



PFAS y aguas residuales

Conocimientos actuales del sector europeo del agua y argumentos en favor de las medidas de control en origen



Las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés) son un grupo de contaminantes que han recibido una mayor atención recientemente, ya que pueden bioacumularse y resultar perjudiciales para los seres humanos y el medio ambiente. Diversos estudios han identificado las EDAR como una de las vías por las que las PFAS llegan al medio ambiente; la presencia de estas sustancias en las aguas residuales es uno de los puntos que suscitan una preocupación creciente en los planes de acción de varios Estados miembros de la UE, especialmente en relación con los recursos de agua potable.



Glosario de siglas y acrónimos para las PFAS

Nótese que la nomenclatura abreviada con la que se designan las sustancias químicas perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas mencionadas en la presente nota informativa se basa en la utilizada por la Comisión para la Cooperación Ambiental (CEC, por sus siglas en inglés) y el Consejo Interestatal de Tecnología y Regulación (ITRC, por sus siglas en inglés) y se apega a la comúnmente utilizada en la literatura científica.

- FOSA** perfluorooctano sulfonamida (por sus siglas en inglés)
- FTOH** alcoholes fluoroteloméricos (por sus siglas en inglés)
- FTS** sulfonatos fluoroteloméricos (por sus siglas en inglés)
- N:2 CI-PFAES** sulfonato de éter clorado polifluoroalquilado (por sus siglas en inglés)
- PFAA** ácidos perfluoroalquilados (*también ácidos perfluoroalquílicos) (por sus siglas en inglés)
- PFAS** sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (por sus siglas en inglés)
- PFBA** ácido perfluorobutanoico o perfluorobutanato (por sus siglas en inglés)
- PFBS** sulfonato de perfluorobutano o ácido sulfónico de perfluorobutano (por sus siglas en inglés)
- PFC** compuestos perfluorados (por sus siglas en inglés)
- PFCA** carboxilatos de perfluoroalquilo o ácidos carboxílicos perfluoroalquilados (*también ácidos carboxílicos perfluoroalquílicos) (por sus siglas en inglés)
- PFHpA** ácido perfluoroheptanoico o perfluoroheptanato (por sus siglas en inglés)
- PFHxA** ácido perfluorohexanoico o perfluorohexanato (por sus siglas en inglés)
- PFHxS** sulfonato de perfluorohexano o ácido perfluorohexano sulfónico (*también ácido sulfónico perfluorohexano) (por sus siglas en inglés)
- PFNA** ácido perfluorononanoico o perfluorononanato (por sus siglas en inglés)
- PFOA** ácido perfluorooctanoico o perfluoroheptanato (por sus siglas en inglés)
- PFOS** sulfonato de perfluorooctano o ácido perfluorooctano sulfónico (*también ácido sulfónico perfluorooctano) (por sus siglas en inglés)
- PFPrOPrA** ácido perfluoro-2-propoxipropanoico, conocido por el nombre comercial GenX (por sus siglas en inglés)
- PFSA** sulfonatos de perfluoroalquilo o ácidos sulfónicos perfluoroalquilados (por sus siglas en inglés)
- PTFE** politetrafluoroetileno (por sus siglas en inglés)



Resumen

Las PFAS son un grupo de contaminantes a los que se ha venido prestando especial atención debido a su potencial de bioacumulación, su persistencia en el medio ambiente, su posible toxicidad y, en el caso de muchas de ellas, su elevada solubilidad en el agua. Su presencia se ha encontrado en todos los compartimentos ambientales, incluidos la fauna y los seres humanos. Diversos estudios han identificado las EDAR como una de las vías por las que las PFAS llegan al medio. Las PFAS suscitan una preocupación creciente, en particular respecto de los recursos hídricos que se utilizan para la captación de agua potable.

Actualmente, las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR) no están equipadas para eliminar completamente las PFAS de las aguas residuales. Las PFAS muestran una elevada resistencia al tratamiento biológico, por lo que pueden acabar en los efluentes de las EDAR o en los lodos de depuración. Además, los ácidos perfluoroalquilados (PFAA, por sus siglas en inglés, como el PFOS y el PFOA), muy persistentes, parecen producirse durante los procesos de tratamiento biológico en las EDAR, tras la degradación de los compuestos polifluoroalquilados precursores.

La aplicabilidad de varias tecnologías (industriales) avanzadas (basadas en técnicas de separación física o de destrucción) se estudia actualmente en proyectos piloto llevados a cabo en laboratorio para la eliminación de las PFAS de las aguas residuales urbanas. Los resultados indican que la eliminación a gran escala de las PFAS en las EDAR urbanas no va a ser un proceso viable ni desde el punto de vista económico, ni en términos medioambientales.

La única forma de evitar que las PFAS lleguen al medio (acuático) a través de esta vía consiste en impedir que estas sustancias se reciban en las EDAR mediante medidas de control en origen. La prohibición de los usos no esenciales de estas sustancias podría ser un primer paso. No obstante, es necesario establecer un marco normativo coherente que incluya instrumentos claros que abarquen todas las sustancias persistentes, móviles y tóxicas (PMT) y muy persistentes y muy móviles (mPmM), para prevenir y limitar la emisión de estas sustancias al ciclo del agua.





Índice

1. Acerca de las PFAS	5
2. Terminología clave	7
3. Función de la depuración de aguas residuales en el ciclo de vida de las PFAS.....	9
3.1. Tratamiento biológico	10
3.2. Tecnologías avanzadas para la eliminación de PFAS de las aguas residuales	11
4. El futuro de la depuración de las aguas residuales urbanas	15
5. Casos prácticos	16
5.1. Países Bajos	16
5.2. Italia	17



1. Acerca de las PFAS

Las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés) son un gran grupo diverso de compuestos sintéticos fluorados. Debido a sus propiedades tensioactivas únicas y a su gran estabilidad química y térmica, estas sustancias se han utilizado extensamente en múltiples aplicaciones cotidianas, así como en la fabricación de bienes de consumo, como textiles, cosméticos y envases de alimentos. Las PFAS se aplican mayormente como componente de las espumas extintoras.

Según la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) (2018), hasta la fecha, se conocen unas 4730 PFAS. Las moléculas más estudiadas y utilizadas en los diferentes sectores industriales son el PFOA (ácido perfluorooctanoico, con número de registro CAS 335-67-1) y el PFOS (ácido perfluorooctano sulfónico, con número de registro CAS 1763-23-1).

En las últimas décadas, los PFAS han suscitado una atención cada vez mayor como grupo de contaminantes medioambientales de preocupación emergente, debido a la existencia de pruebas cada vez más claras que evidencian sus efectos adversos para la salud de los seres humanos y el medio ambiente. Las PFAS son contaminantes orgánicos muy persistentes en condiciones ambientales naturales, debido a la fuerza extrema de sus enlaces carbono-flúor (Vecitis et al., 2009). Presentan un alto potencial de bioacumulación, pueden resultar tóxicas y, a menudo, muestran una elevada solubilidad y movilidad en el agua.

Las PFAS se han encontrado en las aguas, los suelos y sedimentos, el aire, los lodos y los casquetes de hielo de todo el mundo, así como en la fauna y los seres humanos (Houdi et al., 2006; Valsecchi et al., 2013). También se han detectado PFAS en el agua potable como consecuencia de la contaminación de las aguas subterráneas o superficiales y debido a la falta de valores límite definidos respecto de la concentración de estas sustancias en los recursos hídricos. Según la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés) (2018)¹ *"Los alimentos contribuyeron en un 67-84% a la ingesta media total para el PFOA y en un 88-99% para el PFOS, mediante el uso de diversos factores de exposición como la tasa de exposición a través del polvo. Del mismo modo, la contribución relativa media del agua potable varió entre el 0,57% y el 0,68% para el PFOS y entre el 9,1% y el 11% para el PFOA"*.

En relación con la mayor parte de las PFAS, se conoce muy poco sobre su toxicidad real, por lo que resulta difícil valorar los riesgos que la exposición a estas sustancias puede suponer para los seres humanos y el medio ambiente. La Agencia europea de medio ambiente (EEA, por sus siglas en inglés) resumió los principales riesgos conocidos asociados a las PFAS en una nota informativa (2019). El PFOS se prohibió en 2006 en la UE y el resto del mundo, a raíz del Convenio de Estocolmo de las Naciones Unidas sobre los COP (contaminantes orgánicos persistentes) (2004). El PFOS forma parte del Reglamento de la UE sobre COP desde 2010 (versión refundida de 2019/2021). Este reglamento también incluye el PFOA y sus precursores (Reglamento 2020/748) desde 2020. Esto implica que la fabricación, la importación y el uso del PFOS, el PFOA y sus precursores ya no se permiten en la UE. Otras PFAS figuran en la Lista de sustancias candidatas extremadamente preocupantes (SEP), en

¹ EFSA Journal 2018; 16(12):5194, p. 42) (*Revista de la EFSA, 2018;16(12):5194, P. 42*)).



el marco del reglamento europeo relativo al registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y mezclas químicas, el Reglamento REACH. La inclusión en la lista de SEP es el primer paso del procedimiento de autorización (inclusión en el anexo XIV) o de restricción de su uso (en el anexo XVII). Lamentablemente, la aplicación de este enfoque respecto de las sustancias en lo tocante a PFAS específicas supone que las PFAS prohibidas o casi prohibidas se están sustituyendo por otras PFAS con características en gran medida similares, pero con una estructura química ligeramente distinta (a menudo con cadenas de C más cortas, lo que las hace más móviles). Entre los ejemplos de este hecho, destacan los agentes químicos conocidos por el nombre comercial GenX (ácido perfluoro-2-propoxipropanoico, o PFPrOPrA, por sus siglas en inglés) y el PFBS, ya que también se desconocen en gran medida las consecuencias para la salud y el medio ambiente derivadas de estas sustancias químicas, lo que despierta una preocupación similar. En 2019, los agentes químicos GenX se añadieron a la lista de SEP por primera vez, debido a sus propiedades persistentes, móviles y tóxicas.

El PFOS y sus derivados se designaron en el marco de la Directiva de normas de calidad ambiental (Directiva 2013/39/UE)² como sustancias peligrosas prioritarias con unos valores límite establecidos en las NCA de 0,00065 µg/l (NCA-MA) y 36 µg/l (NCA-CMA), respectivamente, en las aguas superficiales continentales y de 0,00013 µg/l (NCA-MA) en las aguas marinas. Los Estados miembros deben informar sobre el cumplimiento de las NCA relativas a las PFAS antes de 2021.

Como parte de la revisión de la lista de sustancias prioritarias, se está debatiendo la inclusión de NCA adicionales para las PFAS en las aguas superficiales.

Por primera vez, la nueva Directiva europea sobre el agua potable (2020/2184) ha presentado valores límite para las 20 PFAS más importantes en el agua potable, tal y como se indica a continuación: 0,1µg/l para la suma de PFAS (suma de todas las PFAS enumeradas en el Anexo III de la DAP) o 0,5µg/l para el valor de "PFAS Total" (totalidad de las PFAS). Las PFAS se han incluido en la lista de vigilancia voluntaria de las aguas subterráneas y se ha propuesto su incorporación en la actualización de la Directiva sobre aguas subterráneas.

Los Estados miembros instaron a la Comisión para que elaborase un plan de acción relativo a las PFAS en el marco del Pacto verde europeo, con el objetivo de acabar con todos los usos no esenciales de las PFAS (junio de 2019). La estrategia de sostenibilidad para las sustancias químicas³ resultante aborda los riesgos que plantean las sustancias químicas muy persistentes en el marco del Pacto verde europeo y respalda su objetivo de contaminación cero para lograr un medio ambiente libre de sustancias tóxicas.

