza por una solubilidad en agua relativamente muy alta, a pesar de la radical hidrófobo, y es valores de solubilidad en agua de 570 mg/l [6]. Por consiguiente, se ha sugerido que la columna de agua de los océanos abiertos pudiera ser un destino final de PFAA, así como de PFOS y PFOA [7]. En el medio

terrestre, independientemente de la cinética de disipación, la mayoría de los PFOS provenientes de los suelos contaminados se transfieren a las aguas subterráneas y las masas de aguas superficiales [8].

El agua subterránea se utiliza para el abastecimiento de agua potable y las tecnologías que se utilizan comúnmente para su tratamiento no resultan eficaces para eliminar estas sustancias persistentes [9, 10]. Como consecuencia ello, ha quedado demostrado que el agua potable es una de las principales vías de exposición para algunos PFAS en humanos, junto con la ingesta de alimentos y la exposición a través del polvo [11]. Recientemente la Comisión Europea incluyó PFOS en la lista de las sustancias peligrosas prioritarias que deben ser monitoreadas en los organismos de gestión del agua en la UE, y establecer normativas de calidad ambiental (NCA) que regulen las concentraciones de PFOS en el agua y biota en aguas superficiales continentales y costeras [12]. Los valores europeos de NCA se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Normas de Calidad Ambiental (NCA) Europeas de PFOS en aguas superficiales ($\mu\text{g/l}$ agua) y biota ($\mu\text{g/kg}$ peso húmedo (p.h)) incluidas en la Directiva de la UE (Directiva 2013/39/EU [12]). Las aguas superficiales continentales incluyen ríos y lagos y masas de aguas artificiales; otras aguas superficiales incluidas hacen referencia a aguas transnacionales, costeras y territoriales.

Sustancia	AA-NCA ¹ Aguas superficiales continentales	AA-NCA ¹ Otras aguas superficiales	MAC-NCA ² Aguas superficiales continentales	MAC-NCA ² Otras aguas superficiales	NCA Biota
	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/l}$)	($\mu\text{g/kg p.h.}$)
PFOS y sus derivados	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	36	7,2	9,1

¹ Este parámetro es la NCA expresada como valor promedio anual (NCA-PA o AA-WQS, por su sigla en inglés). El propósito de esta norma es garantizar la calidad a largo plazo del medio acuático.

² Este parámetro es la NCA expresada como concentración máxima admisible (NCA-CMA o MAC-WQS por su sigla en inglés). El propósito de esta norma es limitar los picos de contaminación a corto plazo.

Las concentraciones de PFOS en la columna de agua difieren entre regiones. La Tabla 2 reúne los datos de estudios de agua recientemente documentados, reflejando punto de muestro, tipo de agua evaluado, período y niveles de concentración obtenidos ~~el monitoreo difundido y el intervalo de datos medidos detectados en diferentes tipos de agua~~. La tabla, ciertamente, no cubre todos los datos documentados sobre PFOS en estudios de agua, pero da una idea de los niveles esperables en las diferentes regiones. Igualmente, han sido publicados varios estudios que incluyen las concentraciones y otros parámetros de PFAS en el medio acuático; por ejemplo, concentraciones y coeficientes de distribución en el medio acuoso [8], destino y efectos (impacto?) [13], concentraciones en organismos acuáticos [14], concentraciones y tendencias en el medio ártico [15], y la distribución global de los PFAS en el ambiente marino [16], etc.

Tabla 2: Rango de concentraciones de PFOS (ng/l de agua) comunicados en estudios realizados recientemente en el planeta.

Región	Matriz	Año	PFOS	Referencia
Europa	Napa freática	2008	135	[17]
Norte América	Aguas superficiales lacustres	2005-2010	0.3-5.5	[18]
China, occidental	Aguas superficiales lacustres	2011	15	[19]
China, oriental	Aguas superficiales lacustres	2011	0.35-21	[20]
Islas Faroe	Aguas superficiales lacustres	2012	<0.1-0.6	[21]
Europa, Río Danubio	Aguas superficiales de ríos	2007	8 (máx 19)	[22]
Europa, Río Rhin	Aguas superficiales de ríos	2008	1.1-25	[23]
China, occidental	Aguas superficiales de ríos	2011	4.7	[19]
China, oriental	Aguas superficiales de ríos	2011	<0.07-25	[20]
Europa, Mar del Norte	Aguas superficiales marinas	2008	0.42	[23]
Hong Kong	Aguas superficiales marinas	2009	0.02-2.7	[24]
Mar Adriático	Aguas superficiales marinas	2011	1.3	[25]
Océano Atlántico	Aguas superficiales marinas	2002-2006	0.01-0.07	[26]

La adsorción de los PFAS en suelos y sedimento determina su destino y distribución final en el medioambiente. Los coeficientes de sorción pueden diferir entre los experimentos de laboratorio y las distribuciones efectivamente medidas en (en campo?) el ambiente [8]. El coeficiente de distribución logarítmica de K_{oc} sugerido para las situaciones de campo es 4,2 para PFOS, lo que expresa que los PFAS se absorben hasta cierto punto a suelos y sedimentos en un proceso de partición. Un estudio reciente sobre la distribución entre la fase disuelta y el material particulado en el Río Elba mostró que los PFAS estaban presentes de manera dominante en la fase disuelta [27]. En el material particulado en suspensión, la perfluorooctano sulfonamida (FOSA) y PFOS son sustancias que presentaron las concentraciones más elevadas, con valores de 4,0 ng/L y 2,3 ng/l, respectivamente.

El vertido de PFOS y otros PFAS en estuarios de grandes ríos, ha sido estimado en diversos estudios realizados en Europa, China, y Norteamérica [23, 25, 27-31]. Así, se ha podido documentar que la carga de PFOS del provenientes del Rin hacia el Mar del Norte fue 420–2200 kg/año. Asimismo, también han sido estimadas las tasas de emisión per cápita de 27 mg d⁻¹–57 mg d⁻¹ [32]. De igual forma, es esperable un escenario análogo en aguas costeras en China. Se ha documentado que los flujos masivos de PFOS en cinco ríos del Norte de China alcanzaron valores de hasta 28 kg/año [33] mientras que en el Río Janjiang en Wuhan, China, que fluye a través de una región donde se identifica la fabricación de químicos fluorados, se estimó un vertido de 127 kg/año de PFOS al Río Yangtze.

Se realizó un balance de la masa de ciertos PFAS seleccionados (PFHxA, PFOA, ácido perfluorodecanoico (PFDA) y PFOS) en el Mar Báltico. [34]. El influjo del río y los depósitos atmosféricos fueron los aportes dominantes. Por otro lado, en los Grandes Lagos en Canadá, a saber, el Lago Superior y el Lago Siskiwit se estima de los tributarios y precipitación como el principal contribuyente [31]. Por el contrario, los principales aportes al Lago Ontario provenían principalmente de plantas de tratamiento de aguas residuales (WWTPs), a través del río Niagara, atribuido esencialmente a la elevada densidad de población y la actividad industrial [31].

Un estudio de laboratorio sobre la influencia de la salinidad, el pH y las características del sedimento en la absorción y desorción de PFOS en las aguas superficiales sugiere que los PFOS tienden a aparecer como especie disuelta en aguas de baja salinidad, es decir, agua dulce, pero que tiende a adherirse al

sedimento a medida que aumenta la salinidad, como por ejemplo, en el agua de mar [35]. Este hecho se confirmó en otro estudio realizado en la Bahía de Tokio, en Japón [36]. Todo ello, en su conjunto, pone de relieve la importancia de papel que juegan los ríos como principales contribuyentes de estos contaminantes al ambiente lacustre y marino. De hecho, algunos estudios han demostrado que las concentraciones en la capa superior del agua eran más elevadas que en las capas inferiores, sugiriendo que había una transferencia vertical de masa incompleta. Esto en parte se explica por diversos factores como son los cambios de la densidad de la estructura del agua de mar vinculados a las estaciones. Durante la estación cálida (entre los meses mayo y agosto) se observó que la salinidad se diluía por los aportes de agua dulce, que procedían de los ríos, al tiempo que se produce un calentamiento del agua superficial [36].

En líneas generales, el hemisferio norte ha demostrado tener concentraciones generalmente más altas de PFOS que el hemisferio sur, lo que refleja que en el norte se hace un uso más intenso de estos compuestos [26]. Sin embargo, algunos estudios recientes en el Atlántico sur revelan concentraciones relativamente elevadas de PFOS a lo largo de la costa de Brasil y del estuario del Río de la Plata [16, 37].

La aproximación del GMP sobre los COP recomienda que para el caso desarticular de PFOS y sus precursores se realice el análisis en muestras de aguas superficiales. A tal efecto, se ha elaborado un documento de orientación (que se concentra en el monitoreo de PFOS en agua) a fin de poder llevar a cabo las actividades de GMP con el fin de generar y comparar información sobre PFOS a escala global. Los aspectos analíticos aquí mencionados han sido incluidos en el protocolo para la determinación de PFOS y FOSA en agua, leche materna, sangre humana y aire [38].

2 COMPUESTOS A ANALIZAR

2.1 Identidad de los PFOS

Bajo la abreviatura de PFOS quedan englobados un conjunto de sustancias químicas, PFOS, isómeros entre sí. De forma muy genérica, se distingue un isómero lineal (L-PFOS) y una serie de isómeros ramificados de PFOS. En la Tabla 3 se muestran las estructuras de los isómeros de PFOS que habitualmente se encuentran en las formulaciones técnicas, y la fórmula molecular se observa en la Figura 1. Estas formulaciones técnicas contienen entre 71% y 83% de isómero lineal, L-PFOS [39].

