

DETERMINACIÓ DE COMPOSTOS FLUORATS SEMIVOLÀTILS EN AIGÜES I PRODUCTES ALIMENTARIS PER MICROEXTRACCIÓ EN FASE SÒLIDA I CROMATOGRÀFIA DE GASOS-ESPECTROMETRIA DE MASSES

Albert Contreras-Llin, Juan F. Ayala-Cabrera, F. Javier Santos

Departament d'Enginyeria Química i Química Analítica, Universitat de Barcelona, Avda. Diagonal 645, 08028 - Barcelona

e-mail: albertcontreras14@gmail.com



UNIVERSITAT DE BARCELONA

INTRODUCCIÓ

Els compostos orgànics per- i polifluorats (PFCs) constitueixen un ampli grup de substàncies que presenten una estructura química comú formada per una cadena alquílica total o parcialment saturada amb àtoms de fluor [1]. Aquests compostos s'utilitzen habitualment en una gran varietat d'aplicacions industrials i comercials, com a tensioactius, productes repel·lents de l'aigua, cosmètica i materials antiadherents, degut a la seva elevada hidrofobicitat i oleificitat. Entre els PFCs més emprats destaquen els iònics, com l'àcid perfluorooctanoic (PFOA) i el sulfonat de perfluorooctà (PFOS), els quals han estat prohibits degut a la seva elevada persistència i toxicitat en el medi ambient [2] i substituïts per altres PFCs de caràcter neutre i semi-volàtil. Encara que aquests nous compostos presenten una menor perillositat, és necessari determinar la seva presència degut a que són considerats com a precursors dels PFCs iònics.

L'objectiu d'aquest treball és desenvolupar un mètode ràpid i sensible per a la determinació simultània de diverses famílies de PFCs neutres i semi-volàtils (perfluorooctansulfonamides i perfluorooctansulfonamides etanols, fluorotelòmer alcohols i olefines) en mostres ambientals i alimentàries basat en la microextracció en fase sòlida d'espai de cap (HS-SPME) combinada amb la cromatografia de gasos - espectrometria de masses (GC-MS).

INSTRUMENTACIÓ

CROMATOGRÀFIA DE GASOS

Cromatògraf de gasos:

Thermo Trace GC 2000 (ThermoFisher Sci., San Jose, CA, USA)

Injecció: Split-less (3 min), 250 °C

GC Columna Capil·lar: (Heli a 1 mL/min)

DB-624 (60 m x 0.25 mm I.D. x 1.4 µm)

(J&W-Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA)

Programa de temperatura:

50 °C (3 min)-10 °C/min-120 °C-25 °C/min - 250 °C (10 min)

