

1 Introducción

Debido a la presencia ubicua de las PFAS y los límites bajos de detección, un protocolo de tomar y analizar muestras requiere un nivel de rigor alto para evitar la contaminación cruzada y lograr el nivel de exactitud y precisión requerido para apoyar las decisiones del proyecto.

Esta ficha resume la información sobre las herramientas adecuadas y proporciona información para ayudar a desarrollar un programa de tomar y analizar muestras específico al sitio para satisfacer los objetivos de calidad de datos del proyecto (DQO por sus siglas en inglés). Los datos precisos y representativos respaldan el desarrollo de un modelo de sitio conceptual (CSM por sus siglas en inglés), y finalmente el remedio final. Información adicional está disponible en el documento de orientación..

2 Muestreo

La toma de muestras para determinar las concentraciones de las PFAS en el agua, el suelo, los sedimentos, el aire, la biota y otros medios ambientales es similar a la de otros productos químicos, pero con consideraciones y protocolos adicionales. La toma de muestras de PFAS es diferente en comparación a otras muestras en que:

- Se aplican criterios normativos/de selección inusualmente bajos.
- Existe una gran posibilidad de que la muestra se contamine.
- El equipo y los materiales normalmente usados para tomar muestras contienen o pueden contener PFAS.

Para abordar adecuadamente estas diferencias, se deben implementar protocolos de la toma de muestras específicas a las PFAS. La guía y los procedimientos de tomar muestras sirven como la base para estos protocolos. Algunas áreas en que se necesita orientación específica a las PFAS incluyen los equipos y suministros, la selección de botellas, la conservación de las muestras, el envío de las muestras, el almacenamiento y los tiempos de retención, los procedimientos de descontaminación y las precauciones relacionadas con la toma de muestras. Varios programas han desarrollado tales guías y procedimientos, por ejemplo, la agencia de protección ambiental de estados unidos (USEPA por sus siglas en inglés) (2015b), Transport Canada (2017), y MA DEP (2018b).

Algunas consideraciones específicas de la matriz incluyen:

- Para tomar muestras del agua subterránea, el material más inerte (por ejemplo, acero inoxidable, silicón, y HDPE) en los pozos debe ser utilizado siempre que sea posible. El equipo dedicado a tomar muestras instalado en pozos antes de la investigación debe ser revisado minuciosamente para garantizar que el equipo no esté contaminado con PFAS.
- Para evitar la contaminación cruzada de los materiales a la matriz de muestra cuando se toma muestras de la agua superficial, el exterior de todos los contenedores de muestra tapados se deben enjuagar varias veces con el agua superficial que se está muestreando antes de llenar los contenedores. Cuando las condiciones del sitio lo requieren, se deben utilizar procedimientos remotos para tomar muestras.
- Para el agua en los poros del suelo, normalmente se utilizan bombas peristálticas con tubos de silicona y HDPE, junto con bombas manuales de subsuelo, dispositivos de observación de agua en los poros del suelo (POD por sus siglas en inglés) o piezómetros de punto de accionamiento.
- Una consideración para la toma de muestras del suelo es asegurar que los materiales que llegan en contacto con la muestra no tengan revestimientos resistentes al agua porque contienen PFAS. Para disminuir la posibilidad de contaminación, la homogeneización y la filtración deben desarrollarse en el laboratorio no en el campo.
- Una consideración para la toma de muestras de pescados es que los estudios han demostrado que la mayoría de las PFAS en el pescado se almacenan en los órganos, no en la carne (Martin et al. 2004; Yamada et al. 2014).

ITRC ha desarrollado una serie de fichas técnicas que resumen la ciencia reciente y tecnologías emergentes sobre PFAS. La información en esta y otras fichas sobre PFAS se describe en más detalle en el Documento de orientación técnica y regulatoria de ITRC (**Documento de Orientación** (<https://pfas-1.itrcweb.org/>)).

Esta ficha describe métodos para evaluar PFAS en el medio ambiente, incluyendo:

- Precauciones para la toma de muestras
- Métodos analíticos de laboratorio
- Evaluación de datos

Precauciones para la toma de muestras y métodos analíticos de laboratorio para PFAS *continuación*

- Es importante comunicar los objetivos del proyecto al laboratorio antes del trabajo en campo para determinar la cantidad y la calidad del tejido, los requisitos de manipulación del pescado, la preparación de muestras para el laboratorio (incluyendo muestras individuales o compuestas de pescados, y la preparación de las muestras enteras o en filetes), y los requisitos de embalaje y envío.