Tabla 3: Isómeros estructurales de PFOS identificados habitualmente en mezclas técnicas

Abreviatura	Fórmula	Nombre
L-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	<i>n</i> -perfluoro-octanosulfonato
1-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{SO}_3^-$	perfluoro-1-metil-heptanosulfonato
2-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-2-metil-heptanosulfonato
3-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-3-metil-heptanosulfonato
4-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-4-metil-heptanosulfonato
5-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-5-metil-heptanosulfonato
6-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-6-metil-heptanosulfonato
4,4-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-4,4-dimetil-hexanosulfonato
3,5-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-3,5-dimetil-hexanosulfonato
4,5-PFOS	$\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-4,5 -dimetil-hexanosulfonato
5,5-PFOS	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3^-$	perfluoro-5,5-dimetil-hexanosulfonato

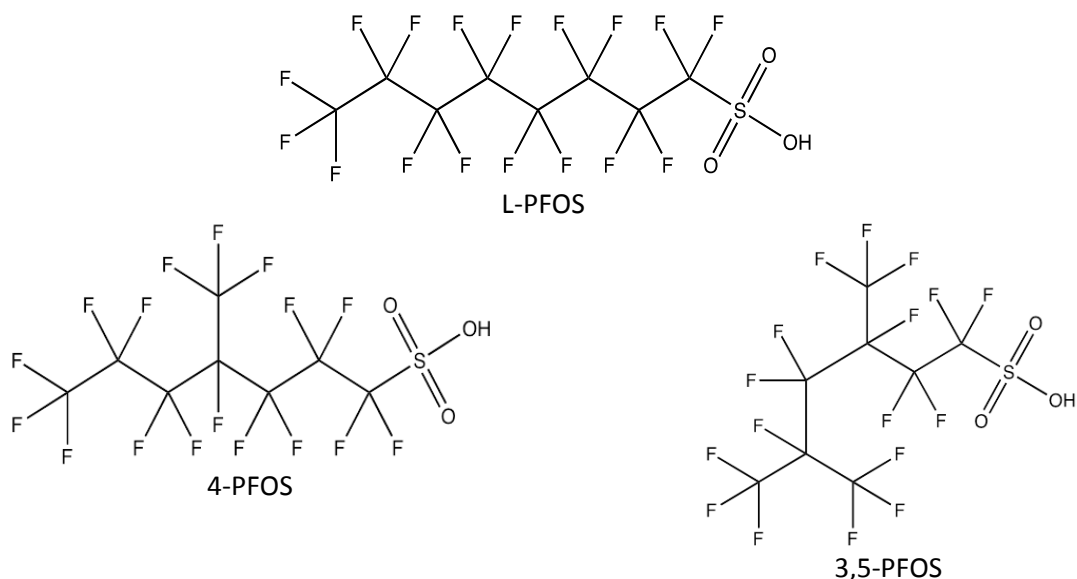


Figura 1: Fórmula molecular del isómero lineal de PFOS y de dos ramificados

Las propiedades físico químicas de PFOS y sus sales han sido descritas ampliamente en la bibliografía científica [6]. Gracias a sus propiedades surfactantes/tensoactivas (surfactantes está aceptado por la RAE, pero normalmente se utiliza el término tensoactivo o detergente), los PFOS pueden formar tres interfases en octanol/agua, lo que imposibilita determinar el coeficiente de partición *n*-octanol/agua (K_{OW}) y por tanto $\log K_{OW}$ se limita a un valor estimativo, no calculado. Por consiguiente, a diferencia de otros compuestos orgánicos convencionales para los que si es factible su cálculo mediante ecuaciones que emplean el K_{OW} , no es posible determinar las diversas propiedades físico químicas de los PFOS, como el factor de bioconcentración, coeficiente de adsorción en suelos, etc.

En dos estudios científicos diferentes ha sido documentado que la solubilidad media de PFOS en agua pura a 24 °C - 25 °C es de 519 mg/l y 570 mg/l respectivamente. La solubilidad disminuye significativamente con el aumento del contenido de sal (12,4 mg/l en agua de mar natural a 22 °C-23 °C, y 20,0 mg/l en una solución de NaCl a 3,5% a 22 °C-24 °C) [40]. Por otro lado, en un estudio análogo, se documentó que la solubilidad media de PFOS fue de 56,0 mg/l en octanol puro [41]. Estos datos sugieren que cualquier emisión de PFOS vertido a una fuente de agua tendría tendencia a mantenerse en ese medio, a no ser que se adsorba al material particulado o bien que fuera asimilado por algún organismo. En caso de producirse un interacción con un material particulado, dicho material terminaría en el sedimento.

2.2 Otros compuestos relacionados con PFOS

La bibliografía científica documenta otras sustancias relacionadas con PFOS en agua, entre las que se incluyen etanoles de perfluorooctano sulfonamida (FOSE), otras sulfonamidas de N-metil y N-etil-perfluoroalcano (MeFOSA y EtFOSA), y FOSA, el derivado amida de PFOS [42]. En la Figura 2 se muestra su fórmula estructural.

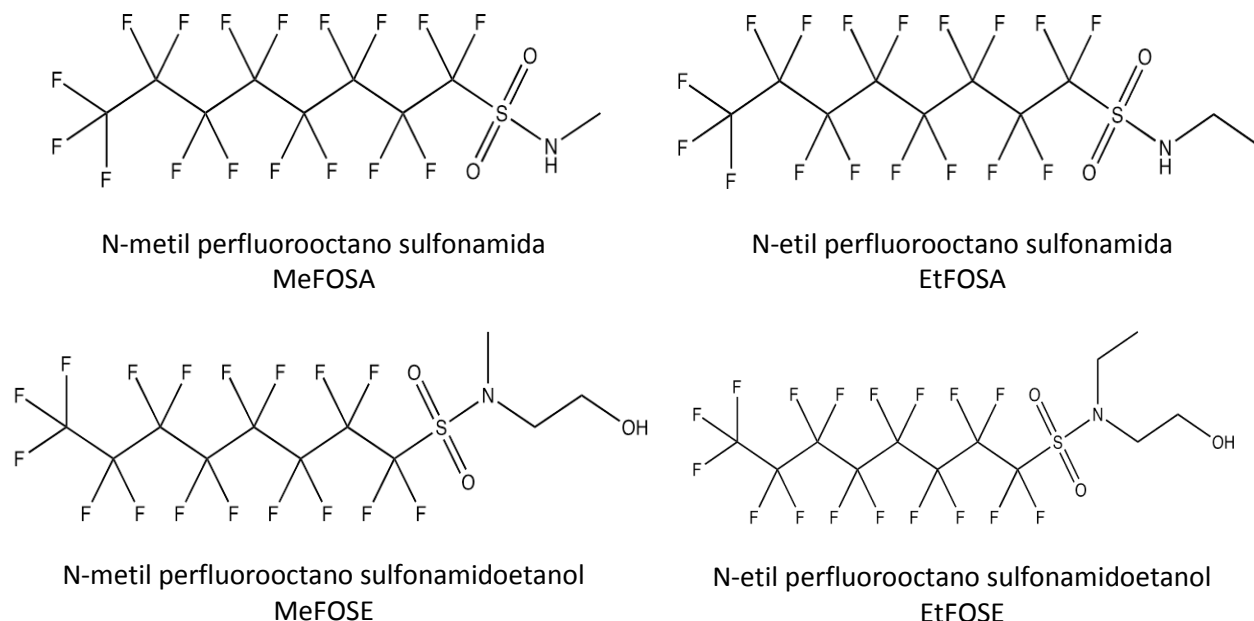


Figura 2: Fórmula molecular de PFOS relacionados con sulfonamidas y sulfonamidoetanoles.

Es un hecho demostrado que tanto FOSE como FOSA se degradan de manera abiótica a PFOS [43, 44]. FOSA es el precursor de PFOS que se ha medido más ampliamente, y ha demostrado ser importante en los estudios que monitorean las concentraciones de los precursores de los PFOS totales en el medio ambiente. Su prominencia es particularmente importante en las aguas oceánicas, pero suele ser menor en las aguas de ríos y lagos [5]. FOSA también parece ligarse con más fuerza a las partículas [28]. Durante la extracción de SPE a menudo se separa de PFAS más polares y se analiza en una inyección aparte de la LC-MS/MS. Dadas las posibles complicaciones de medir FOSA, a saber, su degradación durante el almacenamiento, las posibles pérdidas durante la extracción, y su unión a las partículas en aguas naturales, no se recomiendan incluir los FOSA a los efectos del monitoreo global para el Convenio de Estocolmo.

Al monitorear los PFAS en agua, es habitual que se incluyan los valores PFOA junto con los PFOS. Sin embargo, el PFOA no se produce a partir de los precursores de PFOS y actualmente no está incluido en las listas del Convenio de Estocolmo. Por ende, no se lo debe incluir con fines al monitoreo global. Además, la determinación de PFOA presenta dificultades analíticas, como por ejemplo el problema de contaminación de los blancos y de laboratorio, ya que forma parte de los productos que contienen politetrafluoroetileno (PTFE). Por ende, eso aumenta los costos colaterales de incluir PFOA entre los analitos a ser aportados.

3 IMPLEMENTACIÓN DE UN PLAN DE MONITOREO

3.1 Consideraciones generales

En las últimas décadas, el análisis de PFAS en muestras ambientales ha arrojado resultados de calidad muy variable. Recientemente se han revisado los avances, mejoras y tendencias de los últimos tiempos

en la determinación de ultra trazas de los PFAS en muestras ambientales y humanas, poniéndose de manifiesto y analizándose los retos y las incertidumbres pendientes [45]. Al medir los compuestos altamente fluorados a niveles traza resulta imprescindible conocer las implicaciones analíticas que suponen algunos aspectos como la adsorción de los PFAS en las superficies, el efecto matriz, la variación de los factores de respuesta para diferentes isómeros de PFAS, y los posibles efectos derivados de sesgos en el muestreo, tratamiento de las muestras y análisis. Estas cuestiones analíticas complejas y las posibles consecuencias de no prestarle debida atención a las mismas pueden afectar significativamente los resultados remitidos reportados (el término reportar no está aceptado por la Real Academia de la lengua Española, de momento...que hacemos?) en esta guía. Se subraya la importancia de ciertos aspectos analíticos y de muestreo para implementar de forma satisfactoria el monitoreo de PFOS en agua y se analizan los resultados experimentales obtenidos de comparaciones interlaboratorio.

En principio, la instauración de un plan de monitoreo consta de tres partes principales; la planificación, el muestreo y el análisis (Figura 3). Se tratarán los diferentes pasos por separado, analizando los diferentes aspectos a considerar antes de tomar cualquier decisión.



Figura 3: Etapas que componen la implementación de un plan de monitoreo

3.2 Objetivos del monitoreo

Antes de establecer un plan de monitoreo se han de tomar ciertas decisiones, y esas decisiones se deben formular en el contexto de una serie de objetivos. La finalidad básica del monitoreo a los efectos del Convenio es disponer de una herramienta que permita medir el estado actual de la concentración de los PFOS en el agua a nivel global, y hacer un seguimiento de los cambios con el paso del tiempo. Las recomendaciones aquí expresadas se basan en esos objetivos. El monitoreo también se puede utilizar para fines internos, y a tales efectos es posible agregar algún otro objetivo al plan antes de su ejecución.

Objetivos del GMP:

- Determinar los niveles de base de PFOS en agua, provocados por difusión/dispersión global
- Monitorear las tendencias temporales de las concentraciones de PFOS como resultado de las acciones derivadas de la ejecución de las disposiciones del Convenio de Estocolmo.

En el texto a continuación se analizan varios objetivos, planteando cada tema que hay que considerar para optimizar el plan de monitoreo para el estado miembro que ejecuta el plan.

4 CONSIDERACIONES SOBRE EL MUESTREO Y GUÍAS

4.1 Lugares de muestreo y matrices

En la selección de los emplazamientos de muestreo es preciso tener en cuenta los procesos que afectan la calidad del agua y su influencia. Al seleccionar los emplazamientos de los muestreos se debe considerar los objetivos del monitoreo y se debe contar con un cierto conocimiento de la geografía del sistema hidrográfico, así como de los usos del agua y de cualquier vertido de residuos en el sistema. Los emplazamientos de muestreo se pueden marcar en un mapa o en una foto aérea, pero la decisión final sobre la localización precisa de la estación de muestreo solo se puede tomar una vez que se haya hecho una investigación de campo.