ESPECTROMETRIA DE MASSES

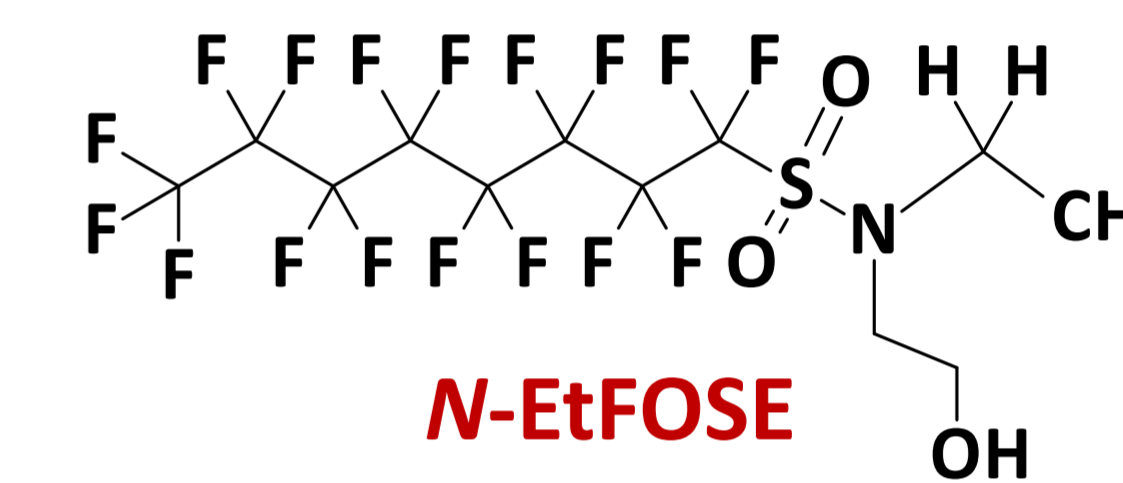
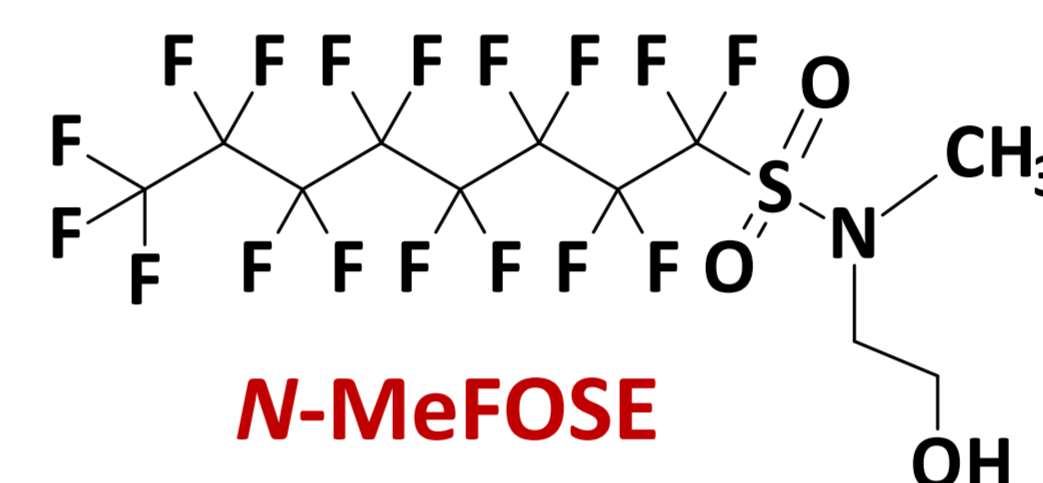
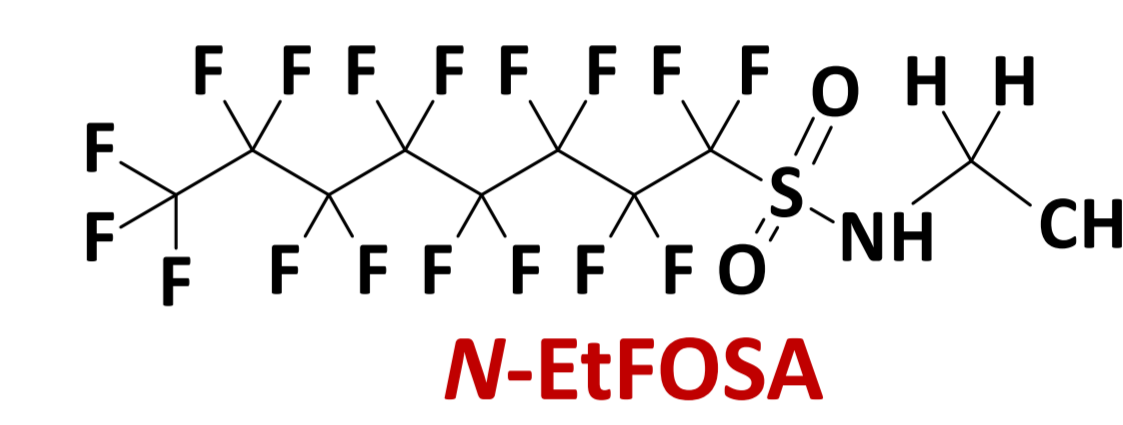
