

Nicola Marchetti^a, Lorenzo Caciolli^a, Alberto Cavazzini^b,
Luisa Pasti^b, Alessandro Massi^b, Francesco Dondi^b
^aLaboratorio "Terra&Acqua Tech"

Qualità delle Acque
Tecnopolo di Ferrara

^bDipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
Università di Ferrara
mrcncl@unife.it

COMPOSTI PERFLUORURATI NELL'AMBIENTE. PROBLEMATICHE ED ANALISI

I composti chimici perfluorurati (PFC) hanno un'ampia distribuzione nell'ambiente con ripercussioni negative sulla salute umana ed animale. Sono persistenti e bioaccumulabili e presentano peculiari caratteristiche chimico-fisiche. Sono necessarie metodologie analitiche di elevata sensibilità e specificità per la loro determinazione in matrici complesse.

Con il termine PFAS (polyfluorinated alkylated substances) ci si riferisce ad una famiglia di composti organici di sintesi costituiti da una catena alchilica idrofobica di varia lunghezza (in genere da 4 a 16 unità di carbonio) alla cui estremità si trova un gruppo funzionale polare (principalmente carbossilato, sulfonato o fosfato). La catena carboniosa può essere totalmente o parzialmente fluorurata: nel primo caso si parla di PFC (perfluorinated compounds), come, per esempio, l'acido perfluorottanoico (PFOA) e il perfluorottan sulfonato (PFOS), mentre per quanto riguarda invece le molecole parzialmente fluorurate, queste vengono denominate fluorotelomeri ($(\text{CF}_2)_n\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-R}$), che sono stati identificati come precursori di PFC trovati in molti comparti ambientali (Fig. 1).

PFOA e PFOS (che sono solo i principali rappresentanti di un'ampia serie di molecole perfluorate) sono considerati "contaminanti emergenti", cioè inclusi nell'insieme di quelle sostanze di sintesi (fra le quali troviamo tensioattivi, farmaci e loro metaboliti, prodotti per la cura del

corpo e la pulizia, plastificanti, solventi, ecc.) la cui presenza nell'ambiente è stata evidenziata solo in tempi relativamente recenti e la loro sistematica determinazione in diverse matrici ambientali è stata possibile e presa in considerazione solo negli ultimi anni. Si tratta di composti per i quali spesso non esistono ancora dei precisi limiti di legge che ne regolino la concentrazione massima in matrici quali, per esempio, le acque potabili. Di molti contaminanti emergenti (la cui lista è in continuo aggiornamento) non si conoscono a pieno gli effetti a lungo termine sull'ambiente e sull'uomo, ma fino ad ora è stato solo possibile fare ipotesi sulla loro tossicità e, in pochi casi, si possiedono dati certi sugli effetti nello sviluppo e nel sistema endocrino umano ed animale.

Essendo il legame carbonio-fluoro uno dei più forti in chimica organica, i PFC risultano estremamente stabili anche a temperature elevate (superiori a 150 °C), non sono infiammabili, non sono degradabili in condizioni acide o basiche forti, sono resistenti ad agenti ossidanti e

alla fotolisi e non sono soggetti a processi metabolici o di biodegradazione [1-3]. La catena perfluorurata, unitamente alla presenza di un gruppo polare (acido, nel caso di PFOA e PFOS), impartisce a queste molecole proprietà tensioattive e una discreta anfifilicità (cioè sono allo stesso tempo idrofobiche e idrofiliche). Queste particolari caratteristiche hanno consentito, nella seconda metà del 1900, un ampio utilizzo di queste molecole per scopi molto diversificati [4]. Tra gli impieghi di maggior successo si riportano quelli come additivi o materie prime in rivestimenti anti-macchia per tessuti, pellicole per imballaggi alimentari, strati antiaderenti per utensili da cucina, lubrificanti, inchiostri, tensioattivi in vari prodotti per la pulizia, ritardanti di fiamma nelle schiume antincendio e, infine, prodotti di partenza per la produzione di fluoropolimeri a diverso contenuto di fluoro, impiegati sia nell'industria elettronica, sia nei materiali da laboratorio, come ad esempio il politetrafluoroetile (PTFE) e il polivinilidene fluoruro (PVDF) [5, 6].

Dato il largo impiego dei PFC, le probabilità che questi possano contaminare sia spazi aperti, sia luoghi chiusi sono molto elevate. Inoltre un fattore molto importante è che i PFC sono solo raramente legati chimicamente ai materiali nei quali si utilizzano. Molto spesso i PFC sono semplicemente additivati ai materiali plastici oppure li ricoprono superficialmente. Il rilascio nell'ambiente di queste molecole, quindi, può avvenire in ogni momento del loro "ciclo vitale", partendo cioè da quando vengono prodotti, durante il loro impiego industriale, durante l'utilizzo dei manufatti che li contengono, fino allo smaltimento o stoccaggio non controllato degli stessi.