Se recomienda encarecidamente colaborar con los hidrólogos, limnólogos y geólogos locales para poder seleccionar los emplazamientos de muestreo de forma óptima. Es preciso recabar la mayor cantidad de datos posible, considerando también la idoneidad del emplazamiento de muestreo a largo plazo; si está previsto modificaciones del (represas, drenajes); si puede haber cambios en el entorno de los emplazamientos (uso agrícola o zona urbana) A los efectos de un monitoreo global se podría seleccionar diferentes características para el muestreo, con diferentes propósitos;

- a) Aguas superficiales de lagos remotos y aguas arriba de los ríos, que reflejan los niveles ambientales resultado de la deposición atmosférica. A esos efectos también puede servir la nieve de montaña;
- b) Aguas superficiales de áreas más pobladas (lagos, agua marina y de estuarios) para medir la distribución espacial actual y las tendencias debidas a una combinación de vertidos de efluentes y deposición atmosférica;
- c) Aguas fluviales superficiales aguas abajo de áreas pobladas y en tributarios o afluentes para localizar fuentes puntuales sobre las que se podrían aplicar medidas;

- d) Sedimentos de lagos seleccionados y de zonas donde se acumulan depósitos en ríos y estuarios para un estudio de tendencias con el tiempo. Los sedimentos pueden ofrecer la ventaja de ser menos susceptibles a los cambios ambientales (por ej. temperatura, salinidad y mezclas);
- e) Biota (por ej., peces) es una matriz alternativa para reflejar el nivel de contaminación del agua circundante. Pese a ello, no se recomienda el uso de esta matriz con fines de un monitoreo global, ya que las variaciones pueden ser debidas a muchos aspectos que complican la interpretación de los resultados. Los niveles pueden depender, por ejemplo, del tamaño del animal, de su edad y de las variaciones estacionales, y sobre todo de las especies seleccionadas para el análisis. Es difícil encontrar una especie representativa que habite en todos los emplazamientos cubiertos por el programa de monitoreo. Los niveles en biota se miden por razones de salud alimentaria y, a efectos comparativos, se pueden incluir estos datos en la interpretación final.

La medida de los PFOS en aguas de áreas remotas proporciona los niveles de base y refleja las concentraciones atmosféricas, a saber, los aportes de las precipitaciones y de las partículas propagadas por vía aérea. Las mediciones de PFOS y sus precursores en el aire se abordan en programas de monitoreo del aire. Por lo tanto, a los efectos del programa de monitoreo del agua no se recomienda seleccionar áreas remotas. Sin embargo, si los objetivos del proyecto de muestreo del agua fueran obtener perfiles de las concentraciones de los ríos, es buena idea establecer el nivel de base prevalente aguas arriba de las áreas pobladas.

El muestreo de los ríos puede responder a una amplia gama de objetivos: niveles ambientales aguas arriba, la influencia de las fuentes puntuales, como WWTP o vertidos industriales, su correlación con la densidad de población y su contribución a las aguas lacustres y marinas. Por lo tanto, es sumamente importante establecer los objetivos antes de diseñar el monitoreo y seleccionar los emplazamientos. Pese al potencial valor de los datos obtenidos en muestras de sedimento, no se recomienda esta matriz para el programa de monitoreo nacional o global, ya que la composición del sedimento (tamaño de las partículas, materia orgánica, tasa de sedimentación) varía significativamente entre diferentes zonas y reduce la comparabilidad de los datos. A partir de diversos estudios diferentes, se observó una gran variabilidad en el log K_{oc} calculado, yendo de 2 a 6. Por tanto, a continuación, solo se hará referencia al monitoreo de la fase acuosa.

Es interesante seleccionar estuarios como emplazamientos de monitoreo, ya que pueden dar información sobre lo que está ingresando a lo largo de todo el sistema fluvial. Se puede utilizar los cambios observados con el paso del tiempo para evaluar las mediciones tomadas aguas arriba, por ejemplo, mejoras en los procesos de depuración de WWTP, acciones de regulación de la industria, etc. Además, representan la contribución a los niveles globales marinos de estos compuestos persistentes. El muestreo debe hacerse con la marea baja, para reducir la influencia de las aguas marinas. En algunos estudios la salinidad ha resultado ser un parámetro importante en el control de las interacciones entre el sedimento y el agua y el destino de PFOS en aguas de estuario, por lo que la medición de la salinidad constituye un prerequisite [46]. El muestreo de los estuarios puede ser difícil desde el punto de vista logístico y a menudo se usan emplazamientos que si bien están aguas arriba, están ubicados aguas abajo de la mayoría de las fuentes [22, 31].

Como regla general, el muestreo en estaciones en los ríos debe realizarse en lugares donde el agua esté suficientemente bien mezclada, para que alcance con una única muestra (sin embargo, si fuera necesario, habría que recoger una segunda muestra para la confirmación del análisis). La mezcla lateral y vertical de un efluente de aguas residuales o un tributario con las aguas del río principal puede ser

bastante lenta, particularmente si el flujo fluvial es laminar y las aguas están a diferentes temperaturas. La completa mezcla de las aguas del tributario y del río principal puede no producirse durante una distancia considerable, algunas veces muchos kilómetros, aguas abajo de la confluencia. Sin embargo, si existiera alguna duda, el grado de mezcla se debería verificar a partir de mediciones de temperatura o alguna otra característica variable en varios puntos a lo ancho del río. Existen procedimientos normalizados de operación (SOP) que se deberían seguir para el muestreo transversal de los ríos [47] y la Comisión Europea elaboró un documento técnico guía para la identificación de zonas de mezcla en el Artículo 4 de la Directiva NCA 2008/105/EC, en el marco de la Directiva Marco del Agua 2000/60/EC [48]. Al igual que en el caso de los ríos, los lagos y reservorios pueden verse sujetos a distintas influencias que hagan que la calidad del agua varíe de un lugar a otro y con el correr del tiempo. Por lo tanto, es prudente investigar si las estaciones de muestreo son realmente representativas del total del agua. En los lugares en los que hay corrientes o efluentes que ingresan a lagos o reservorios puede haber áreas puntuales en las que el agua que ingresa todavía no se ha mezclado con el cuerpo principal de agua. Es frecuente que las aguas de las bahías aisladas y las ensenadas angostas estén poco mezcladas, pudiendo contener agua de calidad diferente de la del resto del lago. La acción del viento y la forma de un lago pueden contribuir a que haya una falta de homogeneidad; por ejemplo, cuando el viento sopla a lo largo de un lago largo y angosto provoca la concentración de algas en uno de los extremos. La característica más importante del agua de los lagos y reservorios, especialmente en zonas templadas, es la estratificación vertical, fenómeno que produce diferencias en la calidad del agua a diferentes profundidades. Por lo tanto, podría requerirse la realización de lecturas de la temperatura a diferentes profundidades.

Existen guías detalladas que describen todos los aspectos referentes a las estrategias de muestreo del agua [47]. Después de seleccionar los objetivos, emplazamientos y matrices, se debe realizar una estrategia de muestreo en detalle, inspirada en esos documentos. Hay que considerar ciertos parámetros como profundidad del muestreo, capas de estratificación, flujo del agua y material particulado, *etc.* y excluirlos/incluirlos cuando correspondiere. La Agencia para el Medio Ambiente de los E.U.A (EPA) también ofrece orientación para el diseño de los programas de monitoreo de calidad del agua en los estuarios [49].

Recomendación para la ubicación de los muestreos de agua para análisis de PFOS:

- Definir los objetivos del proyecto y el emplazamiento de monitoreo seleccionado.
- Recabar información hidrológica y otros datos relevantes (presencia de industria y WWTP, densidad de la población, *etc.*).
- A los efectos del monitoreo se recomienda utilizar los estuarios como emplazamientos de muestreo, pero es adecuado también recibir información de otros lugares, con alguna de las siguientes características:
 - Estuario (ver la orientación de la EPA de EUA para zonas pequeñas y discontinuas (<10 km²) y bahías y ríos más grandes con mareas [49])
 - Río aguas abajo de áreas pobladas (a suficiente distancia de cualquier influente para que haya mezcla)
 - Lago con una población circundante definida
 - Tributario (antes de ingresar al torrente principal)
- Adaptar la distancia a la orilla según las circunstancias existentes en cada lugar. Hay que asegurarse que las muestras de agua sean de una zona donde el agua ya esté mezclada.
- Facilidad de acceso de buques limnológicos u oceanográficos con capacidad para desplegar equipos de muestreo de agua o de sitios con base terrestre como puentes.

4.2 Frecuencia

La frecuencia de muestreo tiene que ser realista en términos del número de muestras (costos y logística), pero debe constituir un conjunto de muestras con validez estadística, a los efectos del monitoreo. El diseño del muestreo tiene que tener suficiente resolución, tanto en lo temporal como en lo espacial. Se pueden utilizar muestras individuales (grab samples) de agua superficial para ver las variaciones temporales y regionales. Asimismo, la frecuencia del muestreo debe ser suficientemente elevada como para poder ignorar la variabilidad a corto plazo (por ej., eventos pluviales). En la Tabla 4 se presentan las frecuencia mínimas y óptimas recomendadas según el documento “Monitoreo de Calidad del Agua – Guía práctica para el diseño y la aplicación de estudios de calidad del agua dulce y programas de monitoreo” [47].

La frecuencia del muestreo en las estaciones en las que la calidad del agua varía considerablemente debería ser mayor que en las estaciones en las que la calidad se mantiene relativamente constante. Sin embargo, los monitoreos nuevos para los que no se cuente con información previa sobre las variaciones de la calidad deberían ir precedidos de una inspección preliminar, para luego comenzar con un esquema de muestreo fijo que pueda ser revisado cuando sea necesario.

Tabla 4: Recomendaciones de la OMS para la frecuencia de muestreo de [47]

Estaciones de base	Meta	Frecuencia
Cursos de agua	Mínimo	4 veces al año, incluyendo los niveles hidrológicos altos y bajos
	Óptimo	24 veces al año (semana por medio); semanalmente para los sólidos suspendidos totales
Cabecera de lagos	Mínimo	1 vez al año en el recambio de aguas; muestreo a la salida del lago
	Óptimo	1 vez al año en el recambio de aguas, más 1 perfil vertical al final de la estratificación
Estaciones de monitoreo de tendencias		
Ríos/estuarios	Mínimo	12 veces al año para áreas de drenaje extensas, de unos 100.000 km ²
	Máximo	24 veces al año para áreas de drenaje pequeñas, de unos 10,000 km ²
Lagos/reservorios	Mínimo	1 vez al año en el recambio de aguas
	Máximo	2 veces al año en el recambio de aguas, 1 al momento de la máxima estratificación térmica

Recomendación para la frecuencia del muestreo de PFOS en agua:

- Tomar muestras en un sitio seleccionado 4 veces al año (el mismo sitio y con el mismo método)
- Determinar cuidadosamente las ocasiones de muestreo dependiendo de condiciones óptimas, preferentemente de similar manera todos los años (por ejemplo, 2 veces en período de aguas altas y 2 en período de aguas bajas, aunque evitando períodos de sequía o de congelación)

4.3 Equipamiento y métodos de muestreo

Los recipientes (botellas para muestras, tubos de ensayo, viales, etc.) deben ser de polietileno de alta densidad (HDPE) para evitar la absorción de PFOS al material [45, 50]. Si el objetivo es incluir el análisis

de otros compuestos de PFAS, se debe evitar el material PTFE (por ejemplo, a menudo se utiliza para revestir el interior de muestreadores tipo Niskin™ y botes y tubos de GoFlo™, ya que constituye una fuente de PFOA y PFNA [51, 52]. Para minimizar las fuentes de contaminación, al tomar las muestras, utilizar la estrategia de manos limpias/manos sucias, es decir, tomar la muestra de a dos personas: mientras que uno está sosteniendo el equipamiento de muestreo (manos limpias), la otra persona toma la muestra (manos sucias). También es preciso controlar las tapas para confirmar que tengan revestimientos de HDPE.