El equipo y suministros

Muchos materiales (por ejemplo, muestreadores desechables, tubos, cintas, etiquetas, guantes) utilizados en el curso de la investigación ambiental pueden contener PFAS. Hay pocas investigaciones y guías publicadas sobre cómo ciertos materiales utilizados por el personal en campo afectan los resultados de las muestras (Denly et al. 2019; Rodowa et al. 2020). Hay dos subcategorías de materiales utilizados en un sitio; aquellos materiales que entran en contacto directo con la muestra y los materiales que no entran en contacto directo con la muestra. Se recomienda excluir los materiales que se sabe que contienen PFAS cuando sea posible, como los materiales que contienen politetrafluoroetileno (PTFE), sin embargo, sólo aquellos materiales que entran en contacto con la muestra tienen la posibilidad de contaminar la muestra. Se deben revisar las hojas de datos de seguridad (SDS por sus siglas en inglés) de los materiales antes de considerar el uso de los materiales. Aunque las PFAS no figuran en la lista de SDS, las PFAS pueden estar presente ya que las PFAS pueden haber sido utilizadas no como un componente del material, sino en el proceso de fabricación. Cuando no se pueden eliminar los materiales que contienen PFAS, aumentar los blancos de agua de enjuague de equipo documentará mejor las concentraciones de las PFAS. En estas situaciones un programa de aseguramiento de la calidad (QA por sus siglas en inglés) o control de calidad (QC por sus siglas en inglés) es aún más importante. La recopilación y análisis de muestras de control de calidad, como blancos de campo, blancos de agua de enjuague de equipo, y las muestras de campo en duplicado son importantes para los análisis de PFAS debido a los límites de detección muy bajos y el uso comercial (histórico y actual) de productos que contienen PFAS.

La selección de botellas, conservación de muestras, envío, y almacenamiento y tiempo de espera

Los requisitos para el contenedor, la preservación, el envío, almacenamiento y tiempo de almacenamiento de las muestras de agua potable se encuentran en los métodos USEPA 537.1 (Shoemaker y Tettenhorst 2020) y 533 (USEPA 2019f). Actualmente, la USEPA no ha finalizado ningún método analítico para otros medios ambientales además del agua potable. Los requisitos para otros medios ambientales aparte del agua potable pueden variar dependiendo el método analítico o programa utilizado (por ejemplo, lineamientos estatales o del Departamento de Defensa (DOD por sus siglas en inglés)). Por ejemplo, para todas los otros medios ambientales se usan los frascos de polipropileno o polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés) con tapas de plástico sin revestimiento (USDOD EDQW 2017). Hasta que se disponga de información adicional, la conservación térmica, el transporte, el almacenamiento y los tiempos de almacenamiento de los métodos del agua potable de la USEPA se deben considerar para otros medios ambientales excepto para las muestras de biota. Las muestras de biota (por ejemplo, plantas, peces) se deben congelar para limitar el crecimiento microbiana hasta que se realice la preparación de la muestra en el laboratorio.

Los procedimientos de descontaminación

Se recomienda utilizar equipos de muestreo en campo dedicados o de un solo uso, cuando sea posible. Se requiere una limpieza a fondo entre usos cuando los equipos de muestreo no son de uso exclusivo para PFAS y se usan en varios locales de muestreo, incluyendo los equipos secundarios como los medidores de interfaz de agua/aceite que se usan también como indicadores de nivel de agua. Los suministros usados en el proceso deben ser evaluados para su contenido de PFAS. Se deben revisar las SDS de los detergentes o jabones utilizados en los procedimientos de descontaminación para asegurar que los fluorosurfactantes no están listados como ingredientes. Agua libre de PFAS verificada en laboratorio y suministrada por el laboratorio que realizará el análisis debe usarse para el enjuague final durante la descontaminación del equipo de muestreo. El término libre de PFAS es un método o un nivel de concentración definido por el proyecto (por ejemplo, menos de la mitad del límite de cuantificación para el compuesto de interés). Los procedimientos asociados con el muestreo de las PFAS suelen ser más extensos en comparación a los procedimientos utilizados en el muestreo de otros contaminantes porque los niveles de detección/regulación de las PFAS son muy bajos, debido la posibilidad de que la concentración de las PFAS en la muestra está a un nivel más alto, y la alta afinidad de las PFAS por las superficies. El CSM o muestras tomadas anteriormente pueden indicar áreas de altas concentraciones de las PFAS para las cuales se recomienda usar equipo de un sólo uso y desechable. Si equipos de un solo uso no están disponibles, se debe tomar precauciones adicionales como implementar la frecuencia de los blancos de agua de