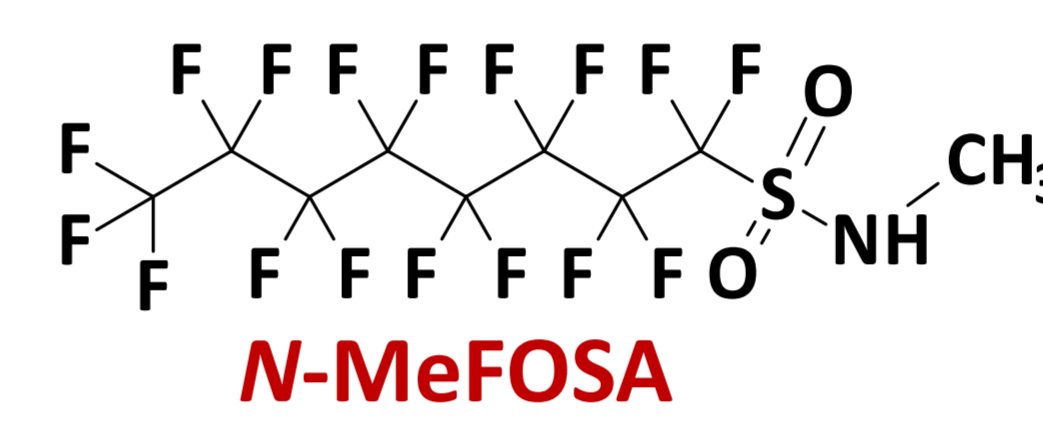
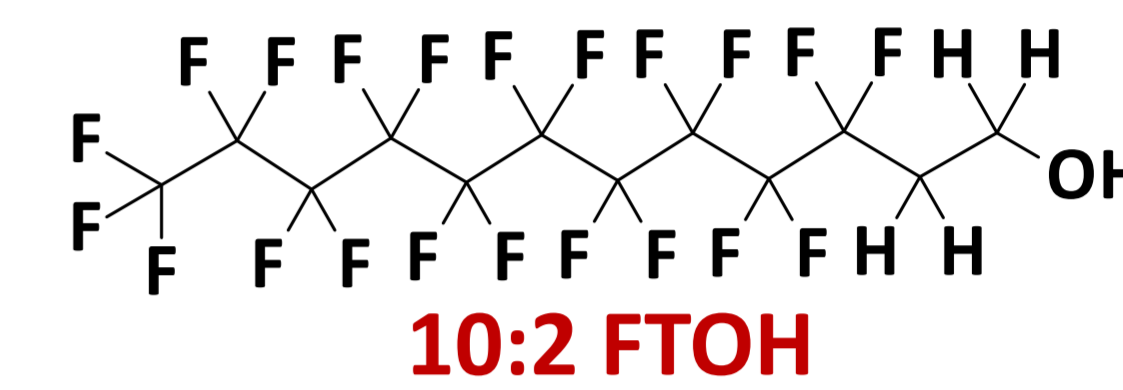
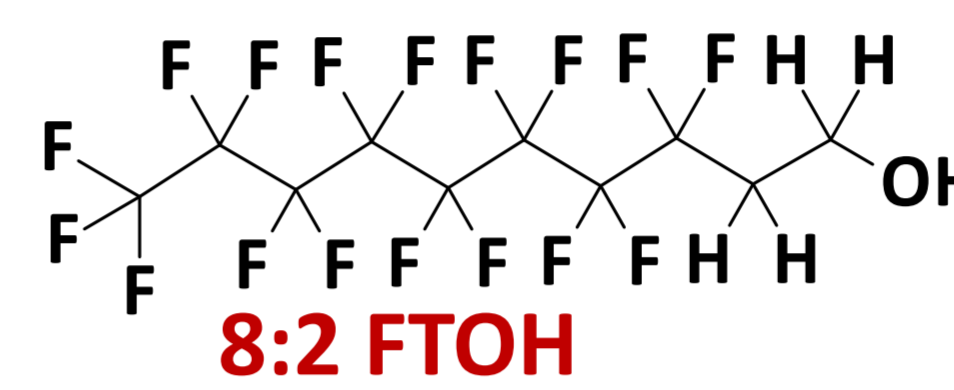