El volumen de muestreo vendrá definido por el laboratorio de análisis, y se debe adaptar según los niveles esperados de PFOS y las capacidades analíticas del laboratorio. El límite de detección instrumental es el principal factor que limita la sensibilidad, y el volumen debe ser suficiente como para alcanzar los niveles de cuantificación.

Una diferencia en la densidad del agua marina entre las capas superiores e inferiores puede provocar una diferencia significativa de la concentración de PFOS, dependiendo de la profundidad del muestreo. Esta estratificación de la columna de agua cambia con la temperatura ambiente. En la bahía de Tokio, por ejemplo, la menor densidad de la capa superior era más pronunciada en agosto, reflejando una mayor dilución de la salinidad por el agua dulce de los ríos tributarios y el calentamiento de la superficie del agua en las estaciones más cálidas [36]. La concentración de PFOS en la capa superior de la Bahía de Tokio era más alta que en la capa inferior (siendo la diferencia estadísticamente significativa). La principal razón es que PFOS se encuentra enriquecido (posiblemente en órdenes de magnitud) en la capa superficial, comparado con la masa total de agua, debido a sus propiedades surfactantes. Por lo tanto, es importante siempre evitar el muestreo de la capa superficial. Para ello, se recomienda realizar el muestreo hundiendo las manos a >10 cm por debajo de la superficie, y hay que abrir la botella de las muestras por debajo de la superficie para evitar la capa superficial.

El enfoque más utilizado para análisis de PFAS en el agua es el muestreo directo de 50 ml -500 ml de agua. En los últimos tiempos se han estudiado los compuestos polares en muestreos pasivos y los resultados han sido satisfactorios [53]. Los muestreadores pasivos tienen la ventaja de recoger muestras integradas en el tiempo que pueden llegar a ser más representativas de las concentraciones de prevalentes en agua. La principal desventaja es la complejidad en determinar la cinética del material del muestreador pasivo y el diseño. En la Tabla 5 se destacan ciertas ventajas y desventajas.

Tabla 5: Ventajas (+) y desventajas (-) de los muestreos directos y pasivos para PFAS en el agua (~ = sin diferencia)

	Muestreo directo del agua	Muestreo pasivo del agua
Comparabilidad de los resultados a nivel mundial	+	-
Obtención de la concentración (ng/l)	+	- (si no se puede desarrollar un muestreador de equilibrio, la tasa de captación es un parámetro difícil)
Muestra integrada	- (El muestreo directo es altamente sensible a la velocidad de flujo del agua de un régimen de caudal variable y a las emisiones variables en caso de fuentes)	+ (los muestreadores pasivos brindan una muestra integrada menos sensible a las variaciones a corto plazo en el agua/régimen de emisiones)

	puntuales)	
Costos	~	~
Experiencia necesaria	- (el muestreo en sí no requiere mucha experiencia, pero la toma de una muestra representativa requiere mucha experiencia y planificación)	- (el manejo y la correcta instalación de los muestreadores pasivos requiere más experiencia, pero la muestra obtenida es más representativa de las condiciones ambientales promedio en el sitio)
Información adicional requerida	+ (Se debe especificar el lugar del muestreo, y registrar las condiciones meteorológicas)	- (para calcular la tasa de captación y el estado de equilibrio se deben realizar mediciones adicionales)
Conveniencia del muestreo/instalación	+	- (una buena fijación/anclaje de los muestreadores pasivos requiere planificación/experiencia)
Problemas de condiciones meteorológicas difíciles/vandalismo	+ (No se puede llegar al sitio de muestreo debido a inundación/tormentas)	- (los muestreadores pasivos se pueden perder debido a inundación/tormentas o hurtos. Se necesita un lugar protegido.)

Se ha demostrado que se podría usar un Muestreador Integrador de Compuestos Orgánicos Polares (POCIS¹ por su sigla en inglés) con un absorbente de intercambio aniónico débil como fase receptora para determinados PFOS y otros PFAS en agua [53]. Se ha observado captación lineal de PFOS en un período de 3 días y se ha logrado calcular las concentraciones de PFOS en agua con el coeficiente de absorción absorbente-agua estimado a partir de experimentos de calibración y la tasa de muestreo. Sin embargo, los autores manifiestan que es preciso seguir estudiando en mayor detalle la influencia de la temperatura, pH, y salinidad y la magnitud de K_{sw} .

Recién se está comenzando a desarrollar el muestreo pasivo para PFAS y las ventajas del muestreo pasivo por ahora son “potenciales”. Por consiguiente, actualmente se recomienda hacer muestreo de agua directo para el monitoreo de PFOS. Cuando maduren más los métodos de muestreo pasivo se podrá revisar esta recomendación.

Además, se recomienda realizar un estudio piloto en el lugar de muestreo para establecer los niveles de PFOS esperados. Esto ayudará al laboratorio analítico a determinar el volumen mínimo de muestra que se necesita para obtener resultados cuantificables. Asimismo, un estudio piloto ayudará al personal a cargo a poner a prueba sus habilidades de muestreo e identificar posibles fuentes de errores.

Recomendación para el método de muestreo de PFOS en el agua:

- El método recomendado es el muestreo individual (grab)/activo.

¹ Polar Organic Chemical Integrative Sampler

- Utilizar por ejemplo, Niskin™ u otros dispositivos de muestreo de agua activados de forma remota, o simplemente sumergiendo la mano.
- Evitar tomar muestras de la superficie.
- Para la toma de muestras utilizar una botella de HDPE de 500 ml y boca ancha.
- Utilizar recipientes de muestreo y de almacenamiento de HDPE (botellas de muestreo, tubos de ensayo, viales etc.).
- Todo el material se debe enjuagar con metanol antes de su uso.
- El volumen de muestra para análisis es habitualmente 50 ml-500 ml, y debe determinarlo el laboratorio analítico.
- Para evitar la contaminación cruzada, las botellas de muestras se deben usar solo una vez.
- Tomar 2 muestras: una para análisis y una para confirmación ulterior, de ser necesario.
- Conservar las muestras en el refrigerador hasta su análisis.
- Se recomienda realizar un muestreo piloto para establecer los niveles y practicar el muestreo.

4.4 Logística y presentación de informes

Utilice las redes existentes y los datos recabados. Por ejemplo, el estudio Pan-Europeo de contaminantes emergentes en agua de río, que incluye mediciones de PFOS [29], utilizó redes de monitoreo existentes y los organismos de cada estado miembro [29].

Debería haber entre tres y cinco países en cada región (seleccionados por los países). Al hacer la selección se debe considerar los aspectos geopolíticos, así como (socio-)económicos de cada región. El PNUMA debe analizar con los países la selección de los lugares (*por ejemplo*, en el marco de los proyectos PNUMA/FMMA GMP2). Sin embargo, el diseño final de los muestreos queda a cargo de los científicos de los países participantes, quienes deben decidir sobre los detalles de los lugares y la profundidad, porque no es posible prever todas las situaciones hipotéticas. Es posible que los países en desarrollo que no cuenten con mediciones previas de PFAS necesiten datos iniciales de base relativamente remotos, representativos e integradores (si bien algunas veces a PNUMA también le interesa saber qué está sucediendo en las proximidades de los lugares contaminados, y en ocasiones le interesa conocer la contribución y deposición local).

Cuando se haya completado la planificación, ya se puede proceder al muestreo. La logística de un ejercicio de muestreo necesita una buena preparación. Se recomienda utilizar las redes existentes y los datos recogidos para evitar una duplicación del trabajo. Es preciso investigar si los programas existentes (*por ejemplo*, programas de muestreo de aire) están recogiendo la información necesaria, y sincronizar los muestreos para aprovechar el personal y el equipo de muestreo costoso (*por ejemplo*, botes de pesca). El laboratorio analítico debe proveer el personal de muestreo con equipamiento que haya sido limpiado previamente, instrucciones de muestreo detalladas acordes con los objetivos, y los contenedores necesarios de manera que puedan entregar las muestras de forma segura.

Los datos recogidos deben ser enviados junto con los resultados analíticos al depósito de datos de GMP (GMP DWH) conforme las instrucciones disponibles en la página web (<http://www.pops-gmp.org/index.php?pg=gmp1>).

Es conveniente medir la salinidad en los tributarios para determinar la influencia del agua de mar. Dado que la conductividad también expresa el contenido iónico (sal) y es fácil de analizar, esta medida se puede realizar de forma rutinaria en varios cuerpos de agua. Por lo tanto, siempre se debe reportar la conductividad, al tanto que se alienta incluir la medida de la salinidad siempre que esté disponible este

dato. El conocimiento de los valores de sólidos suspendidos totales (TSS) permite identificar si niveles elevados podrían ser causados por una importante fracción unida a los TSS o no. Por consiguiente, siempre debería incluirse el dato de TSS.

He aquí la información mínima a reportar:

- Código ID del lugar (generado por el GMP DWH una vez que se agregue la localización al Diccionario de Localizaciones)
- Nombre de la localización
- Fecha
- Nombres del personal que realiza el muestreo
- Coordenadas del sitio de muestreo por GPS
- Agua de mar/dulce
- Distancia a la orilla
- Profundidad del agua
- Profundidad del muestreo
- Sólidos suspendidos totales (TSS)
- Conductividad

Los datos arriba mencionados son los que pide la Convención, suficiente para poder estimar la concentración basal de PFOS en las masas de agua. Sin embargo, existen otros marcadores que se puede utilizar para indicar las influencias de otras actividades antropogénicas, *por ejemplo*, aguas residuales. A esos efectos se han medido la sucralosa o la cafeína [54-57]. Esta información no influye sobre los datos de PFOS pero puede servir para identificar fuentes, así como para determinar las zonas de mezcla, *etc.* Es común tratar de recoger la mayor cantidad posible de datos para explicar los datos extremos eventuales. Esto se tiene que definir sopesando los costos y la eficacia.

Recomendación para reportes de análisis de PFOS en agua:

- Investigar los programas de monitoreo existentes y colaborar para la recolección de datos y la organización de muestreos.
- Proporcionar al Convenio los datos mínimos solicitados

5 ANÁLISIS

Para el análisis de PFOS en agua se ha elaborado un procedimiento normalizado de trabajo (SOP), que describe en detalle toda y cada una de las etapas del esquema analítico que define este análisis. Este SOP se recoge en el documento de orientación compilado por PNUMA FMAM[38].

5.1 Tratamiento previo

No se recomienda filtrar antes de hacer la extracción, dado que el filtro puede absorber PFAS o ser una fuente de contaminación. Además, los PFOS se pueden asociar con el material particulado en suspensión, así como en la fase disuelta [27]. A efectos de investigación, la separación y el análisis de la fase disuelta y el material particulado pueden ayudar a comprender la distribución del compuesto, los mecanismos de transporte y el nivel de riesgo de la fracción disponible. A efectos del monitoreo se recomienda evitar la filtración para analizar la concentración total de PFOS en la columna de agua. Como siempre se debe contar con la misma muestra, tanto para los cambios espaciales como temporales, y como el contenido de TSS varía, determinando variabilidad, es importante siempre incluir el contenido de TSS al comunicar los datos de monitoreo.