L'interesse scientifico verso questa categoria di molecole è nato quando livelli rilevanti di PFOA e PFOS, assieme ad altri composti di questa famiglia, sono stati riscontrati in matrici ambientali (ad esempio acque di scarto, campioni atmosferici, sedimenti, terreni) provenienti dalle zone circostanti gli impianti di produzione e di utilizzo [9-12], ma anche

da regioni molto più remote (ad esempio continente artico). Le concentrazioni rilevate erano estremamente variabili, in un range compreso tra qualche decina di $\mu\text{g/L}$ e qualche unità di mg/L . La preoccupazione verso la salute umana è sorta quando PFOA e PFOS sono stati rivelati anche in numerosi campioni biologici (compresi quelli di origine umana) [13-15], tra cui tessuti di diversa natura e fluidi biologici, come latte, urine e sangue.

Una distribuzione ubiquitaria di questo tipo è stata ricondotta al fatto che a) PFOA e PFOS sono molto persistenti nell'ambiente, b) molti alcoli fluorotelomeri sono composti alquanto volatili e quindi facilmente soggetti a fenomeni di trasporto ambientale anche a lungo raggio, c) gli alcoli fluorotelomeri, a differenza dei PFC, sono meno stabili e sono soggetti a processi di biotrasformazione che sono in grado di degradare ed ossidare queste molecole nei rispettivi acidi, fino alla formazione finale di PFOA [16-18]. D'altra parte l'elevata stabilità dei PFC consente il loro impiego in condizioni nelle quali altre molecole non sarebbero utilizzabili (come ad esempio condizioni estreme di pH ed alta temperatura), e contemporaneamente li rende estremamente persistenti e facilmente bioaccumulabili [19] (PFOA e PFOS hanno un tempo di bioeliminazione dal corpo umano di 3,8 e 5,4 anni, rispettivamente): molti composti di questa famiglia rispondono infatti ai requisiti per essere classificati come POP (persistent organic pollutants) e sono stati inseriti nella lista dei contaminanti soggetti a forti controlli e limitazioni, sia nella produzione sia nell'utilizzo [20].

A differenza di altri inquinanti organici alogenati, i PFC hanno una spiccata lipofobicità e quindi non si accumulano nei tessuti adiposi, ma hanno un'elevata affinità per le proteine, con le quali possono legarsi molto fortemente e questo porta ad un accumulo preferenziale di queste molecole nei tessuti ad elevato contenuto proteico (ad esempio reni, fegato, sangue o latte materno) [21, 22]. Tale caratteristica è nota ed è stata sfruttata a vantaggio di importanti applicazioni liquido-cromatografiche per la misurazione delle costanti di binding tra PFAS (principalmente PFOA) e proteine [23].

Recentemente sono stati condotti diversi studi mirati all'analisi del contenuto di PFC in campioni umani di unghie o capelli, al fine di evidenziare contaminazione indoor da parte di queste molecole: oltre a richiedere metodologie di prelievo molto meno invasive, matrici di questo tipo consentono anche di fornire utili informazioni di screening sull'esposizione nel tempo di un determinato soggetto a questa classe di composti. Le informazioni ottenute hanno dato utili indicazioni sull'esposizione sia domestica che nei luoghi di lavoro ai PFC. Per quanto riguarda l'uomo, l'alimentazione (acqua, carne, pesce) è stata individuata come la principale fonte di assunzione di PFC, sebbene anche l'ingestione di polvere (soprattutto per i bambini) sia una causa di contaminazione da non sottovalutare [23]. Gli effetti sistemici di questi composti sono molteplici: i PFC possono infatti alterare il metabolismo degli acidi grassi, disturbare il sistema riproduttivo, indurre effetti negativi sul fegato e sul sistema immunitario, e sono inoltre risultati essere una causa importante nella formazione di neoplasie [8].