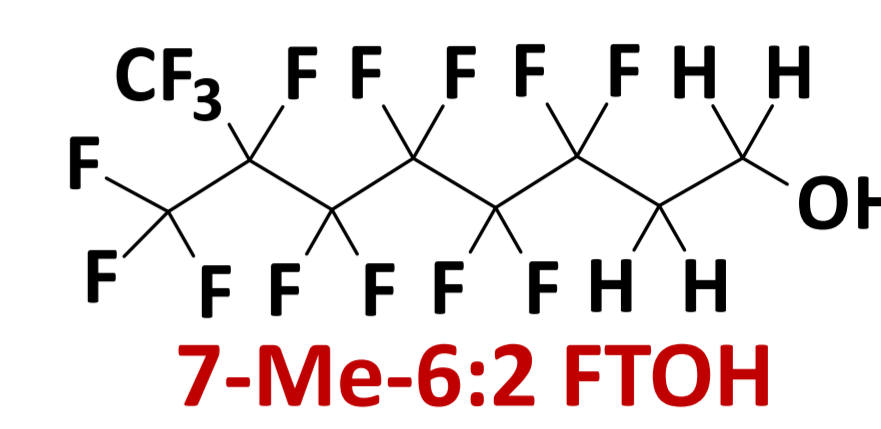
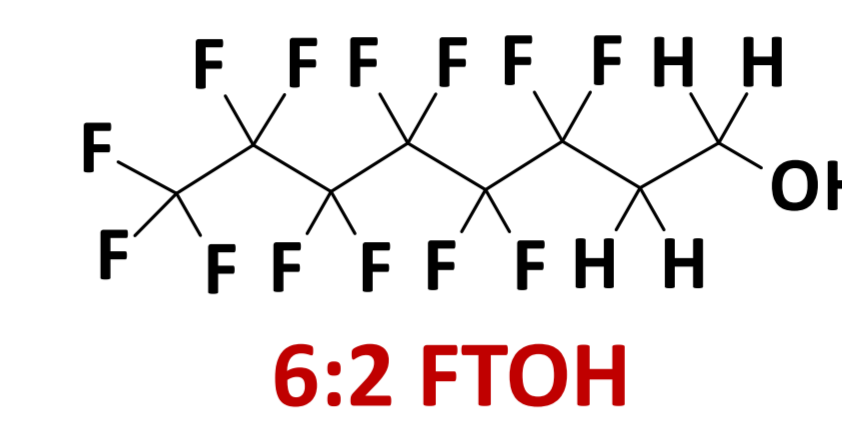
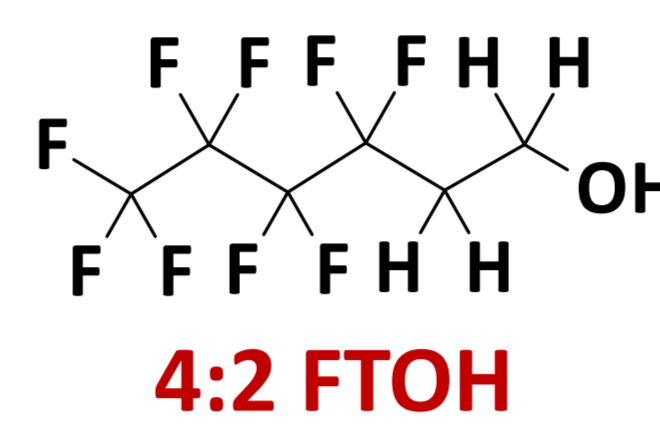