Además, la filtración presenta el inconveniente que agrega un paso más al procedimiento y podría ser fuente de contaminación y alteración el resultado como consecuencia absorciones parciales que pudieran suceder en el material del filtro.

Sin embargo, para evitar el taponamiento de la columna de SPE podría ser necesario filtrar las muestras con alto contenido de sólidos en suspensión. En ese caso, es de destacar que solo se ha de determinar la fracción disuelta de los PFAS. Por otra parte, también se puede extraer el filtro y analizarlo por separado.

Es muy importante fortificar las muestras con el Patrón Interno (PI) directamente después de tomar las muestras, para compensar cualquier pérdida debida al manejo de las muestras (sorción del material de la botella, manipulación, transporte y otros tratamientos). Dejar que la muestra y el PI se equilibren durante alrededor de un mes antes de realizar el análisis, para asegurarse que el PI haya hecho partición correctamente hasta la partícula o fase disuelta. En el documento ISO 5667-14:2014 [58] se describen los requisitos mínimos generales para AC/CC durante el muestreo y el transporte de las muestras.

Como los PFOS pueden estar distribuidos de forma no homogénea en la muestra, se recomienda usar toda la muestra de una botella para el análisis. Se deben emplear el solvente utilizado para la elución de PFOS para enjuagar la botella, y luego agregarlo al SPE. Si no se está utilizando la totalidad de la muestra para el análisis, es importante agitar rigurosamente el recipiente con la muestra antes de extraer submuestras, para evitar la falta de homogeneidad en la solución de la muestra.

Para más detalles sobre el procedimiento de análisis de PFOS se pueden encontrar en el protocolo del PNUMA [38].

Recomendación para el tratamiento previo de la muestra de PFOS:

- La muestra no debe filtrarse antes del análisis, a no ser que sea necesario para evitar que se colapsen los cartuchos de extracción de fase sólida.
- Al informar de los resultados, se debe comunicar correctamente la fase analizada.

- Añadir los patrones internos de recuperación en cuanto las muestras sean recepcionadas en el laboratorio analítico.
- Dejar que la muestra se equilibre con el patrón interno de recuperación antes del análisis (~mes).
- Se recomienda usar la totalidad de la muestra de una botella para el análisis.

5.2 Extracción

El método de extracción más comúnmente empleado en el análisis de PFOS en agua se basa en la extracción en fase sólida (SPE, por su sigla en inglés). Los sólidos suspendidos se recogen en la columna y es posible que haya una gran cantidad de sólidos suspendidos que taponeen la columna, impidiendo la extracción ulterior de muestras, y provocando problemas con la elución de la columna. No es de esperar que este problema sea de importancia, y de ser posible, hay que evitar los sitios de muestreo o las ocasiones de muestreo en las que la concentración de TSS sea muy alta. La SPE combina la extracción y la depuración de la muestra de agua. Los dos tipos principales de columnas de SPE utilizados son la columna WAX y las columnas HLB; ambas son columnas de modo mixto que incluye funcionalidades de intercambio iónico.

HLB es una columna todo propósito fuertemente hidrofílica, y el sorbente de di-vinil benceno es ideal para analitos ácidos, alcalinos y neutros. Las columnas de HLB SPE son apropiadas para la determinación de todos los PFAAs y PFASs neutros. WAX es una columna de fase invertida/ intercambio de aniones débiles, de modo mixto, y se la utiliza para retener y liberar ácidos fuertes; se trata de la columna recomendada para el análisis de PFOS.

Recomendación para la extracción de PFOS del agua:

- Utilizar la columna de SPE WAX para la extracción y depuración

5.3 Análisis químico

Para la determinación de PFAS se recomienda la utilización de la cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS) capaz de determinar, calificar y cuantificar iones. Alternativamente también se pueden emplear otras combinaciones que incluyen la cromatografía de líquidos acoplada a espectrometría de masas basada en analizadores de tiempo de vuelo (Q-TOF) o espectrometría de masas con cuadrupolo y trampa de iones (Q-Trap). Otras alternativas incluyen la utilización de la espectrometría de masas híbrida de trampa iónica con la Resonancia Ciclotrónica de Iones por Transformada de Fourier (FTICR²). No se debe utilizar la cromatografía líquida acoplada a la espectrometría de masas de baja resolución.

Para la identificación por LC-MS/MS se requiere 1 ion precursor y 2 iones productos [59]. Uno de los iones productos es el ion m/z 80, correspondiente al grupo sulfonato que deja la cadena de carbonos fluorados y el ion sulfito se utiliza para cuantificación. El ion de confirmación es el anión $F-SO_3^-$ m/z 99 y tanto el ion para cuantificar como el ion de confirmación (Tabla 6) son iguales tanto para los isómeros de PFOS lineales y ramificados. Para cuantificar los PFOS ramificados se recomienda utilizar tanto m/z 80

² Transform Ion Cyclotron Resonance

como 99 como iones de cuantificación para aprovechar la concentración promedio de los dos valores, ya que uno habitualmente sobreestima y el otro subestima la concentración al utilizar MS/MS y el isómero lineal como patrón de calibración externa.

Tabla 6. Masa sobre carga (m/z) de los iones precursores y producidos de PFOS y el patrón interno marcado.

Compuesto		Ion precursor (m/z)	Ion producido (m/z)	Comentario
PFOS	Compuesto objetivo/problema	499	80	Cuantificación
			99	Confirmación
¹³ C ₄ PFOS	Patrón interno	503	80	Cuantificación
			99	Confirmación

Los resultados deben elaborarse sobre la base de los aniones sulfonato, es decir, corrigiendo de acuerdo al peso molecular de la sal de PFOS. Por ejemplo, el peso molecular de la sal de sodio (PFOS-Na) es 522,11 g/mol y la Sal M es 499,12. Por ende, cuando se pesan y diluyen las soluciones patrón se debe aplicar un factor de corrección de 0,96.

En general es necesario realizar una curva de calibración de cinco puntos (5 diferentes concentraciones) para demostrar que hay una relación lineal entre la señal y la concentración. La preparación de la muestra debe adaptarse de tal manera que la concentración a determinar se encuentre dentro del rango de linealidad de la curva de calibración.

5.3.1 [Isómeros lineales y ramificados](#)

Para su cuantificación individual hay que distinguir tanto los isómeros lineales como los ramificados de PFOS (Figura 4). Se recomienda determinar ambos tipos de isómeros, a saber, PFOS lineales (L-PFOS) y PFOS totales (lineales y ramificados). En general, es posible realizar una buena discriminación del L-PFOS frente a los isómeros ramificado, lo que permite obtener una correcta cuantificación. Sin embargo, también hay que proveer de los resultados correspondientes a los PFOS totales ya que gran parte de la literatura publicada para PFOS en agua incluye solo el valor único. Comercialmente es posible disponer de los estándares analíticos de L-PFOS, sin embargo no existe disponibilidad para todos los isómeros ramificados. Además, los isómeros ramificados son difíciles de separar y tienen diferentes factores de respuesta, lo que aumenta la incertidumbre de los análisis. La razón entre los isómeros lineales y los ramificados difiere mucho entre las muestras. El monitoreo del isómero lineal ofrece una buena base para predecir también los isómeros ramificados, ya que provienen de la misma fuente.

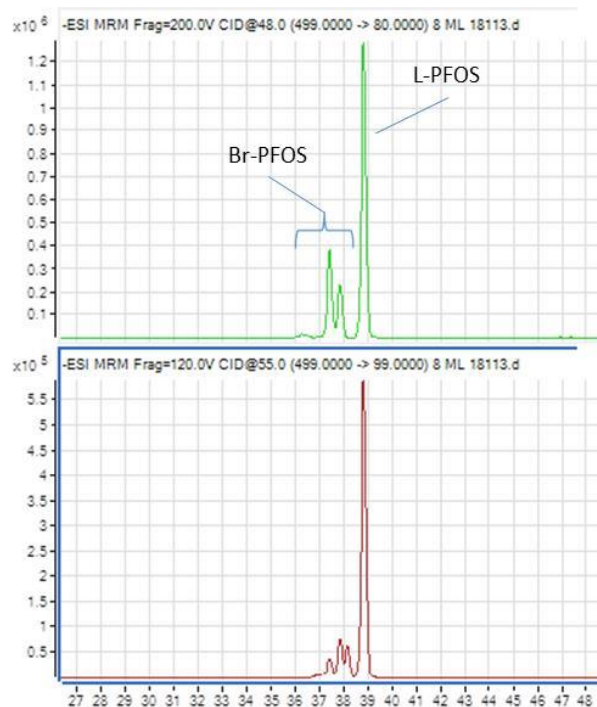


Figura 4: Cromatograma de PFOS lineal y ramificado

5.3.2 [Control de calidad](#)

El control de calidad en el análisis de PFOS debe incluir un blanco que incluya todos los materiales y reactivos empleados en un ensayo. Para la realización del blanco, se puede utilizar agua de laboratorio purificada, *por ejemplo*, MilliQ™ o agua destilada, pero previamente se debe confirmar que no contenga PFASs. Se ha de advertir que, en general, las aguas de laboratorio purificadas no suelen ser buenos blancos debido a la presencia de bajos niveles de contaminación con PFAS. En la actualidad, todavía no se dispone de materiales de referencia certificados para PFOS en agua. De ser posible, se sugiere que una buena aproximación como muestra de referencia interna es la utilización de remanentes de muestras de problema procedentes de la participación en un ejercicio de interlaboratorio. Los instrumentos de LC suelen ser una fuente de contaminación, habitualmente con PFOA, debido a la presencia de estas sustancias en las conexiones de PTFE. Una de las prácticas habituales aplicadas por los fabricantes de instrumentos es la instalación de una pre-columna instalada antes inyector.

Las configuraciones del espectrómetro de masas y del gradiente de elución dependen del sistema de LC-MS/MS y del tipo de columnas utilizado. En general, los parámetros instrumentales deben ser optimizado en función del tipo de instrumento y las columnas internas empleadas. Además, como consecuencia de la inevitable presencia de las sustancias perfluoradas en los blancos, se hace necesario una corrección del valor final remitido (expresado en ng/mL) frente a los valores de blanco obtenidos (ng/mL) antes de calcular las concentraciones (ng/l). El valor del blanco debe ser inferior al 10 % de las concentraciones halladas en las muestras ambientales para que una cuantificación sea de confianza [60].

Recomendación para el análisis y notificación de PFOS

- El técnica instrumental recomendada para el análisis de PFOS es la cromatografía de líquidos acoplada a la espectrometría de masas en tandem LC-MS/MS
- Algunos de los requisitos mínimos instrumentales exigidos es la capacidad para producir múltiples transiciones iónicas que permitan la obtención de iones de confirmación y cuantificación.
- Es preciso definir el intervalo de linealidad de la curva de calibración.
- Los resultados obtenidos de PFOS deben incluir valores de concentración del isómero lineal, así como los totales.
- Se debe determinar un blanco de procedimientos en paralelo.
- Los niveles de los blancos deben ser menores a 10% y las concentraciones remitidas se deben corregir en base los niveles de los blancos obtenidos.