En septiembre de 2020, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés) publicó un nuevo límite de seguridad alimentaria para las principales PFAS

² Directiva 2013/39/UE, por la que se modifican la Directiva 2000/60/CE (que establece un marco comunitario de actuación en el ámbito de la política de aguas) y la Directiva 2008/105/CE (relativa a las normas de calidad ambiental (NCA) en el ámbito de la política de aguas) en cuanto a las sustancias prioritarias en el ámbito de la política de aguas.

³ https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar:f815479a-0f01-11eb-bc07-01aa75ed71a1.0019.02/DOC_1&format=PDF



que se acumulan en el organismo (total del PFOA, del PFOS, del PFNA y del PFHxS)⁴. El límite (una ingesta semanal tolerable (TWI, por sus siglas en inglés) para el grupo de las PFAS de 0,0044µg por kilogramo de peso corporal) forma parte de un dictamen científico sobre los riesgos para la salud de los seres humanos derivados de la presencia de PFAS en los alimentos. La aplicación de este valor límite en las evaluaciones de riesgos medioambientales puede repercutir en los límites definidos para las PFAS en las aguas superficiales, el agua potable y/o los suelos.

El documento de posición de EurEau sobre "PFAS en el ciclo urbano del agua"⁵ señala la grave amenaza que las PFAS representan para el medio ambiente y la salud de los seres humanos, así como la necesidad de aplicar los principios de "control en origen" y de "quien contamina paga" como medio preferente para reducir sus emisiones de forma drástica. La "Nota informativa sobre PFAS y agua potable"⁶, que recoge casos prácticos aportados por los miembros, muestra que, tras la refundición de la Directiva sobre el agua potable, los consumidores de agua se verán obligados a cubrir los tratamientos adicionales necesarios, a menos que los principios mencionados anteriormente se apliquen plenamente.

Esta "Nota informativa sobre PFAS y aguas residuales" presenta a grandes rasgos la situación relativa a las PFAS a la que deben hacer frente los operadores de aguas residuales. En este momento, las PFAS en las aguas residuales no están reguladas directamente; sin embargo, estas sustancias ya son un motivo de preocupación creciente en algunos Estados miembros.

En los anexos de esta nota informativa se incluye un resumen de diversa información adicional sobre el uso de las PFAS y métodos analíticos.

2. Terminología clave

Las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (denominadas según el acrónimo PFAS, por sus siglas en inglés) son un grupo de compuestos alifáticos que contienen una cadena carbonada (C) y un grupo polar, en los que los átomos de hidrógeno (H) en su totalidad (sustancias perfluoroalquiladas) o en parte (sustancias polifluoroalquiladas) son sustituidos por átomos de flúor (F) (excepto los de los grupos funcionales). Así, la cadena carbonada (C) de estas sustancias contiene al menos un grupo perfluoroalquilo C_nF_{2n+1} .

Mediante el uso del término **sustancias perfluoroalquiladas** se hace referencia, principalmente, a los ácidos perfluoroalquilados (PFAA, por sus siglas en inglés). En función de la longitud de la cadena de carbonos fluorados, se pueden distinguir dos tipos de PFAS, de cadena corta y de cadena larga. "De cadena larga" hace referencia a:

- ~ los ácidos carboxílicos perfluoroalquilados (PFCA, por sus siglas en inglés) con una longitud de cadena igual o superior a **ocho átomos de C** (según la información presentada por Buck et al., generalmente aceptada), incluido el ácido

⁴ PFAS in food: EFSA assesses risks and sets tolerable intake | (europa.eu) (PFAS en los alimentos: la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés) evalúa los riesgos asociados a estas sustancias y determina la ingesta tolerable | (europa.eu)).

⁵ EurEau Position paper on PFAS in the urban water cycle (Documento de posición de EurEau sobre PFAS en el ciclo urbano del agua).

⁶ EurEau Briefing note on PFAS and drinking water (Nota informativa sobre PFAS y agua potable).



- perfluorooctanoico (PFOA, por sus siglas en inglés);
- ~ los ácidos sulfónicos perfluoroalquilados (PFSA, por sus siglas en inglés) con una longitud de cadena igual o superior a **seis átomos de C**, incluidos el ácido perfluorohexano sulfónico (PFHxS, por sus siglas en inglés) y el ácido perfluorooctano sulfónico (PFOS, por sus siglas en inglés); y,
- ~ los precursores de estos PFAA, que pueden producirse o estar presentes en los productos (muchas sustancias polifluoroalquílicas) y pueden degradarse a PFAA en los seres humanos o en el medio ambiente.

Los PFAA representan las PFAS no degradables o, como se las denomina a menudo, "terminales". Las PFAS de cadena larga se acumulan en los seres humanos, los animales y los sedimentos/suelos, mientras que las PFAS de cadena corta se acumulan en el medio ambiente, debido a su elevada persistencia y a su gran movilidad en el agua y el aire (Agencia de protección ambiental de Alemania, 2017).

Las sustancias polifluoroalquiladas contienen al menos un grupo perfluoroalquilo $C_nF_{2n+1}^-$. Así, si bien el concepto general de "polifluoración" abarca compuestos que contienen múltiples átomos de F "dispersos" y también "agrupados", consideramos que sólo las sustancias polifluoradas con al menos un grupo perfluoroalquilo $C_nF_{2n+1}^-$ pertenecen a la familia de las PFAS. La parte no fluorada puede transformarse en sustancias perfluoroalquiladas, mediante degradación química o biológica.

Muchos autores han utilizado el acrónimo "PFC" (perfluorocarbonos) en el pasado; si bien lo han definido de múltiples maneras diferentes. Como resultado, el significado de este acrónimo PFC no queda claro ya que no está bien definido en la literatura científica. Sin embargo, tanto los PFC como las PFAS pertenecen a la familia general de los compuestos químicos fluorados y, por tanto, tienen un vínculo demasiado cercano como para compartir un acrónimo común. La comunidad científica ha adoptado el uso del término PFAS como acrónimo de "sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas" y del término PFC exclusivamente en relación con los "perfluorocarbonos", hidrocarburos en los que todos los átomos de H se sustituyen por átomos de F, de modo que sólo contienen C y F, sin grupos funcionales. (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OECD), 2013; Buck et al., 2011).

Las PFAS constituyen un motivo de preocupación creciente debido a su persistencia en el medio ambiente natural y a su tendencia a acumularse en los recursos hídricos. Las PFAS se incluyen con frecuencia en la formulación de una amplia gama de productos industriales y de consumo, dada su capacidad de repeler el agua y las grasas (Lau et al., 2007).

Las sustancias polifluoroalquiladas se producen desde hace más de 50 años y, debido a sus propiedades repelentes únicas, tanto del agua como de las grasas, su uso está extendido en todo el mundo. Estos compuestos han aflorado como una nueva clase de contaminantes medioambientalmente persistentes, que se han utilizado de forma extensa en diversas aplicaciones, como tensioactivos y protectores de superficies en alfombras, cueros, papel, embalajes de alimentos, tejidos, tapicerías, espumas extintoras, abrillantadores para suelos y champús (Kissa 2001). El sulfonato de perfluorooctano (PFOS, por sus siglas en inglés; $C_8F_{17}SO_3^-$) y el perfluorooctanoato (PFOA, por sus siglas en inglés; $C_7F_{15}COO^-$) (los productos



finales de la descomposición terminal de las sustancias polifluoroalquiladas) se han detectado en una amplia gama de matrices ambientales, incluida la biota (Giesy et al. 2001), el agua (Taniyasu et al. 2003), y los sedimentos y los lodos (Higgins et al. 2006; Sinclair y Kannan 2006). En las aguas residuales, se ha detectado la presencia generalizada del PFOS y el PFOA en los efluentes de las estaciones de depuración de aguas residuales (EDAR) (Sinclair y Kannan 2006; Schultz et al. 2006). Estas sustancias presentan una biodegradabilidad medioambiental extremadamente baja (es decir, son persistentes, P) y muchas de ellas se acumulan en los organismos vivos (por tanto, bioacumulables, B), además de ser tóxicas (T). Actualmente, no se dispone de los conocimientos generales acerca de las sustancias altamente fluoradas que permitirían evitar que los problemas sanitarios y medioambientales preexistentes se acumulen y persistan durante un largo período de tiempo; este es el motivo por el que es importante estudiar y determinar la incidencia y el uso de estas sustancias.

3. Función de la depuración de aguas residuales en el ciclo de vida de las PFAS

Las PFAS alcanzan el medio ambiente a través de múltiples vías. Las emisiones directas de PFAS producidas durante los procesos de fabricación e industriales, así como el posterior uso y eliminación de productos de consumo que contienen PFAS (como aditivos o impurezas), contribuyen de forma sustancial al modo en que estas sustancias llegan a las aguas residuales. Estas también pueden entrar en el ciclo a través de la deposición atmosférica y la posterior escorrentía urbana. Un estudio sueco reveló que las principales emisiones (de 13 PFAA y perfluorooctano sulfonamida (FOSA, por sus siglas en inglés)) vertidas al ciclo del agua indicaban que las PFAS en las aguas residuales afluentes a la EDAR de Bromma también podían proceder de la recirculación indirecta (a través del agua del grifo) de PFAS que ya llevan presentes en el medio ambiente varios años o incluso décadas; hasta el 86% de la carga total de PFAA para el PFBS (Filipovic y Berger, 2015). Esta cifra era menos significativa para los PFAA de cadena más larga, con más de ocho carbonos fluorados, y para el FOSA. Este hecho podría deberse a que estos compuestos son menos solubles en agua y presentan unos valores de K_d (constante de disociación) más elevados, por lo que son menos propensos a la recirculación medioambiental durante la fase acuosa. La dificultad y sofisticación de la división entre las "nuevas" emisiones directas y la recirculación de las PFAS "preexistentes" ya presentes en el medio ambiente no hacen sino poner de manifiesto lo complejo de este problema y la necesidad urgente de adoptar medidas estrictas de control en origen.

Diversos estudios han señalado a las EDAR como una de las principales vías de acceso de las PFAS al medio acuático, pero los datos sobre la concentración de estas sustancias en los afluentes, efluentes y lodos de las EDAR urbanas son limitados (Huset et al. 2008; Ahrens et al. 2009; Möller et al. 2010; Sun et al. 2011; Filipovic y Berger, 2015; Lam et al. 2016, Sahlin, 2017). Un estudio a escala europea de 90 efluentes derivados de EDAR, en 27 países, detectó la presencia de PFOA, de PFHpA y de PFOS en el 90% de las aguas (Loos et al. 2012). El vertido de aguas residuales es una de las principales vías de entrada del PFOS en las aguas superficiales, ya que las aguas residuales son uno de los principales



contribuyentes a los caudales de los ríos. También existe la posibilidad de que los suelo y los recursos hídricos se contaminen debido a la aplicación de lodos de depuración contaminados (residuos sólidos procedentes del proceso de depuración de las aguas residuales) en los suelos agrícolas. Un estudio realizado en Bayreuth (Alemania) reveló que la totalidad del PFOA se vertía en el río, mientras que aproximadamente la mitad del PFOS quedaba retenido en los lodos de depuración (Becker et al 2010). Sin embargo, se demostró que la contribución de las EDAR al transporte de PFOS hasta el Mar Báltico era insignificante (Filipovic et al., 2013). En cambio, los lixiviados de vertedero tratados resultaron ser una fuente significativa a través de los que las PFAS alcanzaban las aguas superficiales.

3.1. Tratamiento biológico

Los estudios mencionados anteriormente señalan que la eliminación de las PFAS en las EDAR urbanas actuales es solo parcial. Las EDAR urbanas convencionales (además de muchas industriales) son en su mayor parte plantas de "lodos activados". Los procesos de eliminación de los contaminantes se basan en la actividad de organismos microbiológicos, de hecho, se producen de forma similar a los procesos naturales de autopurificación. Las PFAS son muy resistentes a la degradación biológica (se las define como compuestos "recalcitrantes") y, por tanto, los lodos activados no consiguen degradarlas fácilmente, sino que estas pasan a los efluentes y, en parte, también a los lodos.