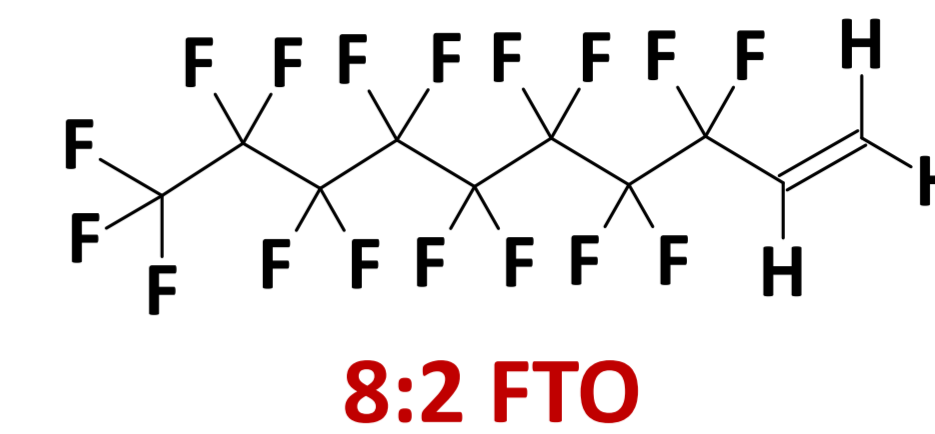
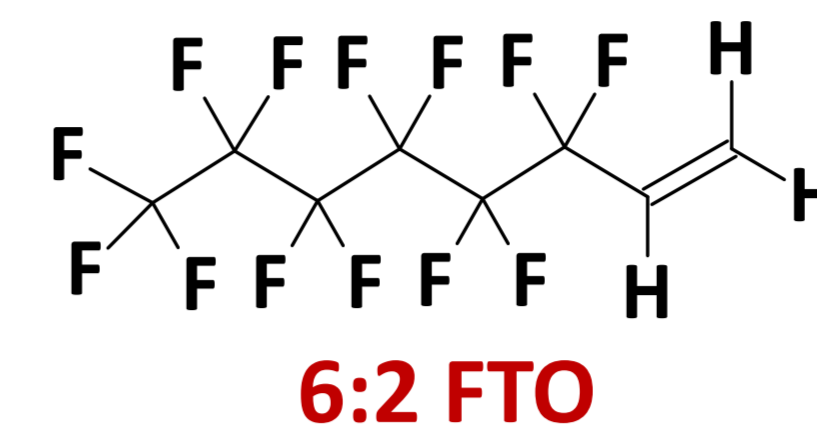
Espectròmetre de masses: DSO II (ThermoFisher Scientific)