6 VALORACIONES INTERLABORATORIO

Como resultado del número creciente de número estudios que confirman la presencia de PFAS a escala global, se hace necesario la disponibilidad de datos cualitativos y cuantitativos que permitan realizar una evaluación exacta del riesgo que supone su presencia en el medio ambiente.

En los últimos años, la calidad de los datos obtenidos ha sido un tema de importante preocupación [61]. La disponibilidad limitada de estándares marcados isotópicamente que cumplieran unos mínimos requisitos de calidad, los importantes efectos matriz observados en el análisis, la presencia de gran cantidad de sustancias interferentes, la aparición de isómeros ramificados de PFAS en materiales y muestras industriales, y los problemas de los blancos debidos la presencia inherente de estas sustancias en el material de laboratorio y en los instrumentos aparecen como algunos de los problemas identificados para la cuantificación de estas sustancias. Una de las estrategias para mejorar la calidad analítica de la determinación de PFAS en muestras de alimentos y ambientales se basa en la organización y participación de ejercicios interlaboratorios a nivel internacional. Se trata de una aproximación eficiente de evaluar la competencia técnica de los laboratorios para proveer datos veraces y de respaldar así la calidad de los datos aportados.

Esta necesidad de mejora se puso de relieve a la vista de los resultados insatisfactorios obtenidos en el primer estudio interlaboratorios llevado a cabo en 2004/2005 en matrices humanas y ambientales [62]. Cabe mencionar que, actualmente ya están disponibles en el mercado un amplio espectro de estándares marcados isotópicamente de una gran alta calidad. Un estudio posterior realizado sobre muestras de agua y peces puso de manifiesto que es factible realizar un análisis exacto y preciso de PFAS si se consideran correctamente algunas etapas críticas del análisis, como *por ejemplo*, el empleo de patrones nativos y marcados isotópicamente de alta calidad [63]. Los resultados obtenidos presentarían valores excelentes de precisión y exactitud en todos los casos en los cuáles los participantes habían empleado estándares marcados isotópicamente provistos en ese estudio. El tercer estudio interlaboratorio sobre los PFAS se pretendía evaluar si se era posible mantener el nivel de calidad obtenido durante el segundo ejercicio interlaboratorios [64]. Pese a las recomendaciones, muchos laboratorios utilizaron solo un número limitado de patrones marcados isotópicamente. Para el caso concreto de PFOS, se observaron valores muy dispares en muestras de sangre. La aplicación de procedimientos de calibración basados únicamente en el empleo del isómero lineal en una muestra problema con grandes cantidades de isómeros ramificados parece ser la causa más probable de las elevadas variaciones obtenidas. Asimismo, algunos resultados comunicados pueden haberse basado en la concentración de las sales de PFOS más que en el anión.

En 2011 se llevó a cabo un quinto ejercicio interlaboratorio en el cual se indicaban instrucciones precisas relativas a las fuentes de errores y a los requisitos solicitados para el envío de resultados, si bien los laboratorios participantes eran libres de utilizar sus propios métodos internos, es decir, los métodos de extracción, purificación y análisis. Los resultados pusieron de relieve que la experiencia acumulada de los participantes en las últimas décadas había producido una mejora en la calidad analítica [65]. La mayoría de los laboratorios obtuvieron valores z-Score satisfactorios para agua potable (50%-71%). En esta ocasión, los niveles de analitos en la muestra eran relativamente bajos, a menudo cercanos al LOQ, lo que emula un escenario hipotético análogo a la vida real, pero a la vez, también supone una mayor dificultad para realizar análisis de mayor calidad. El transcurso del ejercicio se identificaron algunas fuentes de error, para lo cual se sugirieron algunas medidas con el fin de poder evitarlos. El 6° ejercicio interlaboratorio organizado en 2013 mostró resultados similares al 5° EIL en lo relativo al análisis del agua [66]. De nuevo, la concentración de PFOS fue baja, lo que cuestionó el desempeño analítico. Teniendo en cuenta todos los ejercicios interlaboratorios de PFAS, participaron alrededor de 30 laboratorios a nivel mundial, con un predominio de los laboratorios europeos de Europa. A la vista de estos resultados, se hace necesario aumentar la calidad y solvencia de los laboratorios analíticos de PFAS en áreas geográficas que abarquen todos los continentes.

De los estudios interlaboratorios más recientes se desprende/podemos deducir/realizar una extrapolación de cual es el esquema analítico/la metodología analítica que actualmente se emplean con mayor frecuencia hoy en día en los laboratorios de análisis de PFOS. La información remitida revela que el 90% de los participantes utilizó extracción en fase sólida (SPE), que combina el paso de extracción y de purificación de las muestras de agua. Los dos tipos principales de columnas de SPE utilizados son la columna WAX y la columna HLB. El resto de los laboratorios no utilizó tratamiento de la muestra antes del análisis, o si lo usó, éste fue un tratamiento menor. La mayoría de los laboratorios utilizó LC-MS/MS, concretamente LC-MS/MS(QqQ). Las instrucciones para remitir los resultados del análisis de los ácidos perfluoroalcano sulfónicos (PFASs) sobre una base aniónica y no una base de sal ayudaron a mejorar la exactitud de los resultados obtenidos; las guías deben contener instrucciones claras al respecto. Asimismo, los participantes habitualmente cuantifican contra un patrón que consiste solamente en el isómero alcano lineal. Cuando se utiliza la detección MS/MS, los isómeros alcano ramificados tienen diferentes factores de respuesta que los isómeros lineales [67], lo que podría sesgar los resultados observados. Este problema se ve limitado cuando el perfil isomérico de la muestra es dominado por el PFOS lineal, pero en el agua bebible utilizada en este EIL los isómeros ramificados constituyeron casi 40% de los PFOS totales.

El Comité de Normas Industriales Japonesas (JIS) juega un papel decisivo en las actividades de normalización en Japón. Como parte de ello, el JIS desarrolló un procedimiento para el análisis de PFOS y PFOA en agua. Se realizaron tres ejercicios interlaboratorios EIL (2006, 2008 y 2009) siguiendo ese protocolo (ISO 25101) y los resultados remitidos fueron satisfactorios [60]. El Anexo 2 muestra una comparación de los métodos empleados en los ejercicios interlaboratorios JIS (basado en la norma ISO 25101) y EIL 2011. Además se incluyen las pautas que sugiere el PNUMA para el análisis de PFOS del agua.

Por otro, la segunda evaluación interlaboratorio del PNUMA realizada en 2012/2013 incluyó PFOS y otros PFAS por primera vez como analitos objeto de estudio [68]. A continuación se muestra un resumen de los resultados obtenidos:

- Más de 30 laboratorios participaron y remitieron resultados del análisis de los compuestos de PFAS. Los datos fueron aportados esencialmente por países de Asia y del Grupo de países de Europa

Occidental y Otros (WEOG). Esto pone de relieve la ausencia o escasa capacidad analítica disponible en África, la Comunidad Económica Euroasiática (CEE) y GRULAC para estas sustancias.

- Los resultados obtenidos para para la solución estándar fueron excelentes, mostrando un CV inferior al 10% para PFOS en estas dos regiones. Los resultados para el sedimento también fueron aceptables, con valores de CV de 15% y 17% para Asia y WEOG, respectivamente. Los resultados de PFOS en muestras de peces también fueron prometedores para ambas regiones (WEOG, CV = 10%, n = 10; Asia, CV = 19%, n = 9).
- El limitado número de resultados aportados para el caso de leche materna puso de manifiesto excelentes resultados en el grupo de laboratorios de Asia (CV=13%, n=3), pero insatisfactorios para los laboratorios del WEOG (CV=72%, n=5), con valores muy alejados del valor medio consensuado. ~~Los resultados limitados para la muestra de leche materna fueron buenos para Asia (CV = 13%, n = 3), pero no satisfactorios para WEOG (CV = 72%, n = 5) debido a que había un valor muy alejado del promedio.~~
- Los resultados obtenidos para la muestra de extracto de aire fortificado fueron buenos en el caso de los participantes del área del WEOG (CV = 13%, n = 5); aun cuando los participantes de Asia remitieron solo tres resultados para PFOS, la variación fue relativamente importante (CV = 81%).
- Se enviaron muestras de agua y sangre humana para análisis de los compuestos de PFAS. En total, 13 laboratorios reportaron resultados de muestras de suero humano y 25 para la muestra de agua. Para el suero humano, los resultados fueron algo decepcionantes en ambas regiones, con una variación relativamente importante en Asia (CV = 37%, n = 4) y WEOG (CV = 25%, n = 4) para PFOS. Los resultados para la muestra de agua fueron excelentes para Asia en el caso de PFOS (CV = 7%, n = 10) pero no satisfactorios para WEOG (CV = 38%, n = 10).
- La mayoría de los laboratorios no aportó datos de todos los PFAS, ni tampoco se aportó la suma la suma de PFAS en el formulario de resultados. Esto explica que los resultados claramente para la suma de PFASs no son tan buenos como los obtenidos para sustancias individuales como, por ejemplo, PFOS.

7 OTRAS CONSIDERACIONES

Esta guía no incluye ningún procedimiento detallado que defina paso a paso todas y cada de las etapas para la extracción y el análisis cuantitativo de PFOS en agua. Para más información se puede consultar el documento de orientación del GMP para contaminantes orgánicos persistentes [1]. Además, es posible acceder a la descripción detallada de los procedimientos utilizados para determinar PFOS en agua en el protocolo para PFOS del grupo de trabajo sobre agua [38] y en procedimiento normalizado ISO 25101 (2009). Se ha de señalar que el método ISO tiene un límite de cuantificación de 10 ng L⁻¹ para PFOS, mientras que muchas muestras ambientales de aguas marinas contienen habitualmente concentraciones en el rango de pg L⁻¹. No obstante, para poder solventar esta disparidad entre concentraciones y emplear así la norma ISO, es posible ajustar el tamaño de la muestra y las calibraciones analíticas estándar para alcanzar los límites de detección inferiores.