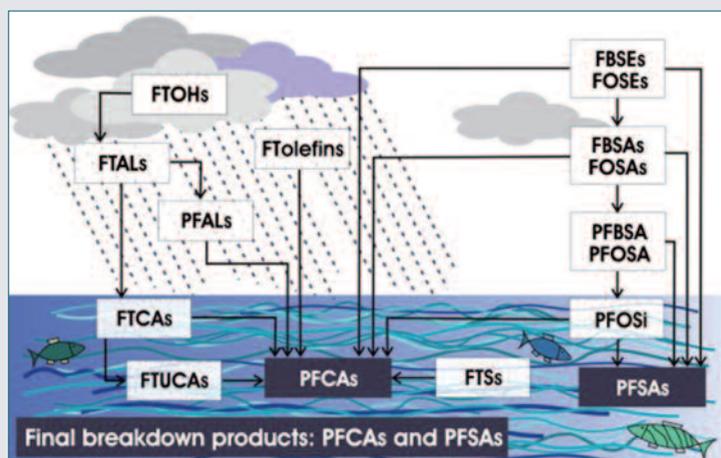


Fig. 1 - FTOHs (alcooli di fluorotelomeri); FTALs (aldeidi di fluorotelomeri); FTolefins (olefine di fluorotelomeri); PFALs (perfluoroaldeidi); FTCAs (acidi carbossilici di fluorotelomeri); FTUCAs (acidi carbossilici insaturi di fluorotelomeri); PFCAs (acidi carbossilici perfluoroalchilati); FTSS (sulfonati di fluorotelomeri); FBSEs (fluorobutan sulfonamidoetanolo); FOSEs (fluorottan sulfonamidoetanolo); FBSAs (fluorobutan sulfonamidi); FOSAs (fluorottan sulfonamidi); PFBSA (perfluorobutan sulfonamidi); PFOSA (perfluorottan sulfonamidi); PFSAs (perfluorosulfonamidi). adattata da [64]

Metodologie di analisi di PFOA e PFOS

Materiali da laboratorio

Date le particolari caratteristiche chimico-fisiche di questi composti e le basse concentrazioni con cui sono presenti nelle matrici ambientali, è necessario adottare delle accortezze particolari, durante l'intero processo di analisi. Una delle principali peculiarità di queste metodologie è sicuramente riconducibile ai potenziali interferenti e/o sorgenti di contaminazione. In generale per ogni analita perfluorurato, ma maggiormente per quelli ubiquitari e persistenti come PFOA e PFOS, è fondamentale che, dal momento del campionamento fino a quello della determinazione strumentale, venga evitato il contatto del campione con materiale vetroso e con materiale plastico (contenitori, tubi, filtri, vial) a base di teflon o di altro fluoro-polimero (politetrafluoroetilene - PTFE - o polivinilidene fluoruro - PVDF): da una parte il vetro è in grado di adsorbire sulla sua superficie i composti perfluorurati, con conseguente perdita di analita, dall'altra teflon o altri fluoro-polimeri potrebbero rilasciare additivi perfluorurati (PFOA molto utilizzato) nel campione con conseguente contaminazione. Polipropilene e polietilene sono le uniche materie plastiche alternative che risultano essere adatte come materiale da laboratorio per il campionamento, il trattamento del campione e l'analisi di questi analiti. Anche durante la fase di filtrazione del campione deve essere fatta attenzione al materiale dei filtri utilizzati. Vanno quindi evitati i più comuni fluoropolimeri come PTFE o PVDF, mentre possono essere utilizzati filtri di nylon. In un lavoro di Yamashita *et al.* [24] è stata valutata e quantificata ogni potenziale fonte di interferenza durante il processo analitico (come ad esempio vial e setto del relativo tappo per autocampionatore, filtri impiegati per la purificazione del campione prima delle corse cromatografiche, soluzioni utilizzate per la preparazione del campione, contenitori usati per lo stoccaggio dei campioni, solventi utilizzati per le fasi mobili). In questo modo è stato possibile rimuovere queste fonti d'errore e abbassare il limite di rivelabilità e di quantificazione del metodo di analisi.

Trattamento del campione

Per quanto riguarda la preparazione del campione, l'estrazione in fase solida (SPE) è il metodo più usato [25, 26]. Consente di effettuare contemporaneamente una pulizia del campione, rimuovendo potenziali interferenti e semplificando la matrice, e anche una concentrazione di 10-1.000 volte dell'analita target. Quest'ultimo aspetto è di fondamentale importanza per ottenere un campione in cui l'analita o una serie di analiti di interesse siano presenti in concentrazioni quantificabili correttamente e con la minor incertezza possibile.