Precauciones para la toma de muestras y métodos analíticos de laboratorio para PFAS *continuación*

enjuague y no reutilizar equipos para tomar muestras en áreas con bajas concentraciones de PFAS. Las muestras que contienen concentraciones altas de PFAS, como la AFFF, deben ser separadas durante el envío al laboratorio y claramente identificadas en la cadena de custodia de muestras.

3 Análisis cuantitativo

La necesidad de métodos analíticos adicionales aumenta según la necesidad de muestreo de PFAS con respeto a la lista de PFAS de interés y el rango de medios ambientales (por ejemplo, agua, suelo) de evaluación. Actualmente existen pocos métodos para las PFAS publicados que son finalizados y validados por varios laboratorios (documento de orientación tabla externa 11-2 y tabla externa 11-3). Estos métodos varían en la preparación de muestras y los procedimientos de cuantificación, los límites alcanzables de detección y cuantificación, requisitos de muestreo, conservación y tiempo de retención, y medios de muestra aplicables así como la lista de PFAS a analizar (analitos) (documento de orientación tabla externa 11-4). Además, se han publicado otros borradores de métodos (documento de orientación tabla externa 11-5). Los métodos de análisis y preparación de muestras de PFAS desarrollados por laboratorios para medios ambientales no incluidas en los métodos publicados a menudo hacen referencia al método 537 o 537.1 de la USEPA debido a que el método 537 de la USEPA es el primer método de la USEPA en ser publicado para la preparación y análisis de PFAS. Estos métodos desarrollados en laboratorio difieren en alcance, límites de detección y listas de analitos de método y cuantificación. También incluyen modificaciones que pueden resultar en una gran variedad de datos, precisión y exactitud. El EDQW del USDOD ha intentado estandarizar muchas de estas modificaciones a través de los requisitos contenidos en el documento del programa de acreditación de laboratorios ambientales de USDOD (USDOD ELAP por sus siglas en inglés), el manual de los sistemas de calidad del DOD para laboratorios ambientales (DOD QSM, por sus siglas en inglés), versión 5.3, apéndice B, tabla b-15 (USDID 2019).

La Preparación de la muestra

Se debe especificar el procedimiento de preparación de muestras en el procedimiento de análisis de muestras y se debe incluir como parte del plan de muestreo y análisis (SAP, por sus siglas en inglés) o como parte del plan de control de calidad del proyecto (QAPP, por sus siglas en inglés). Este procedimiento debe demostrar que se debe tener mucho cuidado para evitar la contaminación de la muestra durante la preparación y la extracción. Todos los suministros deben ser revisados y confirmados como libre de PFAS antes de la preparación de la muestra. Debido a que la USEPA no ha desarrollado un método para preparar las muestras de medios ambientales además del agua potable, se debe considerar cuidadosamente las diferencias en los métodos desarrollados en laboratorio cuando se haya seleccionado un método. Tales como:

- La cantidad de muestra preparada (muestra completa, muestra completa más enjuague del contenedor o alícuota de la muestra recolectada),
- La extracción en fase sólida o dilución con disolvente, y
- La inclusión de procesos de limpieza y los tipos de procesos de limpieza utilizados.