8 REFERENCIAS

1. UNEP, *Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants*. 2013
2. UNEP, *Guidance on the global monitoring plan for persistent organic pollutants*. 2015, <http://synergies.pops.int/2015COPs/MeetingDocuments/tabid/4243/language/en-US/Default.aspx>
3. UNEP, *Framework for the effectiveness evaluation of the Stockholm Convention pursuant to Article 16*. 2013
4. Kissa, E., *Fluorinated surfactants and repellents*. 2001, New York/Basel: Marcel Dekker Inc.
5. Ahrens, L., *Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate*. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011. **13**(1): p. 20-31.
6. OECD, *Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salts*. 2002, <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/2382880.pdf>
7. Lohmann, R., E. Jurado, H.A. Dijkstra, and J. Dachs, *Vertical eddy diffusion as a key mechanism for removing perfluorooctanoic acid (PFOA) from the global surface oceans*. *Environ. Poll.*, 2013. **179**: p. 88-94.
8. Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer, and W. Amelung, *Perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) in surface waters, sediments, soils and wastewater – A review on concentrations and distribution coefficients*. *Chemosphere*, 2013. **91**(6): p. 725-732.
9. Eschauzier, C., E. Beerendonk, P. Scholte-Veenendaal, and P. De Voogt, *Impact of Treatment Processes on the Removal of Perfluoroalkyl Acids from the Drinking Water Production Chain*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **46**(3): p. 1708-1715.
10. Xiao, F., M.F. Simcik, and J.S. Gulliver, *Mechanisms for removal of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) from drinking water by conventional and enhanced coagulation*. *Water Research*, 2013. **47**(1): p. 49-56.
11. Vestergren, R., U. Berger, A. Glynn, and I.T. Cousins, *Dietary exposure to perfluoroalkyl acids for the Swedish population in 1999, 2005 and 2010*. *Environ. Int.*, 2012. **49**: p. 120-127.
12. EU, *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*. *Official Journal of the European Union*, 2013. **L226**: p. 1-17.
13. Ahrens, L. and M. Bundschuh, *Fate and effects of poly- and perfluoroalkyl substances in the aquatic environment: A review*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2014. **33**(9): p. 1921-1929.
14. Houde, M., A.O. De Silva, D.C.G. Muir, and R.J. Letcher, *Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(19): p. 7962-7973.
15. Butt, C.M., U. Berger, R. Bossi, and G.T. Tomy, *Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment*. *Science of The Total Environment*, 2010. **408**(15): p. 2936-2965.

16. Benskin, J.P., D.C.G. Muir, B.F. Scott, C. Spencer, A.O. De Silva, H. Kylin, J.W. Martin, A. Morris, R. Lohmann, G. Tomy, B. Rosenberg, S. Taniyasu, and N. Yamashita, *Perfluoroalkyl Acids in the Atlantic and Canadian Arctic Oceans*. *Environmental Science & Technology*, 2012. **46**(11): p. 5815-5823.
17. Loos, R., G. Locoro, S. Comero, S. Contini, D. Schwesig, F. Werres, P. Balsaa, O. Gans, S. Weiss, L. Blaha, M. Bolchi, and B.M. Gawlik, *Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water*. *Water Research*, 2010. **44**(14): p. 4115-4126.
18. De Silva, A.O., C. Spencer, B.F. Scott, S. Backus, and D.C.G. Muir, *Detection of a Cyclic Perfluorinated Acid, Perfluoroethylcyclohexane Sulfonate, in the Great Lakes of North America*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(19): p. 8060-8066.
19. Yu, N., W. Shi, B. Zhang, G. Su, J. Feng, X. Zhang, S. Wei, and H. Yu, *Occurrence of Perfluoroalkyl Acids Including Perfluorooctane Sulfonate Isomers in Huai River Basin and Taihu Lake in Jiangsu Province, China*. *Environmental Science & Technology*, 2012. **47**(2): p. 710-717.
20. Lu, Z., L. Song, Z. Zhao, Y. Ma, J. Wang, H. Yang, H. Ma, M. Cai, G. Codling, R. Ebinghaus, Z. Xie, and J.P. Giesy, *Occurrence and trends in concentrations of perfluoroalkyl substances (PFASs) in surface waters of eastern China*. *Chemosphere*, 2015. **119**(0): p. 820-827.
21. Eriksson, U., A. Kärrman, A. Rotander, B. Mikkelsen, and M. Dam, *Perfluoroalkyl substances (PFASs) in food and water from Faroe Islands*. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2013. **In press**.
22. Loos, R., G. Locoro, and S. Contini, *Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis*. *Water Res.*, 2010. **44**: p. 2325-2335.
23. Möller, A., L. Ahrens, R. Surm, J. Westerveld, F. van der Wielen, R. Ebinghaus, and P. de Voogt, *Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed*. *Environmental Pollution*, 2010. **158**(10): p. 3243-3250.
24. Loi, E.I.H., L.W.Y. Yeung, S.A. Mabury, and P.K.S. Lam, *Detections of commercial fluorosurfactants in Hong Kong marine environment and human blood: A pilot study*. *Environ. Sci. Technol.*, 2013. **47**: p. 4677-4685.
25. Loos, R., S. Tavazzi, B. Paracchini, E. Canuti, and C. Weissteiner, *Analysis of polar organic contaminants in surface water of the northern Adriatic Sea by solid-phase extraction followed by ultrahigh-pressure liquid chromatography–QTRAP® MS using a hybrid triple-quadrupole linear ion trap instrument*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013. **405**(18): p. 5875-5885.
26. Yamashita, N., S. Taniyasu, G. Petrick, S. Wei, T. Gamo, P.K.S. Lam, and K. Kannan, *Perfluorinated acids as novel chemical tracers of global circulation of ocean waters*. *Chemosphere*, 2008. **70**(7): p. 1247-1255.
27. Ahrens, L., M. Plassmann, Z. Xie, and R. Ebinghaus, *Determination of polyfluoroalkyl compounds in water and suspended particulate matter in the river Elbe and North Sea, Germany*. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2009. **3**(2): p. 152-170.
28. Ahrens, L., S. Taniyasu, L.W.Y. Yeung, N. Yamashita, P.K.S. Lam, and R. Ebinghaus, *Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan*. *Chemosphere*, 2010. **79**(3): p. 266-272.

29. Loos, R., B.M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini, and G. Bidoglio, *EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters*. Environmental Pollution, 2009. **157**(2): p. 561-568.
30. McLachlan, M.S., K.E. Holmström, M. Reth, and U. Berger, *Riverine Discharge of Perfluorinated Carboxylates from the European Continent*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(21): p. 7260-7265.
31. Scott, B.F., A.O. De Silva, C. Spencer, E. Lopez, S.M. Backus, and D.C.G. Muir, *Perfluoroalkyl acids in Lake Superior water: Trends and sources*. Journal of Great Lakes Research, 2010. **36**(2): p. 277-284.
32. Paul, A.G., M. Scheringer, K. Hungerbühler, R. Loos, K.C. Jones, and A.J. Sweetman, *Estimating the aquatic emissions and fate of perfluorooctane sulfonate (PFOS) into the river Rhine*. Journal of Environmental Monitoring, 2012. **14**(2): p. 524-530.
33. Wang, T., J.S. Khim, C. Chen, J.E. Naile, Y.M. Lu, K. Kannan, J. Park, W. Luo, W. Jiao, W. Hu, and J.P. Giesy, *Perfluorinated compounds in surface waters from Northern China: comparison to level of industrialization*. Environ. Int., 2012. **42**: p. 37-46.
34. Filipovic, M., U. Berger, and M.S. McLachlan, *Mass balance of perfluoroalkyl acids in the Baltic Sea*. Environ. Sci. Technol., 2013. **47**: p. 4088-4095.
35. You, C., C. Jia, and G. Pan, *Effect of salinity and sediment characteristics on the sorption and desorption of perfluorooctane sulfonate at sediment-water interface*. Environmental Pollution, 2010. **158**(5): p. 1343-1347.
36. Sakurai, T., S. Serizawa, T. Isobe, J. Kobayashi, K. Kodama, G. Kume, J.-H. Lee, H. Maki, Y. Imaizumi, N. Suzuki, T. Horiguchi, M. Morita, and H. Shiraishi, *Spatial, Phase, And Temporal Distributions of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoate (PFOA) in Tokyo Bay, Japan*. Environmental Science & Technology, 2010. **44**(11): p. 4110-4115.
37. González-Gaya, B., J. Dachs, J.L. Roscales, G. Caballero, and B. Jiménez, *Perfluoroalkylated Substances in the Global Tropical and Subtropical Surface Oceans*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(22): p. 13076-13084.
38. GMP, U., *Protocol 1: The analysis of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in water and Perfluorooctane sulfonamide (FOSA), mothers' milk, human serum and air, and the analysis of some perfluorooctane sulfonamides (FOSAS) and perfluorooctane sulfonamido ethanols (FOSES) in air*, U.N.E.P.U. Chemicals branch, Division of Technology, Industry and Economics, Editor. 2015
39. Vyas, S.M., I. Kania-Korwel, and H.-J. Lehmler, *Differences in the isomer composition of perfluorooctanesulfonyl (PFOS) derivatives*. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2007. **42**(3): p. 249-255.
40. 3M, *Water Solubility in Natural Seawater and 3.5% Sodium Chloride Solution - Shake Flask Method*, S.P. 3M Company, MN, Editor. 2001
41. 3M, *Solubility in Octanol - Shake Flask Method*, S.P. 3M Company, MN, Editor. 2001
42. Xie, Z., Z. Zhao, A. Möller, H. Wolschke, L. Ahrens, R. Sturm, and R. Ebinghaus, *Neutral poly- and perfluoroalkyl substances in air and seawater of the North Sea*. Environmental Science and Pollution Research, 2013. **20**(11): p. 7988-8000.

43. D'Eon, J.C. and S.A. Mabury, *Production of Perfluorinated Carboxylic Acids (PFCAs) from the Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Surfactants (PAPS): Exploring Routes of Human Contamination*. Environmental Science & Technology, 2007. **41**(13): p. 4799-4805.
44. Martin, J.W., D.A. Ellis, S.A. Mabury, M.D. Hurley, and T.J. Wallington, *Atmospheric Chemistry of Perfluoroalkanesulfonamides: Kinetic and Product Studies of the OH Radical and Cl Atom Initiated Oxidation of N-Ethyl Perfluorobutanesulfonamide*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(3): p. 864-872.
45. Berger, U., M. Kaiser, A. Kärrman, J. Barber, and S.J. Leeuwen, *Recent developments in trace analysis of poly- and perfluoroalkyl substances*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011. **400**(6): p. 1625-1635.
46. Wang, S., H. Wang, and W. Deng, *Perfluorooctane sulfonate (PFOS) distribution and effect factors in the water and sediment of the Yellow River Estuary, China*. Environmental Monitoring and Assessment, 2013. **185**(10): p. 8517-8524.
47. UNEP/WHO, *Water Quality Monitoring - A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes*, J.B.a.R. Ballance, Editor. 1996. p. 23.
48. EC, *Technical Background Document on Identification of Mixing Zones*. 2010, <https://circabc.europa.eu/faces/jsp/extension/wai/navigation/container.jsp>
49. EPA, U., *Monitoring Guidance for the National Estuary Program 2009*, http://water.epa.gov/type/oceb/nep/upload/2009_03_13_estuaries_wholeguidance.pdf
50. Ullah, S., T. Alsberg, R. Vestergren, and U. Berger, *Determination of perfluoroalkyl carboxylic, sulfonic, and phosphonic acids in food*. Anal. Bioanal. Chem, 2012. DOI: **10.1007/s00216-012-6374-z**
51. Lloyd, A.S., V.A. Bailey, S.J. Hird, A. Routledge, and D.B. Clarke, *Mass spectral studies towards more reliable measurement of perfluorooctanesulfonic acid and other perfluorinated chemicals (PFCs) in food matrices using liquid chromatography/tandem mass spectrometry*. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2009. **23**(18): p. 2923-2938.
52. Larsen, B.S. and M.A. Kaiser, *Challenges in perfluorocarboxylic acid measurements* Anal. Chem., 2007. **79**: p. 3966-3973.
53. Kaserzon, S.L., K. Kennedy, D.W. Hawker, J. Thompson, S. Carter, A.C. Roach, K. Booij, and J.F. Mueller, *Development and Calibration of a Passive Sampler for Perfluorinated Alkyl Carboxylates and Sulfonates in Water*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(9): p. 4985-4993.
54. Young, T.A., J. Heidler, C.R. Matos-Pérez, A. Sapkota, T. Toler, K.E. Gibson, K.J. Schwab, and R.U. Halden, *Ab Initio and in Situ Comparison of Caffeine, Triclosan, and Triclocarban as Indicators of Sewage-Derived Microbes in Surface Waters*. Environmental Science & Technology, 2008. **42**(9): p. 3335-3340.
55. Subedi, B. and K. Kannan, *Fate of Artificial Sweeteners in Wastewater Treatment Plants in New York State, U.S.A*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(23): p. 13668-13674.
56. Roy, J.W., D.R. Van Stempvoort, and G. Bickerton, *Artificial sweeteners as potential tracers of municipal landfill leachate*. Environmental Pollution, 2014. **184**(0): p. 89-93.