Ionització: EI (70 eV), 100 µA, Temp. font: 200 °C

Mode d'adquisició: Monitorització selectiva d'ions (SIM)

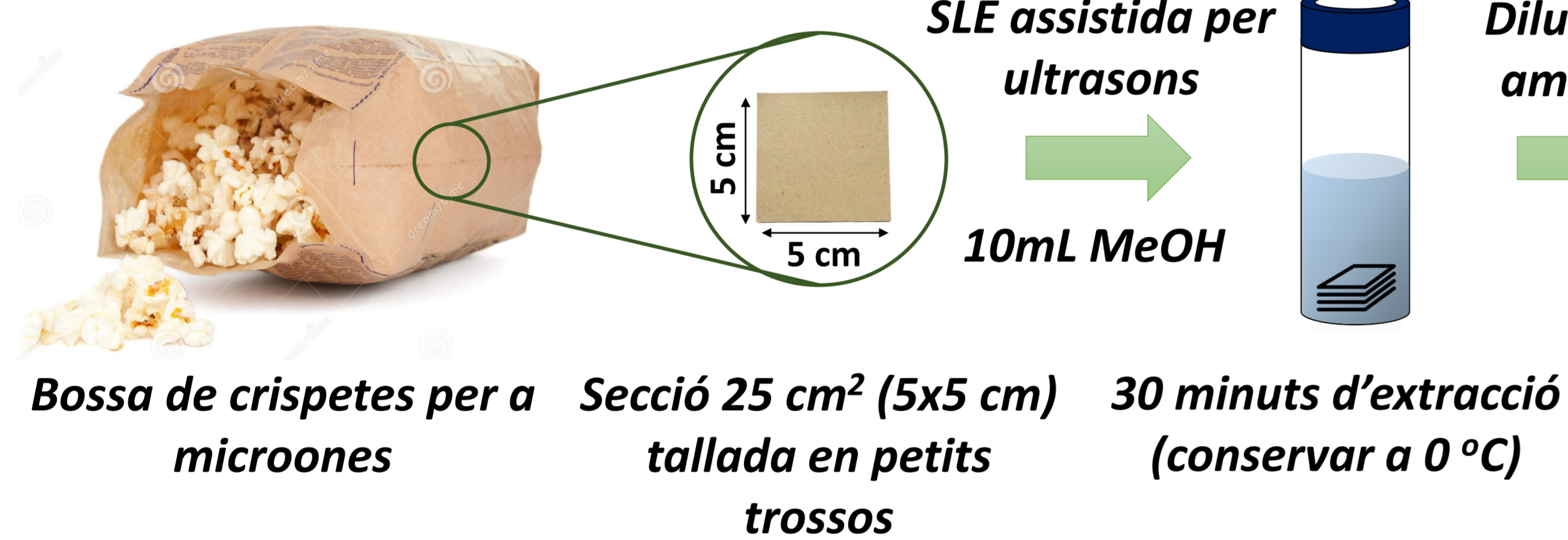


ANÀLITS

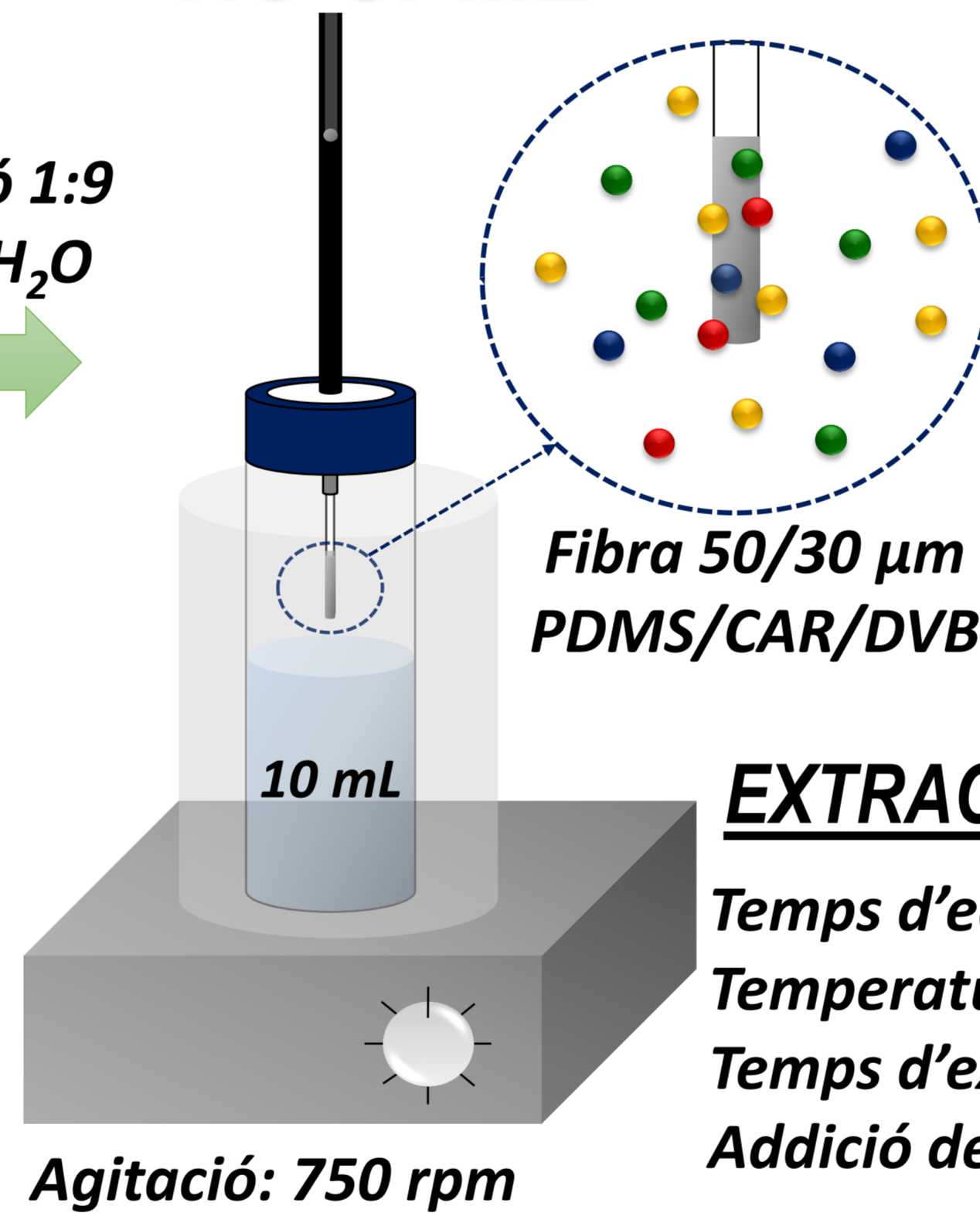


METODOLOGIA ANALÍTICA: HS-SPME GC-MS

Material d'empaquetatge alimentari



HS-SPME



Aigües

Aigua del Riu Llobregat