No se recomienda la filtración para las muestras con alto contenido de partículas debido a la retención de PFAS en los filtros. La centrifugación se usa a menudo para reducir las partículas de la muestra. Para las muestras acuosas, toda la muestra recolectada y el disolvente para el enjuague del contenedor de la muestra recibido en el laboratorio debe ser extraído por extracción de fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés) para recuperar cualquier PFAS que se haya adherido al contenedor de la muestra. Muestras que contienen altas concentraciones de PFAS (por ejemplo, formulaciones de AFFF) se pueden preparar utilizando una alícuota de la muestra recolectada debido a las limitaciones en la capacidad del cartucho de SPE, la probabilidad de contaminación cruzada durante el proceso de extracción, y las limitaciones de cuantificación. Para muestras sólidas se recomienda que toda la muestra recolectada sea homogeneizada en el laboratorio antes del submuestreo. Cuando podrían haber interferencias presentes en los medios ambientales (por ejemplo, sales biliares y sustancias orgánicas como compuestos de la gasolina), se deben usar procedimientos de limpieza (por ejemplo, carbono grafito) en los extractos de muestras y todas las muestras de control de calidad (por ejemplo, los blancos de agua de enjuague de equipo y las muestras de control de laboratorio). El procedimiento analítico debe describir qué lotes de muestras de control de calidad se preparan con cada tipo de muestra del medio ambiente. Las muestras de control de calidad por lotes pueden incluir los blancos de agua de enjuague de equipo (MB por sus siglas en inglés), muestras de control de laboratorio (LCS por sus siglas en inglés) muestras de control de laboratorio en duplicado (LCS-D por sus siglas en inglés), muestras en duplicado (SD por sus siglas en inglés), adición de PFAS a la muestra (matrix spike, MS por sus siglas en inglés), y matrix spike en duplicado (MSD por sus siglas en inglés).

Análisis de muestras

Precauciones para la toma de muestras y métodos analíticos de laboratorio para PFAS *continuación*

Actualmente el método de detección analítico preferido para el análisis de PFAS es la cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem (LC/MS/MS por sus siglas en inglés), que es especialmente adecuado para el análisis de compuestos iónicos como las PFASs y PFCAs. También se puede utilizar la cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC/MS por sus siglas en inglés) para el análisis de PFAS; sin embargo, mientras que el análisis de LC/MS/MS de las PFAS está ampliamente disponible, la disponibilidad comercial del análisis de GC/MS es limitada para las PFAS. Mientras que la mayoría de los métodos analíticos de las PFAS utilizan LC/MS/MS, se deben tomar en cuenta las formas en que los métodos difieren al seleccionar un método, así como con la preparación de muestras. Incluyendo:

- El tipo de estándares analíticos utilizados para la cuantificación (pureza, perfil isomérico),
- Esquema de identificación del analito utilizado (transiciones de iones de confirmación, la relación de iones de transición, y la relación señal a ruido),
- Esquema de cuantificación utilizado (estándar externo, estándar interno, dilución de isótopos), y
- Esquema de verificación de instrumentos utilizados (verificaciones de limpieza de instrumentos (los blancos de agua de enjuague de equipo), verificaciones de calibración y límite de las verificaciones de cuantificación).

Los estándares analíticos certificados para las PFAS varían en su pureza (porcentaje conocido de impurezas) o perfiles isoméricos (solo isómero lineal, isómeros lineales y ramificados), que pueden comprometer la exactitud, precisión y reproducibilidad de los datos generados. Actualmente, los estándares de pureza necesarios para la cuantificación que contienen los isómeros ramificados y lineales del analito, sólo están disponibles comercialmente para el sulfonato de perfluorooctano (PFOS por sus siglas en inglés), el ácido sulfónico perfluorohexano (PFHxS por sus siglas en inglés), el ácido acético 2-(N-metilperfluorooctanosulfonamido) (N-MeFOSAA por sus siglas en inglés) y el ácido acético 2-(N-etilperfluorooctanosulfonamido) (N-EtFOSAA por sus siglas en inglés).

Además del tiempo de retención, se pueden utilizar otros parámetros como las transiciones iónicas de confirmación y la proporción de transición iónica para distinguir los analitos de las interferencias de los medios ambientales (interferencias por otros compuestos en el tipo de muestra). Se recomienda que se monitoreen dos transiciones iónicas para cada analito para medios ambientales complejos (medios ambientales que no sean agua potable) cuando sea posible. Los ratios de transición de iones en la muestra deben ser comparados a los ratios de transición de iones de los estándares para detectar posibles sesgos en los resultados de la muestra.

La cuantificación por LC/MS/MS se puede realizar mediante esquemas de dilución de isótopos, estándares internos o externos. El esquema de cuantificación utilizado determina si se toma en cuenta el sesgo asociado con la preparación de la muestra, la instrumentación y la interferencia del medio ambiente. Se debe utilizar la dilución de isótopos para la cuantificación porque es la única esquema de cuantificación que toma en cuenta los sesgos resultantes del paso de preparación de la muestra y toma en cuenta la instrumentación y interferencia de los medios ambientales de la manera más precisa de los tres esquemas de cuantificación.