Los estudios realizados muestran que durante los procesos convencionales de depuración de las aguas residuales, los compuestos polifluoroalquilados, que actúan como precursores, pueden degradarse en compuestos perfluoroalquilados más cortos (PFAA) (Hamid 2016); sin embargo, estos PFAA no son degradables y no se eliminan de forma eficaz durante los procesos de depuración de aguas residuales y tratamiento de lodos (Schultz et al., 2006; Guo et al., 2010; Arvaniti et al., 2012; Stasinakis et al., 2013; Ahrens et al. 2011; Sun et al. 2011). En algunos casos, las concentraciones de ciertas PFAS individuales en las aguas residuales depuradas son mayores que las presentes en las aguas residuales sin tratar (Loganathan et al., 2007; J. Yu et al., 2009; Arvaniti et al., 2012; Stasinakis et al., 2013), lo que confirma que la formación de estas sustancias se produce a través de la biodegradación de compuestos precursores. Hasta la fecha, muy pocos estudios se han centrado en analizar la posible transformación de estos compuestos precursores (por ejemplo, 8:2 FTOH, 6:2 FTOH, 6:2 FTS) en PFAS mediante lodos activados (Wang et al., 2005, 2011; Zhao et al., 2013).

Un estudio (Guerra et al.2014) en el que se examinó el destino de 21 ácidos perfluoroalquilados en 20 EDAR canadienses reveló que los efectos de diversos procesos de tratamiento sobre la formación de PFAS diferían desde el punto de vista estadístico. La clasificación obtenida, ordenada de mayor a menor formación resultante de PFAS, se presenta a continuación: procesos de tratamiento biológico avanzado con eliminación de nutrientes (media: 160%) > lagunas facultativas/aireadas (150%) > procesos de tratamiento biológico secundario (55%) > procesos de tratamiento primario con adición de reactivos químicos (-1%) (Guerra et al. 2014). Se registró una mayor formación de PFAA (PFBA, PFHpA, PFNA y PFHxA, con tiempos de retención hidráulica (TRH) más elevados y temperaturas estivales superiores, posiblemente debido a un aumento de las actividades



microbianas asociadas (Guerra et al. 2014).

Mediante balances de masas y valores de coeficientes de distribución calculados (K_d), un estudio pronosticó el destino de diversas PFAS en una EDAR típica (Arvaniti et al., 2014). Sin tener en cuenta la posible formación de PFAS durante el proceso de depuración, Arvaniti et al. (2014) estimaron que, según lo previsto, los PFCA con menos de diez átomos de carbono se detectan principalmente en las aguas residuales depuradas, mientras que el valor crítico de K_d para alcanzar una índice de eliminación de PFAS elevado (>60%) mediante el uso de lodos primarios y secundarios es de 2500 L kg⁻¹. Además, calcularon que cabe esperar que una cantidad pequeña pero no despreciable de la carga inicial ($\leq 3\%$) de las PFAS menos hidrofóbicas (por ejemplo, el PFOA) acabe en los lixiviados derivados de los procesos de tratamiento de los lodos y llegue a la entrada de las EDAR.

La reutilización de los lodos tratados (biosólidos) en los suelos se considera una fuente de contaminación por PFAS a través de la que estas sustancias llegan a los suelos (Ghisi et al., 2019) y a las aguas superficiales y subterráneas (Zareitalabad et al. 2013), así como a la cadena alimentaria (Lee et al. 2014). La sorción en los lodos a través de la subdivisión hidrofóbica podría ser un mecanismo importante que controlase la eliminación de PFAS durante los procesos de depuración convencional de las aguas residuales (Sinclair y Kannan, 2006). Los datos aportados por la bibliografía científica ilustran que los PFCA y PFOS de cadenas más largas presentan una mayor capacidad de sorción que los compuestos de cadena corta (Arvaniti et al., 2012, 2014; Zhang et al., 2013, Filipovic y Berger, 2015). En algunos estudios (Zhou et al., 2010; Zhang et al., 2013; Arvaniti et al., 2014), se ha examinado cómo influyen diferentes parámetros, como el pH, la temperatura, la resistencia iónica y los tipos de cationes, en la sorción de las PFAS. Según los resultados publicados, todo apunta a que la sorción de las PFAS disminuye a medida que aumentan los valores del pH (Zhou et al., 2010; Zhang et al., 2013; Arvaniti et al., 2014) y la temperatura (Zhou et al., 2010).

3.2. Tecnologías avanzadas para la eliminación de PFAS de las aguas residuales

En la actualidad, aparte de las medidas de control en origen, no existe ninguna alternativa viable desde el punto de vista económico o medioambiental para evitar la entrada de las PFAS en las EDAR.

Varias de las tecnologías de potabilización disponibles (Ross I. et al., 2018), que ya aplican los proveedores de agua potable, se encuentran en fase de investigación en laboratorio o fase piloto respecto de las aguas residuales, en especial en relación con las aguas residuales industriales y demás tipos específicos de aguas (residuales). Solo unas pocas de estas tecnologías se encuentran en diferentes fases de aplicación práctica (Nijhuis, comunicación personal). Es posible que su aplicación resulte necesaria en situaciones excepcionales y extremas para la depuración de las aguas residuales. La selección de soluciones de tratamiento que se adecuen a las aplicaciones de las aguas residuales urbanas se hace aún más complicada debido a que la composición de estas aguas es más compleja y sus flujos mayores en comparación, por ejemplo, con los del agua potable. A continuación se describen algunas tecnologías actualmente en estudio.



Tecnologías de tratamiento de PFAS para el agua

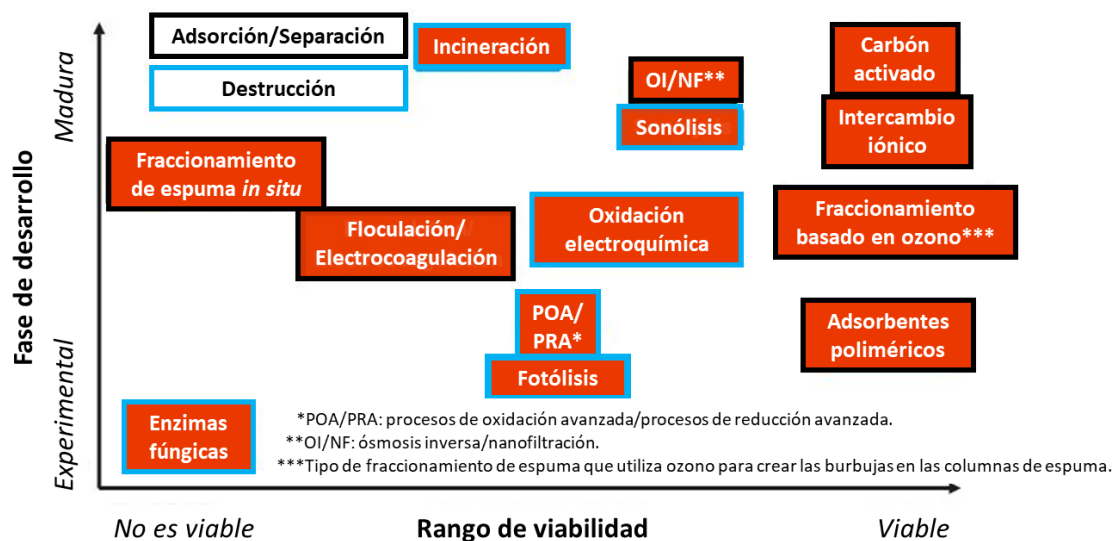


Ilustración 1: Theoretical PFAS treatment technologies for waste water (Ross I. et al., 2018) (Tecnologías hipotéticas de tratamiento de PFAS para las aguas residuales (Ross I. et al., 2018)).

3.2.1. Tecnologías de adsorción/separación física

Las tecnologías de separación física incluyen la adsorción mediante carbón activado en polvo (CAP) o granular (CAG) o resinas de intercambio iónico (RII), así como la separación con filtración por membrana a alta presión, como la nanofiltración (NF) o la ósmosis inversa (OI). Los resultados de eliminación obtenidos con cada una de estas tecnologías dependen en gran medida de la concentración de PFAS en los afluentes, así como de las condiciones operativas específicas.

Adsorción

Se ha demostrado que las PFAS, principalmente en las aguas residuales industriales, reaccionan con el carbón activado en polvo (CAP) o el carbón activado granular (CAG), lo que da lugar a la eliminación de parte de estas PFAS. El tiempo de permanencia y la concentración de otros iones orgánicos también influyen en la eficacia de los procesos de eliminación (se han registrado resultados superiores al 70%). Actualmente, el CAG es la mejor técnica para la eliminación de las PFAS de cadena más larga, como el PFOA; aun así, esta tecnología no resulta tan efectiva para las PFAS de cadena corta. Sin embargo, el riesgo de que el CAG se agote rápidamente es una posibilidad, ya que estas sustancias no se degradan biológicamente tras la adsorción. La adsorción requiere la reactivación de los adsorbentes, además de procesos de tratamiento posterior adicionales.

El intercambio de iones (II) es una opción de cara al futuro, en particular para las PFAS de cadena corta. Los adsorbentes (resinas) son más caros, pero la mejora resultante de las condiciones operativas puede incrementar la rentabilidad del proceso a largo plazo. El tiempo de permanencia y la concentración de iones inorgánicos también influyen en la eficacia de los procesos de eliminación.

El uso de carbones activos (derivados del coque), con un tamaño de poro mayor que el



CAG, se está estudiando en reactores de lecho aireado fijo para eliminar las PFAS además de otros microcontaminantes gracias a una combinación de adsorción y degradación/regeneración biológica. Las primeras aplicaciones son alentadoras.

Se ha demostrado que la coagulación resulta eficaz a la hora de eliminar las PFAS de las aguas subterráneas. La combinación de electrocoagulación y carbón activado para conseguir una limpieza aún más exhaustiva ha dado buenos resultados.

Técnicas de separación

Tanto la nanofiltración (NF) como la ósmosis inversa (RO), dos técnicas de filtración por membrana a alta presión, constituyen un método eficaz para la eliminación de las PFAS (hasta >70%, dependiendo de la presión transmembrana y de la colmatación de la membrana debido a la acumulación de compuestos inorgánicos), mientras que el efecto de la ultrafiltración (UF) no es suficiente (0-20%).

El fraccionamiento de espumas con ozono es una posible alternativa.

En estudios aislados se ha observado una eliminación superior al 70% mediante técnicas de separación física. El inconveniente de estas tecnologías de separación física es, además de su elevado coste, que estas técnicas no destruyen las PFAS, sino que sólo las separan de las aguas contaminadas, por lo que acaban en flujos de residuos contaminados por PFAS (adsorbentes o salmueras concentradas). La disposición o eliminación de estos flujos puede plantear riesgos y problemas de contaminación secundaria.

Es posible obtener estimaciones muy generales de los costes mínimos asociados a estas técnicas a partir de instalaciones piloto o a escala real destinadas a la eliminación de otros microcontaminantes (como los productos farmacéuticos) de las aguas residuales⁷. En el caso del CAG, estos costes ya ascienden a 0,3 EUR/m³ y las estimaciones para el uso de tecnologías de membrana pueden alcanzar cifras hasta cuatro veces superiores.

3.2.2. Tecnologías destructivas

Existen también tecnologías destructivas para lograr la degradación permanente de las PFAS; estas se basan en la incineración de alta energía o en procesos de oxidación avanzada, como la oxidación electroquímica, el tratamiento térmico por microondas, la degradación fotolítica, la pirólisis y la degradación sonoquímica. Estas vías de degradación extrema de las PFAS suponen un coste muy elevado, en especial si el volumen y el caudal de las aguas residuales que contienen estas PFAS son grandes.