Aigua del sistema de distribució

Aigua de mar per a consum alimentari

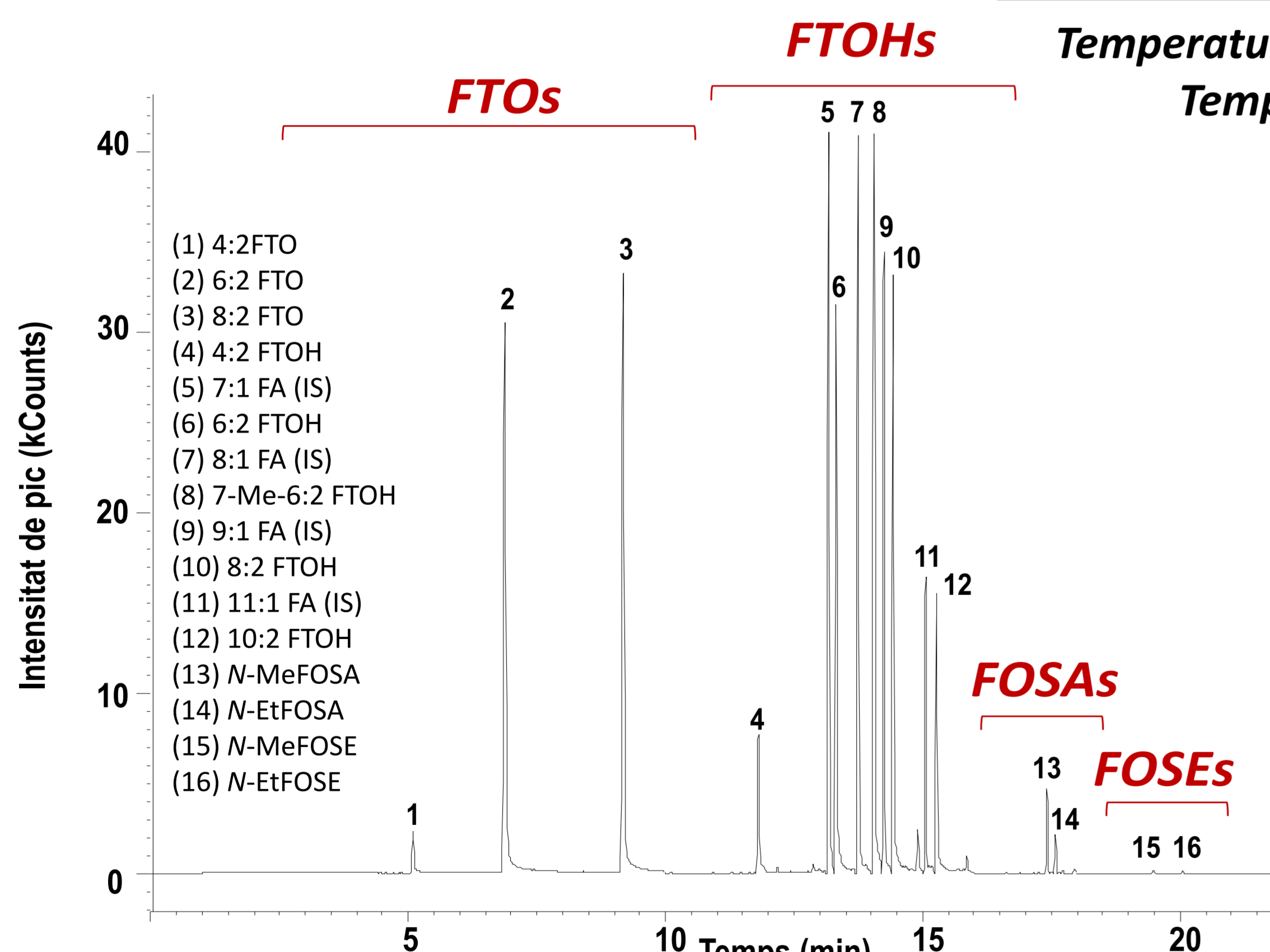
GC-MS

DESORCIÓ (GC-MS)

Temperatura: 250 °C

Temps : 3 min

Agitació: 750 rpm



S'ha detectat la presència de 6:2 FTOH en el material d'empaquetatge de dues mostres de crispetes per a microonones a concentracions entre 0,26 i 2,6 ng/cm².