Le tipologie di fasi adsorbenti più utilizzate per l'estrazione in fase solida di composti perfluorurati risultano essere fasi miste idrofobiche/polari costituite da un copolimero di divinilbenzene e vinilpirrolidone (HLB) e resine a scambio anionico debole (WAX). Meno impiegate sono le fasi stazionarie apolari come C18 o a catena più corta (C8 o C4) meno ritenitive. Taniyasu *et al.* [27] hanno confrontato le perfor-

mance di cartucce WAX e HLB sulla base del recupero percentuale per circa venti composti perfluorurati. I risultati ottenuti sono stati nella maggior parte dei casi comparabili (con recuperi fra l'85 e il 107%), tranne per i composti perfluorurati a catena carboniosa più corta (C4-C6) per i quali le HLB presentano una minor interazione idrofobica ed hanno evidenziato recuperi decisamente più bassi (inferiori al 30%). Inoltre, fasi stazionarie WAX hanno mostrato una maggiore riproducibilità nella procedura di estrazione rispetto alle fasi HLB.

Anche il rapporto fra quantità di fase adsorbente nella cartuccia SPE e di campione è un parametro molto importante nella pratica sperimentale: con cartucce di tipo WAX si utilizzano in genere circa 150 mg di fase stazionaria per 200-300 ml di campione, mentre per le HLB sono stati caricati anche 500 ml di campione per 200 mg di fase solida [21].

Lo sviluppo di fasi adsorbenti alternative a quelle discusse, comporta ovviamente la necessità di condurre studi approfonditi sulle loro prestazioni, caratterizzarne i meccanismi con cui analiti perfluorurati interagiscono e si adsorbono sulla fase solida e quindi ottimizzare la procedura di estrazione tramite il ruolo dei solventi eluenti. Questo aspetto è ampiamente in fase di studio ed approfondimento da parte degli stessi autori di questo lavoro, nei riguardi di un materiale adsorbente anch'esso perfluorurato già studiato in anni passati ma mai utilizzato con analiti perfluorurati [28]. Si tratta di comprendere la natura delle interazioni tra catene alchiliche perfluorurate con cui viene derivatizzata la fase stazionaria e quelle dei PFC e sfruttarle a fini analitici per l'intrappolamento e l'arricchimento degli analiti a partire dal campione acquoso. Poiché alla base delle interazioni vi è l'affinità tra gli atomi di fluoro presenti sull'analita e sulla fase adsorbente, si utilizza il termine *Fluorous-SPE* (F-SPE) per descrivere questa metodologia.

Un ulteriore aspetto innovativo deriva dalla possibilità di utilizzare la tecnica SPE e F-SPE implementata in sistemi on-line [29-31], in cui la



procedura viene integrata in sistemi HPLC/MS e automatizzata grazie alla possibilità di programmare le diverse parti strumentali utilizzate (pompe e valvole multiporte) riducendo notevolmente i tempi di analisi e aumentando la riproducibilità del risultato.

In caso di trattamento di campioni contenenti PFC sono state utilizzate anche altre tecniche di estrazione, come ad esempio l'estrazione liquido-liquido (LLE) o quella pressurizzata con solvente (PLE). Quest'ultima è una tecnica nella quale il campione è contenuto in un recipiente riscaldato nel quale il solvente di estrazione viene pompato ad elevata pressione. L'alta temperatura favorisce la solubilità degli analiti mentre, allo stesso tempo, l'elevata pressione mantiene il solvente in forma liquida ed incrementa la velocità di desorbimento degli analiti dalla matrice. Questa tecnica, oltre a ridurre i tempi di analisi e il consumo di solvente, è risultata essere molto utile con matrici solide come sedimenti e fanghi [34, 35]. In alternativa alle tecniche di estrazione citate, è stata sperimentata con successo l'analisi di PFC in acque di scarico attraverso l'iniezione direttamente nel sistema separativo HPLC di grandi volumi di campione (550 μ l), senza sottoporre lo stesso ad alcun trattamento iniziale oltre alla centrifugazione allo scopo di eliminare il particolato sospeso. Tramite questo approccio è stato possibile raggiungere limiti di quantificazione dell'ordine di ng/L [36].

Tecniche per la rivelazione quantitativa

Per quanto riguarda la determinazione quantitativa dei PFC, sono state sperimentate con successo diverse tecniche. Il detector più utilizzato, in particolare in accoppiamento ad una tecnica cromatografica (HPLC o GC) è indubbiamente lo spettrometro di massa (MS) [37, 38]. Sono anche stati pubblicati lavori nei quali è stato utilizzato un sistema elettroforetico con rivelazione fotometrica indiretta che prevede la derivatizzazione degli analiti con sonde cromofore [39]. I limiti di rivelazione raggiunti per la separazione multicomponente di una serie omologa di acidi carbossilici perfluoro alchilici, si sono dimostrati dell'ordine di 0,6-2,4 mg/L. È stata inoltre sperimentata la rivelazione conduttimetrica [40] accoppiata ad HPLC, ma i limiti di rivelazione osservati (0,1 mg/L) erano ancora una volta ben superiori a quanto può essere ottenuto con il detector a spettrometria di massa (LOQ dell'ordine di ng/L in matrici biologiche, e fino a due ordini di grandezza inferiore per matrici ambientali acquose). Infine, esistono esempi di applicazioni che utilizzano tecniche di rivelazione meno diffuse, come ad esempio una variante della spettroscopia IR [41] condotta nella regione spettrale del medio infrarosso, oppure metodi radiochimici [42], o ancora la spettroscopia di risonanza magnetica nucleare ^{19}F -NMR [43, 44].