Oxidación - Reducción

El ozono y los procesos de oxidación avanzada (POA) no parecen estar indicados para la descomposición completa de las PFAS. Las PFAS no reaccionan con el ozono debido a sus grupos fluorados y electronegativos. Por lo que solo se produce una transformación parcial.

La reducción química parece una técnica prometedora, pero hasta la fecha sólo se ha estudiado en laboratorio.

⁷ EurEau Briefing Note on Treating Micropollutants at the WWTP (Nota informativa de EurEau sobre el tratamiento de los microcontaminantes en las EDAR).



Incineración

Actualmente, la única solución posible para la degradación permanente de las PFAS es la destrucción mediante incineración a 1200°C, un proceso que no resulta viable en todas las instalaciones. Se están estudiando otras soluciones de oxidación avanzada, como la oxidación electroquímica, el tratamiento térmico con microondas, la degradación fotolítica, la pirólisis y la degradación sonoquímica. Estas vías de degradación extrema de las PFAS suponen un coste muy elevado, en especial si el volumen y el caudal de las aguas residuales que contienen estas PFAS son grandes.

La Tabla 1, a continuación, presenta una estimación de los costes asociados a estas tecnologías destructivas, con base en experimentos de laboratorio o piloto. Las ilustraciones 2 y 3 muestran la demanda energética y los costes específicos para la degradación del PFOA y el PFOS, respectivamente (Nzeribe et al., 2019).

Tabla 1: Resumen de la estimación de costes de los procesos fisicoquímicos de degradación de PFAS

Tabla 8. Resumen de la estimación de costes de los procesos físico-químicos para la degradación de las PFAS.

Proceso	PFAS	C _{inicial} (mg/L)	k (min ⁻¹)	t ₉₀ (min)	EE/O (kWh/ m ³)	Coste de la energía (\$)	Req. de productos químicos (Kg/m ³)	Coste de productos químicos (\$/m ³)	Coste total (\$)	Referencias		
Persulfato activado	Persulfato activado por microondas y hierro	PFOA	100	0.0147	157	9595	864	0.10	0.09	864	Lee et al. (2010)	
	Persulfato inducido por microondas-hidrotermal		105.17	0.0112	206	8178	736	0.60	0.9	737	Lee et al. (2009)	
Oxidación electroquímica	Persulfato activado por microondas Ti/RuO ₂ /acero inoxidable	PFOA	105.17	0.0137	168	4653	419	0.60	0.9	420	Lee et al. (2012)	
	BDD* nanocristalino	PFOA	0.01	0.0062	371.4	860	77	0	0	77	Schaefer et al. (2015)	
		PFOS	0.02	0.0057	404.0	935	84	0	0	84		
		PFOS	10	0.0062	373	500	45	0	0	45	Schaefer et al. (2017)	
Ultrasonido	Ti/SnO ₂ -Sb	PFOA	100	0.0270	27.7	132	12	0	0	12	Lin et al. (2012)	
		PFOS	10.00	0.0320	72	4852	437	0	0	437	Moriwaki et al. (2005)	
	Ultrasonido y Sulfato	PFOA	49.69	0.0313	74	568	51	16.62	0.83	52	Lin et al. (2015)	
		PFOS	70.39	0.0222	104	475	43	10.35	26	69	Lee et al. (2016)	
Fotoquímico	Ultrasonido y Peryodato	PFOA	0.10	0.0410	56	179	16	0	0	16	Vecitis et al. (2008)	
		PFOS	0.10	0.0270	85	273	25	0	0	25		
	UV-Fe ³⁺	UV-Fe ³⁺	PFOS	24	0.0067	344	377	34	0.03	0.0004	34	Wang et al. (2008)
		UV-Pb-TiO ₂	PFOA	50	0.0012	1985.0	4411	397	0.5	2	399	Chen et al. (2016)
		UV/Cu-TiO ₂	PFOA	50	0.0031	742.8	4735	426	0.5	2	428	Chen et al. (2015)
		UV/Fe-TiO ₂	PFOA	50	0.0015	1535	20120	1811	0.5	2	1813	
PRA***	UV-Pt-TiO ₂	PFOA	60	0.0121	190	1188	107	0.5	100	207	Li et al. (2016)	
		PFOS	60	0.0073	316	4441	400	0.5	50	450		
	UV-Fe ³⁺	UV-Fe ³⁺	PFOS	10	0.0012	1985	576	52	0.03	0.07	52	Jin et al. (2014)
		UV-KI	PFOA	10.35	0.0295	78.1	24	2	0.04	0.8	3	Qu et al. (2014)
Plasma	Alta eficiencia	PFOA	10.35	0.0073	315	87	8	0.05	1	9	Qu et al. (2010)	
		PFOS	8.28	0.0740	31	28	3	0	0	3	Stratton et al. (2017)	
	Gran velocidad	PFOA	8.28	0.0120	192	75	7	0	0	7		
		Plasma de corriente continua (DC) en las burbujas de oxígeno	PFOA	41.40	0.0300	77	1073	97	0	0	97	Hayashi et al. (2015)
		PFOA	64.60	0.0318	72	15	1.36	0	0	1.36	Takeuchi et al. (2014)	

*Diamante dopado con boro (BDD, por sus siglas en inglés).

**Reactor de lecho fluidizado burbujeante en flujo laminar (LBJ, por sus siglas en inglés).

***Procesos de reducción avanzada (ARP, por sus siglas en inglés).

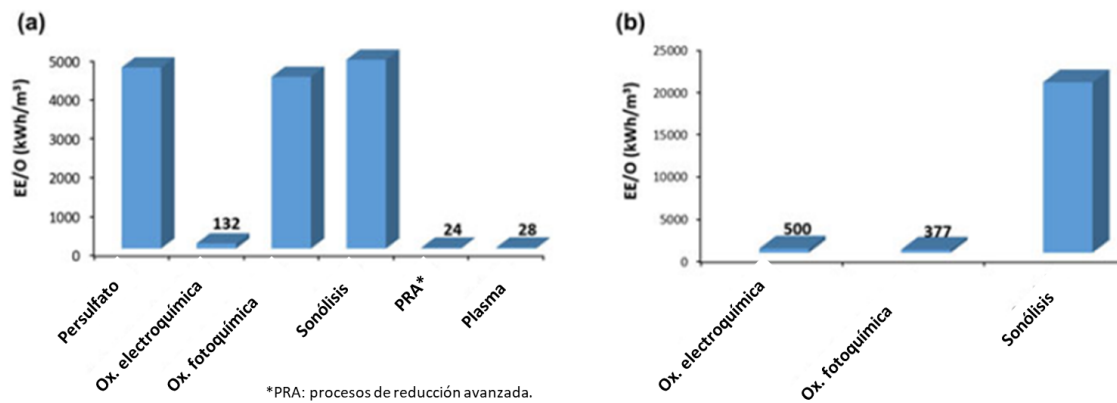


Ilustración 2: Energy demand of physico-chemical treatment processes for (a) PFOA and (b) PFOS degradation (Nzeribe et al., 2019) (Demanda de energía de los procesos de tratamiento fisicoquímico para la degradación del (a) PFOA y el (b) PFOS (Nzeribe et al., 2019))

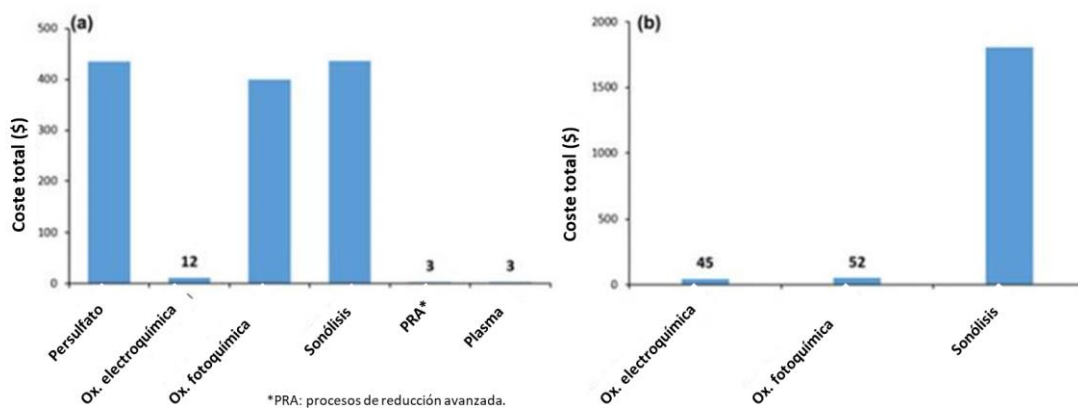


Ilustración 3: Cost of physico-chemical treatment for (a) PFOA and (b) PFOS degradation (Nzeribe et al., 2019) (Coste del tratamiento físico-químico para la degradación del (a) PFOA y el (b) PFOS (Nzeribe et al., 2019)).

4. El futuro de la depuración de las aguas residuales urbanas

La aplicación de tecnologías (industriales) disponibles para la eliminación de las PFAS en las EDAR urbanas no debe considerarse como una opción válida para aplacar el problema global que suponen estas sustancias.

Las tecnologías para la eliminación/destrucción de las PFAS en las EDAR no están equipadas para esta tarea. Los pocos estudios de laboratorio/piloto disponibles indican que las etapas



adicionales de tratamiento supondrían una inversión y unos costes operativos muy elevados. Por lo tanto, no es realista pretender que la carga y responsabilidad de evitar que las PFAS se liberen al medio ambiente recaiga sobre los operadores de aguas residuales. Ya que, de lo contrario, la asequibilidad de los servicios de agua se vería gravemente afectada.

Además, la aplicación de estas tecnologías supondría un aumento importante de la huella medioambiental de las EDAR (en cuanto a su uso energético, de recursos, emisiones de GEI, residuos tóxicos, etc.).

Abordar el problema de las PFAS debe englobarse en un marco normativo más amplio y coherente, con instrumentos claros, que abarque todas las sustancias persistentes, móviles y tóxicas (PMT) y muy persistentes y muy móviles (mPmM), incluidas las PFAS.

A corto plazo, es necesario adoptar medidas estrictas de control en origen en relación con las emisiones de PFAS procedentes de la vía de las aguas residuales, tales como:

- ~ La restricción del uso de las PFAS en virtud del Reglamento REACH (con la prohibición de todos los usos que no sean esenciales);
- ~ La adopción de normas muy estrictas referentes a los vertidos industriales y/o la desconexión de los vertidos industriales de los sistemas de alcantarillado urbano.

Las PFAS son un grupo de presuntas sustancias PMT/mPmM. Por lo tanto, las acciones relativas a esta cuestión deberían englobarse en una solución más general enmarcada dentro de la legislación europea sobre sustancias químicas. Este hecho proporcionaría instrumentos claros para prevenir, controlar y tomar medidas frente a terceros contra la contaminación del agua y de los recursos hídricos de forma más coherente⁸.

En caso de que, de forma excepcional, las EDAR deban aplicar etapas adicionales de tratamiento para degradar/eliminar las PFAS, debe aplicarse⁹ la responsabilidad ampliada del productor.

5. Casos prácticos

5.1. Países Bajos

Los Países Bajos llevan varios años haciendo frente a las PFAS, presentes en las aguas superficiales, el aire, los suelos y los dragados. Esto se debe, en parte, a la presencia de la fábrica de Chemours en Dordrecht.

Desde hace algún tiempo, los esfuerzos del país se orientan hacia el control y redirección de las PFAS y otras sustancias (potencialmente) muy nocivas. El objetivo es lograr el control en origen, con el fin de eliminar completamente las PFAS y demás sustancias (potencialmente) muy nocivas a largo plazo. Se está poniendo en marcha un programa de cooperación a

⁸ EurEau [Briefing note on Moving Forward on PMT and vPvM Substances \(Nota informativa de EurEau, Avances en cuanto a las sustancias persistentes, móviles y tóxicas \(PMT\) y las sustancias muy persistentes y muy móviles \(mPmM\)\)](#).