Se necesita un esquema de verificación de instrumentos fuerte para garantizar que los datos sean aptos para el uso deseado. El blanco de agua de enjuague de equipo, curva de calibración, y los requisitos de verificación de calibración inicial y continua deben ser consistentes con los requisitos publicados para otros métodos de LC/MS/MS como USEPA 537.1 y 533. Actualmente, el DOD QSM, versión 5.3, apéndice B, Tabla B-15 (USDOD 2019) contiene la colección más completa de estándares de calidad para el análisis de PFAS en medios ambientales que no sean agua potable.

4 Técnicas cualitativas

Se puede determinar un conjunto limitado de PFAS utilizando métodos cuantitativos. Además de estos métodos, se han desarrollado algunos procedimientos cualitativos para ayudar a proporcionar una evaluación más completa del rango de contaminación por PFAS en un sitio y ayuda en los esfuerzos de remediación. Estos procedimientos no son métodos promulgados o validados por varios laboratorios. Dependiendo del procedimiento, pueden proporcionar información sobre la presencia de PFAS distintas a las PFAS identificadas por métodos cuantitativos. Se han desarrollado cuatro procedimientos para caracterizar las PFAS desconocidas en una muestra. Los procedimientos son:

- El ensayo de precursor oxidable total (TOP por sus siglas en inglés) que mide precursores de ácidos perfluoroalquílicos (PFAA) o compuestos polifluorados que se pueden convertir a PFAA.
- La espectroscopia de emisiones de rayos gamma inducidas por partículas (PIGE por sus siglas en inglés) mide el flúor elemental aislado en una superficie delgada.

Precauciones para la toma de muestras y métodos analíticos de laboratorio para PFAS *continuación*

- El flúor orgánico absorbible (AOF por sus siglas en inglés) acoplado con la cromatografía iónica de combustión (CIC) mide el contenido de la combustión de compuestos organofluorados de una muestra como fluoruro en un cromatógrafo de intercambio iónico.
- Los procedimientos de espectrometría de masas de alta resolución, como MS/MS de tiempo de vuelo cuadrupolo (qTOF por sus siglas en inglés), pueden identificar las estructuras de las PFAS a través de la comparación de bibliotecas o el análisis de datos.

5 Evaluación de datos

El objetivo más importante de la validación de datos es evaluar los datos de PFAS generados con respecto a las necesidades de datos establecidos del proyecto a través de la evaluación de la calidad de los resultados en comparación con los objetivos de calidad de datos (DQO por sus siglas en inglés) del proyecto e identificar cualquier limitación en el uso de los datos debido a posibles incertidumbres o sesgos. El reporte de validación de datos resultante, en conjunto con el QAPP, es utilizado por el equipo del proyecto para determinar la usabilidad general de los datos.

La USEPA (2018c) tiene un guía para ayudar a evaluar los datos de PFAS en el agua potable generados de acuerdo con la USEPA 537 y también el boletín técnico para ayudar en la revisión de los datos de PFAS generados para todos los demás medios ambientales (USEPA 2020a). El USDOD EDQW ha publicado guías para la validación de datos de PFAS, para la evaluación de los datos de PFAS generados en acuerdo con el manual de calidad de sistema para laboratorios ambientales del DoD/DOE, versión 5.3 (USDOD 2020)

6 Referencias y acrónimos

Las referencias citadas en esta ficha y otras referencias se pueden encontrar en <https://pfas-1.itrcweb.org/references/> (en inglés). Los acrónimos usados en esta ficha y en el documento de orientación se pueden encontrar en <https://pfas-1.itrcweb.org/acronyms/> (en inglés).

Traducción a español:

Ivy Torres, MA (irtorres@uci.edu) Program in Public Health, University of California, Irvine (UCI)

y Christopher Olivares, PhD (chris.olivares@uci.edu) Civil & Environmental Engineering, UCI



Contactos del equipo de sustancias per- y polifluoroalquiladas (PFAS)

Robert Mueller • New Jersey Department of Environmental Protection
609-940-4018 • Bob.Mueller@dep.nj.gov

Kate Emma Schlosser • New Hampshire Department of Environmental Services
603-271-2910 • KateEmma.Schlosser@des.nh.gov

August 2020



ITRC
1250 H St. NW, Suite 850
Washington, DC 20005
itrcweb.org