57. Murakami, M., C. Morita, T. Morimoto, and H. Takada, *Source analysis of perfluorocarboxylates in Tokyo Bay during dry weather and wet weather using sewage markers*. Environmental Chemistry, 2011. **8**(4): p. 355-362.
58. standards, I., *Water quality -- Sampling -- Part 14: Guidance on quality assurance and quality control of environmental water sampling and handling*. 2014, http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_ics/catalogue_detail_ics.htm?csnumber=55452
59. EC, *Commission Decision of 12 August 2002 implementing Council Directive 96/23/EC concerning the performance of analytical method and the interpretation of results (2002/657/EC)*. . Off. J. Eur. Commun., 2002.
60. Taniyasu, S., K. Kannan, Q. Wu, K.Y. Kwok, L.W.Y. Yeung, P.K.S. Lam, B. Chittim, T. Kida, T. Takasuga, Y. Tsuchiya, and N. Yamashita, *Inter-laboratory trials for analysis of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in water samples: Performance and recommendations*. Analytica Chimica Acta, 2013. **770**(0): p. 111-120.
61. de Voogt, P., *Perfluorinated alkylated substances*, in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, P. de Voogt, Editor. 2010, Springer: New York. p. 1-222.
62. Van Leeuwen, S.P.J., A. Karrman, B. Van Bavel, J. De Boer, and G. Lindström, *Struggle for quality in determination of perfluorinated contaminants in environmental and human samples*. Environ. Sci. Technol., 2006. **40**(24): p. 7854-7860.
63. Van Leeuwen, S.P.J., C.P. Swart, I. Van der Veen, and J. De Boer, *Significant improvement in the analysis of perfluorinated compounds in water and fish: Results from an interlaboratory method evaluation study*. J. Chromatogr A, 2009. **1216**(3): p. 401-409.
64. Van Leeuwen, S.P.J., M. Strub, W. Cofino, G. Lindström, and B. van Bavel, *Third interlaboratory study on perfluorinated compounds in environmental and human matrices*. 2011, Institute for Environmental Studies (IVM), VU University: Amsterdam
65. Weiss, J.M., I. Van der Veen, S.P.J. Van Leeuwen, W. Cofino, S. Crum, and J. De Boer, *Analytical improvements shown over four interlaboratory studies of perfluoroalkyl substances in environmental and food samples*. TrAC, 2013. **43**: p. 204-216.
66. Van der Veen, I., J. Weiss, and B. Van Hattum, *6th Interlaboratory study (ILS on perfluoroalkyl substances (PFASs) in environmental samples 2013*, J.d. Boer, Editor. 2014, Institute for Environmental Studies (IVM), VU University: Amsterdam. p. 143
67. Benskin, J.P., M. Bataineh, and J.W. Martin, *Simultaneous characterization of perfluoroalkyl carboxylate, sulfonate, and sulfonamide isomers by liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. Anal. Chem., 2007. **79**(17): p. 6455-6464.
68. UNEP, *Bi-ennial global interlaboratory assessment on persistent organic pollutants - Second round 2012/2013*. 2014

ANEXO 1 – RECOMENDACIÓN PARA MONITOREO DE PFOS EN AGUA

- Definir los objetivos del proyecto y la localización del punto de monitoreo seleccionado.
- Recolección de datos hidrológicos y otros datos pertinentes (presencia de industrias y WWTP, densidad de la población, *etc.*).
- A los efectos del monitoreo se recomiendan los estuarios como puntos de muestreo, pero se aprecia la información de otros sitios que cumplan con alguna de las siguientes características:
 - Estuario (ver en US EPA orientación sobre sitios pequeños y discretos (<10 km²) y ríos con mareas y bahías de mayor tamaño [49])
 - Área poblada aguas abajo del río (suficiente distancia de mezcla de cualquier tributario o influjo)
 - Lago con una población circundante definida
 - Tributario (antes de ingresar al curso de agua principal)
- Adaptar la distancia a la costa a las circunstancias existentes en el sitio. Asegurarse que la muestra de agua se tome en una zona donde esté ya mezclada.
- Facilidad de acceso por parte de los buques limnológicos u oceanográficos capaces de desplazar equipamiento de muestreo de agua, o de sitios en tierra, como puentes.
- Tomar muestras en sitios seleccionados 4 veces al año (el mismo sitio y con el mismo método)
- Determinar cuidadosamente las ocasiones de muestreo, dependiendo de las condiciones óptimas, preferentemente consistentes entre los años (*por ejemplo*, 2 veces con niveles de agua altos y 2 veces con niveles bajos de agua, aunque evitando condiciones de sequía o de congelamiento)
- Se recomienda utilizar el método de muestreo activo/individual (*grab*).
- Usar *por ejemplo*, NiskinTM u otros muestreadores de agua activados a distancia, o simplemente, sumergiendo la mano.
- Evitar la toma de muestras superficiales.
- Para tomar las muestras, utilizar una botella de 500 ml de HDPE de boca ancha.
- Utilizar recipientes de muestreo y conservación de HDPE (botellas de muestreo, tubos de ensayo, viales, *etc.*).
- Todos los materiales deben enjuagarse con metanol antes de su uso.
- Habitualmente, el volumen de análisis es de 50-500 ml, y debe ser determinado por el laboratorio analítico.
- Las botellas de muestreo deben ser utilizadas solo una vez, para evitar la contaminación cruzada.
- Tomar 2 muestras, una para análisis y otra para confirmación posterior, de ser necesario.
- Conservar las muestras refrigeradas hasta su análisis.
- Se recomienda realizar un muestreo piloto para establecer los niveles orientativos y para practicar el muestreo.
- Mínimo a declarar:
 - Código de identificación (ID) del punto de muestreo (generado por GMP DWH una vez que se agrega el sitio al diccionario de Puntos de muestro)
 - Identificación del lugar (nombre)
 - Fecha
 - Identificación del personal que realiza el muestreo

- Coordenadas de GPS del punto de muestreo
- Identificación si se trata de Agua de mar/dulce
- Distancia entre el punto de muestreo y la orilla
- Profundidad del agua
- Profundidad del punto de recogida de muestra
- Sólidos suspendidos totales (TSS)
- Conductividad
- Investigar la existencia de programas de monitoreo y colaborar en la recolección de datos y en las instancias de muestreo.
- Proveer al Convenio el conjunto mínimo de datos solicitados
- No se debe filtrar la muestra antes del análisis, a no ser que sea necesario para evitar que se bloqueen los cartuchos de extracción de la fase sólida.
- Al informar (reportar) los datos, se debe especificar correctamente la fase analizada.
- Añadir patrones internos de recuperación a la recepción de las muestras al laboratorio analítico.
- Dejar equilibrar la muestra con el patrón interno de recuperación antes del análisis (~mes).
- Para la realización del análisis, se recomienda utilizar la totalidad de la muestra contenida en una botella.
- Utilizar una columna WAX SPE para la extracción y purificación.
- El instrumento recomendado para el análisis es un LC-MS/MS
- Los requisitos mínimos instrumentales exigidos en el análisis por LC-MS/MS incluye la capacidad del instrumento para producir iones para cuantificación y confirmación.
- Determinar el rango lineal de la curva de calibración
- Se debe reportar las concentraciones de PFOS lineales y totales.
- En paralelo, es preciso realizar el análisis de un blanco que cubra todas las etapas del proceso analítico. Los niveles de los blancos deben ser inferiores de 10% y las concentraciones obtenidas deben corregidas de acuerdo a los niveles de los blancos.

ANEXO 2 –RESULTADOS DE DOS ESTUDIOS INTERLABORATORIO Y DE LAS METODOLOGÍAS ANALÍTICAS RECOMENDADAS PARA LA DETERMINACIÓN DE PFOS EN MUESTRAS DE AGUA

	JIS 2009 [60]	4° EIL 2011 [65]	Método recomendado
Método	ISO 25101 conf. JIS	Métodos internos	Guía de monitoreo de PNUMA/GMP
Volumen de la muestra	500 ml de agua de superficie	<500 ml de agua potable	100 ml-500 ml
Pretratamiento de la muestra	Filtración	Homogeneizado	Homogeneizado
Técnica de extracción	SPE (OASIS WAX Waters), pre acondicionado con 4 ml de amoníaco/metanol al 0,1%, 4 ml de metanol y 4 ml de agua.	SPE (WAX 32%, HLB 23% y 32% SPE sin especificar)	SPE (OASIS WAX Waters), pre acondicionado con 4 ml de amoníaco/metanol al 0,1%, 4 ml de metanol y 4 ml de agua.

Guía para el análisis de PFAS en agua para el Plan de Monitoreo Global de los POP

Extracción y depuración	Después de introducir la muestra en la columna de SPE, aclarar con 4 ml de buffer acetato (pH 4). Descartar el eluato y centrifugar la columna hasta llegar sequedad absoluta. El extracto se recupera con 4 ml de metanol y 4 ml de amoníaco/metanol al 0,1%.	Diferente entre los participantes	Después de introducir la muestra en la columna de SPE, añadir 4 ml de buffer acetato (pH 4) y 8 ml de THF: MeOH (75:25). Descartar el eluato y dejar secar la columna. Eluir con 4 ml de metanol con amoníaco al 0,1%.
Columna de LC	Varía entre los distintos participantes	Casi todos emplearon una columna de C ₁₈ de diferente procedencia.	Columna de C ₁₈
LC/MS(MS)	Diferente entre los participantes	La mayoría de los laboratorios usó LC – MS/MS (QqQ) (53%), y unos pocos laboratorios emplearon Q-trap (13%), Orbitrap (7%) o un método diferente de LC-MS.	Adquisición MS en tandem . Dos transiciones por analito
Patrones rotulados de masa	Sí (Proveidos por Wellington Laboratories, Guelph, Ontario, Canada)	Todos los participantes usaron patrones internos marcados isotópicamente, pero la mezcla empleada no contenía todos los compuestos problema	Sí
Compuestos blanco	PFCA (C ₄ -C ₁₈) y PFSA (C ₄ -C ₁₀) y FOSA	PFCA (C ₄ -C ₁₄) y PFSA (C ₄ -C ₁₀), FOSA y 6:2 FTS	PFOS lineal y PFOS total