⁹ [Deloitte – Study on the Feasibility of Applying EPR to Micropollutants and Microplastics Emitted to the Aquatic Environment from Products during their Life Cycle \(Estudio sobre la viabilidad de la aplicación de la responsabilidad ampliada del productor \(RAP\) en relación con los microcontaminantes y los microplásticos emitidos al medio acuático provenientes de los productos durante su ciclo de vida\)](#) (2020).



escala nacional para las PFAS en el agua, que incluye el estudio de las fuentes. Los Países Bajos han establecido una política sobre el manejo de las PFAS en los suelos y dragados y se trabaja en la aplicación de un planteamiento político integral para las sustancias muy nocivas y las sustancias de preocupación emergente en las aguas, los suelos y el aire.

Las autoridades neerlandesas del agua (DWA, por sus siglas en inglés) siguen abogando por el establecimiento de medidas de control en origen y promoviendo el uso de compuestos alternativos, menos perjudiciales para el medio ambiente. La introducción de una etapa adicional de tratamiento en las EDAR no se considera la forma de proceder predilecta en caso de que se haga frente a las sustancias como las PFAS en su origen.

Actualmente, se estudia la presencia de PFAS en los afluentes, efluentes y lodos de las EDAR para conocer la cantidad de PFAS que acaba en estas instalaciones como consecuencia de los vertidos industriales y domésticos. Se espera que los resultados estén disponibles a principios de 2021.

5.2. Italia

En 2013 se supo que aproximadamente 127 000 personas de la región italiana de Véneto se habían visto expuestas a PFAS a través del agua potable. Este caso de contaminación se produjo principalmente debido a las emisiones industriales de una planta química de la zona que produce estas sustancias. Se vieron afectadas las aguas subterráneas y superficiales y el agua potable de 21 municipios en una zona de más de 150 kilómetros cuadrados en la parte suroccidental de la provincia de Vicenza (en la región de Véneto, Italia). Acque del Chiampo Spa, la empresa pública dedicada a la gestión integral del agua en la región, fue la encargada de abordar este caso de contaminación por PFAS.

En abril de 2016, la autoridad sanitaria italiana (*Istituto Superiore di Sanità*) definió unos límites específicos en la región de Véneto para las PFAS presentes en los efluentes de aguas residuales vertidos a las aguas superficiales; estos límites se corresponden con los límites establecidos en el país para las PFAS en el agua potable:

- ~ PFOS: 0,03 µg/L
- ~ PFOA: 0,5 µg/L
- ~ PFBA: 0,5 µg/L
- ~ PFBS: 0,5 µg/L
- ~ Otras PFAA: 0,5 µg/L.

En marzo de 2017, la región de Véneto adoptó un nuevo decreto de autorización para los operadores de servicios integrales de agua, que establecía una ruta técnica/administrativa para reducir de forma progresiva los límites de vertido de PFAS que debían alcanzarse en 2020. Este decreto definía año a año el valor de los límites de vertido que debían respetarse: el valor medio se calculó con base en los controles realizados por las autoridades regionales de medio ambiente, con referencia a los valores del año solar anterior.

Tras la aprobación de este decreto, Acque del Chiampo adoptó y puso en marcha un plan de acción para cumplir con los límites de PFAS en las aguas residuales.



1. Se proporcionó un procedimiento de revisión de la autorización de vertido a todos los usuarios de naturaleza industrial conectados a la EDAR. En el mismo, se establecían límites para los compuestos PFAA. En relación con el uso de cualquier producto que contuviese compuestos PFAA, se solicitó que se facilitase:
 - ~ La lista y el tipo de productos utilizados que incluyesen PFAS (con la obligación de adjuntar la ficha de datos de seguridad y la ficha de datos técnicos, en las que se indicase de forma explícita el tipo de PFAS utilizadas y su porcentaje relativo en los productos);
 - ~ Información sobre la fase de producción en la que se utilizasen los productos expuestos anteriormente;
 - ~ Datos sobre la frecuencia de uso de las PFAS en el ciclo de producción.
2. El desarrollo de un método analítico para identificar la presencia de "posibles" PFAS en los vertidos de aguas residuales procedentes de las actividades industriales.
3. Una petición dirigida a todos los usuarios industriales que solicitase la sustitución de los productos que contuviesen PFAS de cadena larga (C8) por otros de cadena corta (C4) en todas las fases en las que dicha sustitución permitiese mantener el mismo rendimiento cualitativo en los productos acabados.
4. El inicio de la realización de pruebas de laboratorio para analizar qué tecnología era la mejor para eliminar las PFAS de las aguas residuales.
5. Se solicitó a todos los usuarios industriales involucrados en la extracción de aguas subterráneas afectadas por PFAS a partir de pozos privados que instalasen plantas de carbón activado para evitar que estas sustancias se transfiriesen a los vertidos.
6. La realización de pruebas en una planta piloto de carbón activado para comprobar los resultados y viabilidad técnica y económica del uso de carbón activado en los puntos de vertido en las EDAR.
7. El estudio y evaluación de la posibilidad de separar y tratar las aguas residuales que incluyesen PFAS que no pudiesen eliminarse.

La sustitución de los productos que incluyesen PFAS de cadena larga (con ocho átomos de C) por otros compuestos que contuviesen PFAS de cadena corta (con cuatro átomos de C), como se establece en el punto 3 del Plan de Acción, dio lugar, por una parte, a la disminución del contenido de PFOA y en parte del PFOS, pero, por otra, causó un aumento temporal de la presencia de PFAS de cadena corta (PFBA y, en particular, PFBS).

No obstante, el establecimiento de unos valores límite de vertido idénticos a los indicados por la autoridad sanitaria nacional (*Istituto Superiore di Sanità*) para las aguas destinadas al consumo humano, además del hecho de que estos límites se aplicasen únicamente en la región del Véneto, hizo que se planteasen ciertos interrogantes. La dirección de Acque del Chiampo se comprometió a cumplir con el calendario de reducción del contenido de PFAS en los efluentes de las EDAR.

Este plan de acción ya ha hecho notar sus efectos. A continuación, se presenta la suma de las cantidades de los distintos compuestos PFAA vertidos por la EDAR, calculada a partir de datos derivados del autoanálisis:



Año	PFBA kg/a	PFBS kg/a	PFOA kg/a	PFOS kg/a	Otras PFAS kg/a
2014	1,11	14,50	1,71	0,17	6,69
2015	0,80	18,44	1,14	0,07	8,91
2016	0,72	25,81	0,87	0,07	5,34
2017	0,49	14,86	0,64	0,08	2,01
2018	0,58	14,38	0,70	0,04	1,64
2019	0,42	11,83	0,46	0,08	1,07

Las reducciones obtenidas se deben exclusivamente a las acciones realizadas por las empresas industriales.



Anexo 1 - Usos de las PFAS

Las PFAS, tanto poliméricas como no poliméricas, se han utilizado de forma extensa en diversas industrias de todo el mundo, debido a sus propiedades, entre otras, su carácter dieléctrico, resistencia al calor y a los agentes químicos, baja energía superficial y elevada resistencia a la fricción, etc. El enlace carbono-flúor es muy estable y las propiedades fisicoquímicas únicas de las PFAS las convierten en ingredientes muy valorados para la fabricación de productos con una gran versatilidad, resistencia, resiliencia y durabilidad, que ofrecen beneficios tanto a los fabricantes, como a los consumidores.

Según la OCDE (OCDE/Programa de las naciones unidas para el medio ambiente (PNUMA), 2013), los ámbitos de aplicación más comunes de las PFAS son:

- ~ La aviación, el sector aeroespacial y el segmento de defensa;
- ~ El sector automovilístico;
- ~ Los biocidas;
- ~ La fabricación de cables y alambrado;
- ~ Los productos de construcción;
- ~ El sector de la electrónica
- ~ El sector energético;
- ~ Los productos extintores;
- ~ Los productos para el hogar;
- ~ Los artículos médicos;
- ~ El chapado de metales (chapado de metales duros y chapado decorativo);
- ~ La extracción de petróleo y minera;
- ~ La industria papelera y de embalaje;
- ~ La fabricación de polímeros;
- ~ El segmento de los semiconductores;
- ~ Los productos textiles, cuero, alfombras, prendas de vestir y tapicería.

Las PFAS presentes en el mercado internacional pueden encontrarse en un gran número de grupos orgánicos fluorados (Tabla 1). Cada gran grupo engloba diferentes tipos de polímeros que contienen PFAS. El tipo de polímero más común es el basado en el metacrilato. Un segundo grupo significativo abarca los agentes tensioactivos fluorados, principalmente varios derivados de las sulfonamidas. Otros grupos importantes de PFAS son los fosfatos, los alcanos, los ésteres, los ácidos sulfónicos (tensioactivos), los ácidos carboxílicos, las siliconas/siloxanos, los monómeros metacrílicos, los yoduros, las sulfonamidas, los tioles, etc. (KEMI, 2015).



Tabla 2: Chemical grouping of PFAS found on the global market and the number of different substances in each group (KEMI, 2015) (Estructura química (agrupación) de las PFAS disponibles en el mercado mundial y número de sustancias diferentes en cada grupo (KEMI, 2015)).

Grupo fluorado	Número de sustancias
polímeros fluorados de metacrilato	234
Sulfonamidas de N-alkil perfluoroalquilo	226
polímeros polifluorados/perfluorados	173
compuestos fosfóricos polifluorados/perfluorados	143
politetrafluoroetileno (PTFE, por sus siglas en inglés)	137
alcanos/alquenos polifluorados/perfluorados	120
ácidos sulfónicos/sulfínicos polifluorados/perfluorados	93
ácidos carboxílicos polifluorados/perfluorados	93
otros compuestos orgánicos polifluorados/perfluorados	90
éteres polifluorados/perfluorados	80
ésteres polifluorados/perfluorados	69
cloruro o fluoruro de alcanoilo/sulfonilo polifluorado/perfluorado	68
yoduros polifluorados/perfluorados	64
metacrilatos polifluorados/perfluorados	58
alcoholes polifluorados/perfluorados	56
sulfonamidas polifluoradas/perfluoradas	52
siloxanos/siliconas/silanos/silicatos polifluorados/perfluorados	50
tioles polifluorados/perfluorados	45
copolímeros polifluorados/perfluorados	35
polímeros de uretanos fluorados	33
aminas polifluoradas/perfluoradas	34
polímeros de polifluorosiloxano y silicona	29
compuestos orgánicos de amonio polifluorados/perfluorados	21
naftalenos polifluorados/perfluorados	16
oxiranos polifluorados/perfluorados	14
etoxilatos polifluorados/perfluorados	8
polímeros de oxetanos fluorados	8
yoduros polifluorados/perfluorados	4
uretanos polifluorados/perfluorados	3
sulfonamidas de perfluoroalquilo	2
Fluoruro de polivinilideno (PVDF, por sus siglas en inglés)	2
Número total	2060



Anexo 2 - Sustancias alternativas

Desde 2002, se observa una tendencia, por parte de los fabricantes y usuarios intermedios de todo el mundo, a sustituir las PFAS de cadena larga, en particular el PFOS y el PFOA, por sustancias químicas alternativas o por técnicas no basadas en el uso de compuestos químicos.

Actualmente, existen tres tipos de alternativas disponibles:

- ~ **el uso de sustancias con cadenas de carbono perfluoradas o polifluoradas más cortas:** se han desarrollado diversas sustancias que pueden utilizarse como sustitutivos en múltiples aplicaciones de las PFAS de cadena larga (por ejemplo, los agentes químicos conocidos por el nombre comercial GenX (ácido perfluoro-2-propoxipropanoico, o PFPrOPrA, por sus siglas en inglés);
- ~ **el empleo de sustancias que no contienen flúor:** estas están disponibles para algunas aplicaciones, si bien, es cierto que pueden no funcionar tan bien como los PFAS de cadena larga, en particular, en situaciones en las que se requiera una tensión superficial extremadamente baja y/o una oleo e hidrofugación duradera;
- ~ **la sustitución por técnicas no basadas en el uso de compuestos químicos:** en algunos casos, es viable el uso de técnicas no químicas como sustitutivo de las PFAS de cadena larga (OCDE, 2013).