PARÀMETRES DE QUALITAT

Compost	AIGÜES						MATERIAL D'EMPAQUETATGE DE CRISPETES					
	mLOD (ng/L)	mLOQ (ng/L)	RSD (%)		Error Rel. (%)		mLOD (ng/cm ²)	mLOQ (ng/cm ²)	RSD (%)		Error Rel. (%)	
			Nivell baix	Nivell alt	Nivell baix	Nivell alt			Nivell baix	Nivell alt	Nivell baix	Nivell alt
4:2 FTO	3,5	11	9	2	-9,0	-23,7	-	-	-	-	-	-
6:2 FTO	0,20	0,70	11	3	-11,3	-15,8	0,016	0,048	4	11	-11,5	-11,3
8:2 FTO	0,10	0,40	5	4	0,4	-8,3	0,004	0,012	5	13	4,3	-14,4
4:2 FTOH	0,70	2	6	2	0,6	-7,6	0,068	0,220	7	3	12,1	-3,8
6:2 FTOH	0,30	1	5	3	5,8	-0,1	0,020	0,072	6	4	-2,4	1,3
7-Me-6:2 FTOH	0,10	0,4	6	1	-5,9	8,2	0,052	0,168	7	5	-2,1	-3,7
8:2 FTOH	0,30	1	3	6	2,5	5,7	0,052	0,168	5	2	-4,2	-5,2
10:2 FTOH	0,30	1	3	3	5,6	8,0	0,100	0,332	5	9	14,9	10
N-MeFOSA	0,10	0,40	3	4	-2,0	-0,5	0,004	0,012	7	7	6,4	3,8
N-EtFOSA	0,30	1	5	4	4,1	9,8	0,020	0,040	1	2	3,7	-2,4
N-MeFOSE	0,20	0,80	3	3	-5,4	5,0	0,002	0,008	2	2	1,5	6
N-EtFOSE	0,20	0,60	5	4	-8,7	-3,0	0,002	0,008	2	3	5,1	-2

Aigües: nivell baix: 4:2 FTO: 375 ng/L ; 6:2 FTO, 8:2 FTO, FTOHs, FOSAs/FOSEs: 150 ng/L. Empaquetatge de crispetes: nivell baix: 4:2 FTO: 375 ng/L ; 6:2 FTO, 8:2 FTO, FTOHs, FOSAs/FOSEs: 150 ng/L. nivell alt: 4:2 FTO: 1250 ng/L ; 6:2 FTO, 8:2 FTO, FTOHs, FOSAs/FOSEs: 500 ng/L. nivell alt: 4:2 FTO: 1500 ng/L ; 6:2 FTO, 8:2 FTO, FTOHs, FOSAs/FOSEs: 600 ng/L

CONCLUSIONS

- El mètode HS-SPME GC-MS permet l'anàlisi ràpid i fiable de diferents famílies de PFCs semi-volàtils en mostres d'aigua i de material d'empaquetat de productes alimentaris.
- El mètode desenvolupat presenta baixos límits de detecció (0,10-3,5 ng/L en aigües i de 0,002-0,100 ng/cm² en material d'empaquetat de crispetes per a microonones), així com una bona precisió (RSD <13%) i exactitud (error relatiu <15%).

- S'ha pogut detectar i quantificar la presència d'alguns dels PFCs en els envasos de diverses mostres alimentàries a concentracions relativament baixes.
- Es recomana centrar els futurs estudis en determinar la possible migració d'aquests compostos cap al producte alimentari.

REFERÈNCIES

- [1] R.C. Buck, J. Franklin, U. Berger, et. al, Environ. Assess. Manag. 7 (2011) 513-541
 [2] Z. Wang, J.C. DeWitt, C.P. Higgins, I.T. Cousins. Environ. Sci. Technol., 51 (2017) 2508-2518