Anexo 3 - Métodos analíticos

En la literatura científica, pueden encontrarse múltiples artículos sobre métodos de análisis para las PFAS. La elección de la técnica de análisis depende del tipo de matriz que deba analizarse.

PFAS en matrices acuosas

El método ASTM D7979 - 20 es el método de ensayo estándar para determinar la presencia de PFAS en las aguas, lodos, afluentes, efluentes y aguas residuales mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrografía de masas en tándem (LC-MS/MS, por sus siglas en inglés).

Las muestras de agua y los afluentes y efluentes de las EDAR pueden filtrarse (por ejemplo, mediante filtros de fibra de vidrio) para separar los sólidos de la fase líquida. Sin embargo, la filtración puede dar lugar a pérdidas por adsorción de las PFAS en los filtros. Por el contrario, los niveles de estas sustancias pueden aumentar debido a la contaminación por PFAS procedente de los filtros, como se comprobó en un estudio realizado sobre cuatro tipos de filtros (a saber, de fibra de vidrio, de nylon, de acetato de celulosa y de polietersulfona (PES)). También se ha aplicado la centrifugación como alternativa para separar el líquido de los sólidos (S.P.J. van Leeuwen et al., 2007).

En un estudio, cada muestra se filtró a través de filtros de microfibras de 0,7 µm en un ensamblaje de microfiltración al vacío para eliminar las partículas en suspensión (Vanisree Mulabagal et al., 2018).

Las muestras de agua (las muestras líquidas en general) se suelen concentrar previamente mediante el uso de la extracción en fase sólida (SPE, por sus siglas en inglés). La SPE es el método predilecto para las muestras líquidas (por ejemplo, el agua, la sangre, el suero, el plasma, etc.), y puede automatizarse gracias a un montaje en línea para el enriquecimiento y la limpieza (de grandes volúmenes) de muestras. Antes de la extracción en fase sólida, puede ser necesario llevar a cabo un pretratamiento de la muestra (mediante filtración o centrifugación en el caso del agua o precipitación de proteínas en el de la sangre). La extracción líquido-líquido (ELL, por sus siglas en inglés) también puede utilizarse para muestras líquidas (y no requiere realizar el pretratamiento de la muestra que se mencionaba anteriormente) (S.P.J. van Leeuwen et al., 2007).

Debido a sus polaridades diferentes, las PFAS requieren estrategias de extracción diversas. Los PFCA y PFSA que se encuentran en estados iónicos requieren medios moderadamente polares (el polímero OasisWAX (*Weak Anion eXchange*, o intercambio aniónico débil) de SPE o metanol y acetonitrilo) para atrapar eficazmente los compuestos de cadena corta (cadenas con cuatro y seis átomos de carbono (C4-C6)) solubles en agua. Para cadenas más largas, pueden aplicarse fases sólidas menos polares apolares (C18 y el copolímero Oasis HLB (*Hydrophilic-Lipophilic-Balanced* o balance hidrófilo-lipofílico)). Cuando se utiliza un agente de emparejamiento de iones que disminuye la polaridad del complejo del par de iones, puede usarse un disolvente apolar (metil terc—butil éter (MTBE)). Las PFAS no



iónicas pueden extraerse de la matriz mediante medios apolares (C18 SPE o hexano). También se han aplicado medios polares moderados (el copolímero Oasis HLB y el polímero OasisWAX SPE, una mezcla de hexano y acetona o acetonitrilo) para la extracción de PFAS no iónicas. La limpieza de las muestras de agua se realiza generalmente mediante un paso de lavado tras el enriquecimiento de las muestras en el cartucho SPE (S.P.J. van Leeuwen et al., 2007).

Como paso final de limpieza, los extractos pueden filtrarse, por ejemplo, mediante filtros de nailon para eliminar los sólidos del extracto final, pero deben evitarse circunstancias que puedan dar lugar a pérdidas de PFAS o a la contaminación del extracto de la muestra. Se han realizado pruebas con varios tipos de filtros de nailon para eliminar los sólidos del extracto final y se ha comprobado que algunos filtros contenían trazas de PFOS y PFOA. Un simple paso de lavado con metanol redujo la presencia de los PFOS y PFOA originados en el filtro por debajo del límite de cuantificación (LC). Para la filtración del agua se suele utilizar un filtro de jeringa de nailon (S.P.J. van Leeuwen et al., 2007).

Para el análisis de la muestra, se suele hacer uso de la espectrometría de masas (MS, por sus siglas en inglés). La mayor parte de los laboratorios utilizan cromatografía de líquidos acoplada a espectrografía de masas en tándem (LC/MS/MS, por sus siglas en inglés). En el caso de las PFAS que se han identificados recientemente, al tratarse de PFAS semivolátiles iónicas, la cromatografía líquida-espectrometría de masas en tándem (LC-MS/MS, por sus siglas en inglés) con analizadores de triple cuadrupolo (QqQ, por sus siglas en inglés) mediante ionización por electroespray (ESI, por sus siglas en inglés) es el método predilecto para cuantificar las PFAS emergentes (Yitao Pan et al., 2020). En un estudio se usó la cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplada a un espectrómetro de masas en tándem con analizadores de triple cuadrupolo (UHPLCMS/ MS, por sus siglas en inglés) para realizar el análisis (Vanisree Mulabagal et al., 2018).

Tras obtener los espectros de MS supuestos, el siguiente paso consiste en proponer una fórmula razonable basada en la masa exacta en el marco de ciertos errores de masa. Generalmente, el error de masa se sitúa por debajo de 5 ppm para la espectrometría de masas de alta resolución moderna (HRMS, por sus siglas en inglés). La fórmula pronosticada se comprueba de nuevo con base en los patrones isotópicos. Realizar una comparación de la fórmula entre los iones y los fragmentos moleculares puede reducir incluso más el número de posibles fórmulas moleculares. La masa exacta, los fragmentos MS/MS y los patrones isotópicos de los aductos y dímeros respaldan aún más la fórmula molecular pronosticada. Por último, la estructura se esclarece mediante los espectros de MS/MS. La estructura se confirma con estándares auténticos (siempre que sea posible) o mediante información obtenida de bases de datos de sustancias químicas (Yitao Pan et al., 2020).

Un estudio también ha propuesto un método para medir los precursores de los compuestos PFAA, gracias al uso del radical hidroxilo para degradar los precursores a PFCA mediante oxidación. Al comparar las concentraciones de PFCA antes y después de la oxidación, se pueden inferir las concentraciones de los precursores de PFAA con una longitud de cadena específica. Esta es una alternativa al método de cromatografía iónica asociada a la combustión (CIC) (Erika F. Houtz et al., 2012).



PFAS en matrices sólidas

El método ASTM D7968 - 17a es el método de ensayo estándar para determinar la presencia de compuestos polifluorados en los suelos mediante cromatografía de líquidos acoplada a espectrografía de masas en tándem (LC-MS/MS, por sus siglas en inglés).

Las matrices sólidas requieren la realización de un pretratamiento, que puede incluir procesos de filtración, centrifugación o secado. A la hora de diseñar las técnicas de extracción destinadas para estas matrices, es necesario tener en cuenta las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas. Los disolventes de polaridad media o polares son los más eficaces (S.P.J. van Leeuwen et al., 2007).

La extracción de PFAS emergentes en matrices sólidas abióticas (por ejemplo, los suelos y sedimentos) suele basarse en el proceso de extracción sólido-líquido (SLE, por sus siglas en inglés). Las extracciones suelen realizarse con el apoyo de ultrasonidos en múltiples ciclos para poder dispersar mejor la matriz de la muestra y mejorar así la eficacia de la extracción. En condiciones ligeramente ácidas o básicas, los disolventes orgánicos polares, como el metanol y el acetonitrilo, son capaces extraer la mayor parte de las PFAS emergentes. Debe prestarse especial atención a la extracción de las PFAS en estados catiónicos y zwitteriónicos en los suelos y los sedimentos debido a sus diversas características y contenido de materia orgánica, ya que pueden afectar a la eficiencia de extracción de los compuestos (Yitao Pan et al., 2020).

Ruan et al. analizaron n:2 Cl-PFAES (sulfonato de éter clorado polifluorolquilado), PFSA y sulfonatos de fluorotelómeros en muestras de lodos de depuración con base en un único procedimiento analítico en el que se llevaba a cabo la extracción con hidróxido de sodio 50 mM en acetonitrilo seguida de una limpieza dispersiva (mediante el cartucho Envi-Carb añadido a los extractos). Se han utilizado métodos de extracción similares para los suelos y los sedimentos (Gabriel Muñoz et al., 2019).

Las matrices abióticas (los suelos, sedimentos, lodos de depuración) pueden limpiarse gracias a la adición de cartuchos Envi-carb (carbón grafitizado) y ácido acético glacial. Higgins et al. limpiaron sus extractos de sedimentos mediante el sorbente C18-SPE. Tras cargar el extracto crudo de la muestra, el cartucho se enjuagó con agua ultrapura de calidad Milli-Q® y los compuestos objetivo se eluyeron con 4ml de metanol (S.P.J. van Leeuwen et al., 2007).

Ensayo de precursores totalmente oxidables - (TOPA, por sus siglas en inglés)

Las sustancias polifluoroalquiladas, en particular los precursores de los compuestos PFAA, son difíciles de cuantificar debido a la falta de normas analíticas para su medición.

Los métodos convencionales disponibles actualmente para el análisis de PFAS permiten examinar una lista de unos 30 compuestos diferentes. Sin embargo, existen muchos más PFAS que quedan indeterminados, que pueden ser de (alto) riesgo y para los que existe la posibilidad de convertirse en sustancias perfluoroalquiladas persistentes (por ejemplo, el PFOA) en determinadas condiciones; por ejemplo, en el medio ambiente. El ensayo de precursores totalmente oxidables (TOPA o TOP Assay, por sus siglas en inglés) es una reacción de oxidación basada en el radical hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$). En estas reacciones, los



precursores se transforman en ácidos perfluoroalquílicos (PFAA, por sus siglas en inglés) "finales" (conocidos como *dead-end PFAS*), que mantienen su estructura y no se degradan más allá en el medio. Por tanto, la evaluación de los datos recogidos con anterioridad y posterioridad al análisis de precursor oxidable total puede ofrecer una visión más clara sobre la presencia de PFAS en muestras específicas.



Referencias

- Ahrens, Lutz, Sebastian Felizetdoier, and Ralf Ebinghaus. 2009. "Spatial Distribution of Polyfluoroalkyl Compounds in Seawater of the German Bight." *Chemosphere* 76 (2): 179-184 (Ahrens, Lutz, Sebastian Felizetdoier, and Ralf Ebinghaus. 2009. "Distribución espacial de los compuestos polifluoroalquilados en el agua de mar de la Bahía Alemana". *Revista Chemosphere* 76 (2): 179-184).
- Ahrens, L., 2011. Polyfluoroalkyl compounds in the aquatic environment: a review of their occurrence and fate. *J. Environ. Monit.* 13, 20-31 (Ahrens, L., 2011. *Compuestos polifluoroalquilados en el medio acuático: revisión de su incidencia y destino.* *Revista J. Environ. Monit.* 13, 20-31).
- Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. Occurrence of different classes of perfluorinated compounds in Greek wastewater treatment plants and determination of their solid-water distribution coefficients. *J. Hazard. Mater.* 24-31 (Arvaniti, O.S., Ventouri, E.I., Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., 2012. *Presencia de diferentes clases de compuestos perfluorados en las EDAR griegas y determinación de sus coeficientes de distribución sólido-agua.* *Revista J. Hazard. Mater.* 24-31).
- Arvaniti, O.S., Andersen, H.R., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., 2014. Sorption of perfluorinated compounds onto different types of sewage sludge and assessment of its importance during wastewater treatment. *Chemosphere* 111, 405-411 (Arvaniti, O.S., Andersen, H.R., Thomaidis, N.S., Stasinakis, A.S., 2014. *Sorción de compuestos perfluorados en diferentes tipos de lodos de depuración y evaluación de su importancia durante el proceso de depuración de aguas residuales.* *Revista Chemosphere* 111, 405-411).
- Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; De Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P. J. Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integr Environ Assess Manag* 2011, 7, 513-541 (Buck, R. C.; Franklin, J.; Berger, U.; Conder, J. M.; Cousins, I. T.; De Voogt, P.; Jensen, A. A.; Kannan, K.; Mabury, S. A.; van Leeuwen, S. P. J. *Sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas en el medio ambiente: terminología, clasificación y orígenes.* *Integr Environ Assess Manag* 2011, 7, 513-541).
- Buck R.C, Murphy P. M., Pabon M. (2012). *Polyfluorinated Chemicals and Products*. p. 7. In *Handbook of Environmental Chemistry*. Springer förlag. ISBN 978-3-642- 21871-2 (Buck R.C, Murphy P. M., Pabon M. (2012). *Sustancias y productos químicos polifluorados*. p. 7. *En el Manual de química medioambiental*. Editorial Springer. ISBN 978-3-642- 21871-2).
- C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed, Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings, *Toxicol. Sci.* 99 (2007) 366-394 (C. Lau, K. Anitole, C. Hodes, D. Lai, A. Pfahles-Hutchens, J. Seed, *Ácidos perfluoroalquilados: revisión de los resultados de las acciones de control y la toxicología*, *Revista Toxicol. Sci.* 99 (2007) 366-394).
- C.P. Higgins, J.A. Field, C.S. Criddle, R.G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3946. T. Ruan, Y. Lin, T. Wang, R. Liu, G. Jiang, Identification of novel polyfluorinated ether sulfonates as PFOS alternatives in municipal sewage sludge in China, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 6519-6527 (C.P. Higgins, J.A. Field, C.S. Criddle, R.G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3946. T. Ruan, Y. Lin, T. Wang, R. Liu, G. Jiang, *Identificación de nuevos sulfonatos de éter polifluorados como alternativas al uso de PFOS en los lodos de depuración municipales en China*, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 6519-6527).
- Echa (2015). *ANNEX XV Restriction Report, Proposal For A Restriction, Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances*. The German and Norwegian competent authorities. Version Number: 1.0. Date: 17 October 2014 (Agencia Europea de Sustancias y Preparados Químicos (ECHA, por sus siglas en inglés) (2015). *ANEXO XV del Informe de restricción, propuesta de restricción, ácido perfluorooctanoico (PFOA, por sus siglas en inglés), sus sales y sustancias asociadas. Autoridades competentes alemanas y noruegas. Versión: 1.0. Fecha: 17 de octubre de 2014*).



- Erika F. Houtz, David L. Sedlak, "Oxidative Conversion as a Means of Detecting Precursors to Perfluoroalkyl Acids in Urban Runoff", *Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 9342–9349 (*Erika F. Houtz, David L. Sedlak, "Conversión oxidativa como medio de detección para los precursores de ácidos perfluoroalquilados en las escorrentías urbanas", Revista Environ. Sci. Technol.* 2012, 46, 9342–9349).
- Filipovic, M., and Berger U. (2015). "Are perfluoroalkyl acids in waste water treatment plant effluents the result of primary emissions from the technosphere or of environmental recirculation?", *Chemosphere*, 129, 74-80 ("*¿Son los ácidos perfluoroalquilados presentes en los efluentes de las EDAR el resultado de las emisiones primarias de la tecnosfera o de la recirculación ambiental?*", *Revista Chemosphere*, 129, 74-80).
- Gabriel Munoz, Jinxia Liu, Sung Vo Duy, Sébastien Sauvé, "Analysis of F-53B, Gen-X, ADONA, and emerging fluoroalkylether substances in environmental and biomonitoring samples: A review", *Trends in Environmental Analytical Chemistry* 23 (2019) e00066 (*Gabriel Munoz, Jinxia Liu, Sung Vo Duy, Sébastien Sauvé, "Análisis del F-53B, los agentes químicos Gen-X, ADONA y las sustancias emergentes de fluoroalquiléter en muestras ambientales y de biovigilancia: Un estudio", Revista Trends in Environmental Analytical Chemistry (sobre tendencias en química analítica medioambiental)* 23 (2019) e00066).
- German EPA (2017). "Proteting the sources of our drinking water from mobile chemicals", Umweltbundesamt (*Agencia de protección ambiental de Alemania (2017). "Protejamos las fuentes de nuestra agua potable de las sustancias químicas móviles", Agencia de protección del medio ambiente (Umweltbundesamt)*).
- Ghisi, R. et al. (2019). "Accumulation of perfluorinated alkyl substances (PFAS) in agricultural plants. A review." *Environmental Research*, 169, 326-341 (*Ghisi, R. et al. (2019). "Acumulación de sustancias perfluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés) en plantas agrícolas. Un análisis". Revista Environmental Research*, 169, 326-341).
- Giesy, J. P., and Kannan, K. (2001). "Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife." *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1339–1342 (*Giesy, J. P., and Kannan, K. (2001). "Distribución mundial del sulfonato de perfluorooctano en la fauna silvestre". Revista Environ. Sci. Technol.*, 35, 1339–1342).
- Guo, R., Sim, W.J., Lee, E.S., Lee, J.H., Oh, J.E., 2010. Evaluation of the fate of perfluoroalkyl compounds in wastewater treatment plants. *Water Res.* 44, 3476–3486 (*Guo, R., Sim, W.J., Lee, E.S., Lee, J.H., Oh, J.E., 2010. Evaluación del destino de los compuestos perfluoroalquilados en las EDAR. Revista Water Res.* 44, 3476–3486).
- Hamid H. (2016). "Role of wastewater treatment plant (WWTP) in environmental cycling of poly-and perfluoroalkyl (PFAS) compounds." *Ecocycles* 2(2) 43-53 (*Hamid H.(2016). "Función de las estaciones de depuración de las aguas residuales (EDAR) en el ciclo medioambiental de los compuestos polifluoroalquilados y perfluoroalquilados (PFAS, por sus siglas en inglés)". Revista Ecocycles* 2(2) 43-53).
- Higgins, C. P., and Luthy, R. G. (2006). Sorption of Perfluorinated Surfactants on Sediments†. *Environ. Sci. Technol.*, 40(23), 7251–7256 (*Higgins, C. P., and Luthy, R. G. (2006). Sorción de tensioactivos perfluorados en sedimentos†. Revista Environ. Sci. Technol.*, 40(23), 7251–7256).
- Huset, Carin A., Aurea C. Chiaia, Douglas F. Barofsky, Niels Jonkers, Hans-Peter E. Kohler, Christoph Ort, Walter Giger, and Jennifer A. Field. 2008. "Occurrence and Mass Flows of Fluorochemicals in the Glatt Valley Watershed, Switzerland." *Environmental Science & Technology* 42 (17): 6369-6377 (*Huset, Carin A., Aurea C. Chiaia, Douglas F. Barofsky, Niels Jonkers, Hans-Peter E. Kohler, Christoph Ort, Walter Giger, and Jennifer A. Field. 2008. "Presencia y flujos masivos de sustancias químicas fluoradas en la cuenca del valle del Glatt, Suiza." Revista Environmental Science & Technology* 42 (17): 6369-6377).
- Kissa, E. (2001). *Fluorinated surfactants and repellants*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York (*Kissa, E. (2001). Tensioactivos y repelentes fluorados, 2ª ed., Marcel Dekker, Nueva York*).



- KEMI, Occurrence and use of highly fluorinated substances and alternatives. Report from a government assignment. (2015) (*KEMI, Incidencia y uso de las sustancias altamente fluoradas y alternativas. Informe encargado por el Gobierno. (2015)*).
- Lee, H., A. G. Tevlin, and S. A. Mabury. 2014. "Fate of Polyfluoroalkyl Phosphate Diesters and their Metabolites in Biosolids-Applied Soil: Biodegradation and Plant Uptake in Greenhouse and Field Experiments." 48: 340-349 (*Lee, H., A. G. Tevlin, and S. A. Mabury. 2014. "Destino de los diésteres de polifluoroalquil fosfato y sus metabolitos en suelos en los que se han aplicado biosólidos: biodegradación y absorción por parte de las plantas en experimentos llevados a cabo en invernaderos y pruebas de campo." 48: 340-349*).
- Lam, Nguyen Hoang, Chon-Rae Cho, Kurunthachalam Kannan, and Hyeon-Seo Cho. 2016. "A Nationwide Survey of Perfluorinated Alkyl Substances in Waters, Sediment and Biota Collected from Aquatic Environment in Vietnam: Distributions and Bioconcentration Profiles." *Journal of Hazardous Materials (In Press)* (*Lam, Nguyen Hoang, Chon-Rae Cho, Kurunthachalam Kannan, and Hyeon-Seo Cho. 2016. "Estudio a escala nacional sobre las sustancias perfluoroalquiladas presentes en las aguas, los sedimentos y la biota de muestras recogidas en el medio acuático de Vietnam: Distribuciones y perfiles de bioconcentración". Revista Journal of Hazardous Materials (en avance en línea, ya aceptado para publicación y en espera de ser editados; no incluido todavía en un volumen)*).
- Loganathan, B., Sajwan, K., Sinclair, E., Kumar, K., Kannan, K., 2007. Perfluoroalkyl sulfonates and perfluorocarboxylates in two wastewater treatment facilities in Kentucky and Georgia. *Water Res.* 41, 4611–4620 (*Loganathan, B., Sajwan, K., Sinclair, E., Kumar, K., Kannan, K., 2007. Sulfonatos de perfluoroalquilo y perfluorocarboxilatos en dos EDAR de Kentucky y Georgia. Revista Water Res.* 41, 4611–4620).
- Möller, Axel, Lutz Ahrens, Renate Surm, Joke Westerveld, Frans van der Wielen, Ralf Ebinghaus, and Pim de Voogt. 2010. "Distribution and Sources of Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in the River Rhine Watershed." *Environmental Pollution* 158 (10): 3243- 3250 (*Möller, Axel, Lutz Ahrens, Renate Surm, Joke Westerveld, Frans van der Wielen, Ralf Ebinghaus, and Pim de Voogt. 2010. "Distribución y fuentes de las sustancias polifluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés) en la cuenca del río Rin". Revista Environmental Pollution* 158 (10): 3243- 3250).
- Nzeribe N., M. Crimi, S. M. Thagard, T.M. Holsen, Physico-Chemical Processes for the Treatment of Per- And Polyfluoroalkyl Substances (PFAS): A review Blossom, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2019), 49, pp. 866-915 (*Nzeribe N., M. Crimi, S. M. Thagard, T.M. Holsen, Procesos físico-químicos para el tratamiento de las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés): Un estudio, Revista Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, (2019), 49, pp. 866-915).
- OECD (2013), OECD/UNEP Global PFC Group, Synthesis paper on per- and polyfluorinated chemicals (PFCs), Environment, Health and Safety Directorate, OECD. Paris, 2013 (*OCDE (2013), Grupo Mundial para el estudio de PFC de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE)/Programa de las naciones unidas para el medio ambiente (PNUMA), Documento de síntesis sobre productos químicos perfluorados y polifluorados (PFC), Dirección de Medio Ambiente, Salud y Seguridad, OCDE. Paris, 2013*).
- Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H. Sources, Fate and Transport of erfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 32–44 (*Prevedouros, K.; Cousins, I. T.; Buck, R. C.; Korzeniowski, S. H. Fuentes, destino y transporte de los perfluorocarboxilatos. Revista Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 32–44).
- Ross I., J. McDonough, J. Miles, P. Storch, P. T. Kochunarayanan, E. Kalve, J. Hurst, S. S. Dasgupta, J. Burdick, A review of emerging technologies for remediation of PFASs, *Remediation* (2018), 28, 101–126, DOI: 10.1002/rem.21553. (*Ross I., J. McDonough, J. Miles, P. Storch, P. T. Kochunarayanan, E. Kalve, J. Hurst, S. S. Dasgupta, J. Burdick, Una estudio de las tecnologías emergentes para la descontaminación de las sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés), Descontaminación* (2018), 28, 101–126, DOI: 10.1002/rem.21553).



- Sahlin, S. (2017). "PFAS in the Baltic Sea region. Inventory of awareness, actions and strategies related to highly fluorinated substances, PFAS, including PFOS." Policy Area Hazards, EUSBSR, Swedish Environmental Protection Agency (Sahlin, S. (2017). "Sustancias perfluoroalquiladas y polifluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés) en la región del Mar Báltico. Inventario de concienciación, acciones y estrategias relacionadas con las sustancias altamente fluoradas, o PFAS, incluido el PFOS". Área de Política de riesgos, Estrategia Europea para la región del mar Báltico (EUSBSR, por sus siglas en inglés), Agencia sueca de Protección del medio ambiente).
- Schultz, M. M., Barofsky, D. F., and Field, J. A. (2006). "Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry—Characterization of municipal wastewaters." *Environ. Sci. Technol.*, 40, 289–295 (Schultz, M. M., Barofsky, D. F., and Field, J. A. (2006). "Determinación cuantitativa de la presencia de sustancias fluoroalquiladas mediante inyección de grandes volúmenes de muestra (LVI, por sus siglas en inglés) combinada con cromatografía de líquidos acoplada a espectrografía de masas en tándem: caracterización de aguas residuales municipales". *Revista Environ. Sci. Technol.*, 40, 289–295).
- Sinclair, E., and Kannan, K. (2006). "Mass loading and fate of perfluoroalkyl surfactants in wastewater treatment plants." *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1408–1414 (Sinclair, E., and Kannan, K. (2006). "Carga de masa y destino de los tensioactivos perfluoroalquilados en las EDAR". *Revista Environ. Sci. Technol.*, 40, 1408–1414).
- S.P.J. van Leeuwen, J. de Boer, "Extraction and clean-up strategies for the analysis of poly- and perfluoroalkyl substances in environmental and human matrices", *Journal of Chromatography A*, 1153 (2007) 172–185 (S.P.J. van Leeuwen, J. de Boer, "Estrategias de extracción y limpieza para el análisis de sustancias polifluoroalquiladas y perfluoroalquiladas en matrices ambientales y humanas", *Revista Journal of Chromatography A*, 1153 (2007) 172–185).
- Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D., 2013. Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Sci. Total Environ.* 463-464, 1067–1075 (Stasinakis, A.S., Thomaidis, N.S., Arvaniti, O.S., Asimakopoulos, A.G., Samaras, V.G., Ajibola, A., Mamais, D., Lekkas, T.D., 2013. Contribución de los tratamientos primario y secundario a la eliminación de benzotiazoles, benzotriazoles, disruptores endocrinos, productos farmacéuticos y compuestos perfluorados en una EDAR. *Revista Sci. Total Environ.* 463-464, 1067–1075).
- Sun, Hongwen, Fasong Li, Tao Zhang, Xianzhong Zhang, Na He, Qi Song, Lijie Zhao, Lina Sun, and Tieheng Sun. 2011. "Perfluorinated Compounds in Surface Waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass Flows and Source Analysis." *Water Research* 45 (15): 4483- 4490 (Sun, Hongwen, Fasong Li, Tao Zhang, Xianzhong Zhang, Na He, Qi Song, Lijie Zhao, Lina Sun, and Tieheng Sun. 2011. "Compuestos perfluorados en las aguas superficiales y EDAR de Shenyang, China: Flujos de masa y análisis de las fuentes". *Revista Water Research* 45 (15): 4483- 4490).
- Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N., and Yamashita, N. (2003). "A survey of perfluorooctane sulfonate and related perfluorinated organic compounds in water, fish, birds and humans from Japan." *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2634–2639 (Taniyasu, S., Kannan, K., Horii, Y., Hanari, N., and Yamashita, N. (2003). "Un estudio sobre el sulfonato de perfluorooctano y sus compuestos orgánicos perfluorados asociados en el agua, los peces, las aves y los seres humanos de Japón". *Revista Environ. Sci. Technol.*, 37, 2634–2639).
- Vanisree Mulabagal, Lan Liu, Jingyi Qi, Caleb Wilson, Joel S. Hayworth, "A rapid UHPLC-MS/MS method for simultaneous quantitation of 23 perfluoroalkyl substances (PFAS) in estuarine water" Vanisree Mulabagal, Lan Liu, Jingyi Qi, Caleb Wilson, Joel S. Hayworth, *Talanta* 190 (2018) 95–102 (Vanisree Mulabagal, Lan Liu, Jingyi Qi, Caleb Wilson, Joel S. Hayworth, "Un método rápido de cromatografía líquida de ultra alta resolución acoplada a un espectrómetro de masas en tándem con analizadores de triple cuadrupolo (UHPLC-MS/MS, por sus siglas en inglés) para la cuantificación simultánea de 23 sustancias perfluoroalquiladas (PFAS, por sus siglas en inglés) en aguas de estuario", *Revista Talanta (The International Journal of Pure and*



Applied Analytical Chemistry o revista internacional de química analítica pura y aplicada) 190 (2018) 95–102).

- Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R., 2009. Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA). *Front. Environ. Sci. Eng. China* 3, 129–151 (Vecitis, C.D., Park, H., Cheng, J., Mader, B.T., Hoffmann, M.R., 2009. *Tecnologías de tratamiento para el sulfonato de perfluorooctano (PFOS, por sus siglas en inglés) y el perfluorooctanoato (PFOA, por sus siglas en inglés) acuosos. Revista Front. Environ. Sci. Eng. China* 3, 129–151).
- Wang, N., Szostek, B., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Buck, R.C., Berti, W.R., Gannon, J.T., 2005a. Aerobic biotransformation of ¹⁴C-labeled 8-2 telomer B alcohol by activated sludge from a domestic sewage treatment plant. *Environ. Sci. Technol.* 38, 531–538 (Wang, N., Szostek, B., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., Capka, V., Buck, R.C., Berti, W.R., Gannon, J.T., 2005a. *Biotransformación aeróbica del compuesto alcohol B-fluorotelomérico 8-2 marcado (isotópicamente) con ¹⁴C mediante lodos activados de una EDAR doméstica. Revista Environ. Sci. Technol.* 38, 531–538).
- Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., 2011. 6:2 fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants. *Chemosphere* 82, 853–858 (Wang, N., Liu, J., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H., Wolstenholme, B.W., Folsom, P.W., Sulecki, L.M., 2011. *Biotransformación aeróbica del 6:2 sulfonato fluorotelomérico (6:2 PTSA, por sus siglas en inglés) en lodos activados de EDAR. Revista Chemosphere* 82, 853–858).
- Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K. (2014). Global Emission Inventories for C₄-C₁₄ Perfluoroalkyl Carboxylic Acid (PFCA) Homologues from 1951 to 2030, Part I: Production and Emission from Quantifiable Sources. *Environment International* 70, 62–75 (Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Buck, R.C., Hungerbühler, K. (2014). *Inventarios de emisiones globales de los homólogos del ácido carboxílico perfluoroalquilado (PFCA, por sus siglas en inglés) con una longitud de cadena C₄-C₁₄, de 1951 a 2030, Parte I: Producción y emisión desde las fuentes cuantificables. Revista Environment International* 70, 62–75).
- Yitao Pan, Jinghua Wang, Leo W.Y. Yeung, Si Wei, Jiayin Dai, "Analysis of emerging per- and polyfluoroalkyl substances: Progress and current issues", *Trends in Analytical Chemistry* 124 (2020) 115481 (Yitao Pan, Jinghua Wang, Leo W.Y. Yeung, Si Wei, Jiayin Dai, "Análisis de las sustancias perfluoradas y polifluoradas emergentes: Avances y problemas actuales", *Revista Trends in Analytical Chemistry* 124 (2020) 115481).
- Yu, J., Hu, J., Tanaka, S., Fujii, S., 2009. Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) in sewage treatment plants. *Water Res.* 43, 2399–2408 (Yu, J., Hu, J., Tanaka, S., Fujii, S., 2009. *Sulfonato de perfluorooctano (PFOS, por sus siglas en inglés) y ácido perfluorooctanoico (PFOA, por sus siglas en inglés) en las EDAR. Revista Water Res.* 43, 2399–2408).
- Zhang, C., Yan, H., Li, F., Hu, X., Zhou, Q., 2013. Sorption of short- and long-chain perfluoroalkyl surfactants on sewage sludges. *J. Hazard. Mater.* 260, 689–699 (Zhang, C., Yan, H., Li, F., Hu, X., Zhou, Q., 2013. *Sorción de tensioactivos perfluoroalquilados de cadena corta y larga en los lodos de depuración. Revista J. Hazard. Mater.* 260, 689–699).
- Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer, and W. Amelung. 2013. "Perfluorooctanoic Acid (PFOA) and Perfluorooctanesulfonic Acid (PFOS) in Surface Waters, Sediments, Soils and Wastewater - A Review on Concentrations and Distribution Coefficients." *Chemosphere* 91 (6): 725-732 (Zareitalabad, P., J. Siemens, M. Hamer, and W. Amelung. 2013. "El ácido perfluorooctanoico (PFOA, por sus siglas en inglés) y el ácido perfluorooctano sulfónico (PFOS, por sus siglas en inglés) en las aguas superficiales, los sedimentos, los suelos y las aguas residuales - Un estudio de las concentraciones y los coeficientes de distribución". *Revista Chemosphere* 91 (6): 725-732).
- Zhao, L., McCausland, P.K., Folsom, P.W., Wolstenholme, B.W., Sun, H., Wang, N., Buck, R.C., 2013. 6:2 fluorotelomer alcohol aerobic biotransformation in activated sludge from two domestic



wastewater treatment plants. *Chemosphere* 92, 464–470 (Zhao, L., McCausland, P.K., Folsom, P.W., Wolstenholme, B.W., Sun, H., Wang, N., Buck, R.C., 2013. Biotransformación aeróbica del 6:2 sulfonato fluorotelomérico (6:2 PTSA, por sus siglas en inglés) en lodos activados de dos EDAR domésticas. *Revista Chemosphere* 92, 464–470).

Zhou, Q., Deng, S., Zhang, Q., Fan, Q., Huang, J., Yu, G., 2010. Sorption of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate on activated sludge. *Chemosphere* 81, 453–458 (Zhou, Q., Deng, S., Zhang, Q., Fan, Q., Huang, J., Yu, G., 2010. Sorción del sulfonato de perfluorooctano (PFOS, por sus siglas en inglés) y del perfluorooctanato (PFOA, por sus siglas en inglés) en lodos activados. *Revista Chemosphere* 81, 453–458).

Sobre EurEau

EurEau es la voz del sector del agua en Europa. Representamos a los operadores de agua potable y de aguas residuales de 29 países de Europa, tanto del sector privado como del público.

Nuestros miembros forman parte de 34 asociaciones nacionales de servicios de agua. En EurEau, nos centramos en la gestión de la calidad del agua y la eficiencia de los recursos y en garantizar el acceso al agua para todos los ciudadanos y empresas europeos.



EurEau