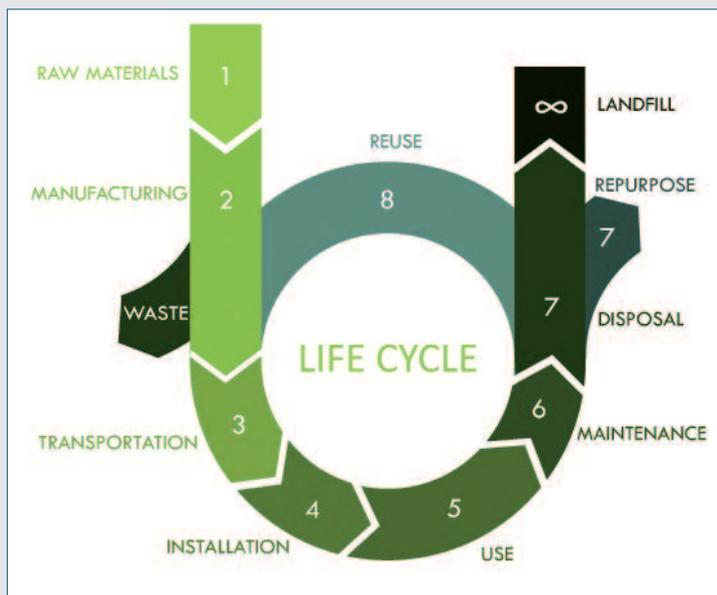
Sistemi GC-MS possono essere usati per la determinazione diretta di PFC neutri e volatili [45] come i derivati sulfonamidici o i cosiddetti fluorotelomeri (oligomeri di diversa natura chimica - principalmente alcoli, aldeidi, acidi carbossilici, olefine, sulfonati - parzialmente fluorurati, nei quali solo una porzione compresa tra il 20% e il 50% della catena carboniosa è costituita da gruppi perfluorometilenici) i quali hanno un'elevata pressione di vapore. Tutti i composti perfluorurati con gruppi acidi



non possono invece essere determinati direttamente, ma è necessaria una procedura di derivatizzazione prima dell'analisi gas-cromatografica per renderli volatili. Le tipologie di derivatizzazione utilizzate sono quelle di benzil-esterificazione [46] o metil-esterificazione [47], anche se in generale presentano alcune problematiche inerenti la scarsa riproducibilità della resa di reazione [48] e, come nel caso del PFOS, la formazione di derivati poco stabili [49]. In tal senso, quindi, i sistemi accoppiati LC-MS risultano essere i più affidabili per l'analisi quantitativa e qualitativa dei composti perfluorurati [37, 50, 51] in quanto non richiedono alcuna derivatizzazione chimica degli analiti. Per quanto riguarda la parte cromatografica, in generale la separazione dei PFC viene effettuata su colonne apolari (C8 o C18). In questo modo è possibile risolvere cromatograficamente PFC di natura chimica diversa e non i diversi isomeri conformazionali di un medesimo analita. Tipicamente, l'eluizione avviene in condizioni di gradiente con fasi mobili costituite da miscele di metanolo o acetonitrile, acqua e acetato d'ammonio (1-2 mM). La concentrazione dell'additivo, utilizzato come fonte di ione ammonio, ha un preciso significato per la ionizzazione in spettrometria di massa del campione e l'ottimizzazione della sua concentrazione in tipiche applicazioni analitiche è stato oggetto di studio [52].

Sistemi a spettrometria di massa per l'analisi di PFC

Quando si parla di spettrometri di massa (MS), occorre differenziare tra la sorgente di ioni (interfaccia tra sistema cromatografico e detector MS) e il tipo di analizzatore che separa le diverse specie ioniche e ne



misura il rapporto massa/carica. La rivelazione di PFC viene preferenzialmente svolta tramite interfaccia ESI (Electrospray Ionization) in modalità negativa: ovvero i potenziali applicati alla sorgente portano alla formazione di ioni negativi. Questo risulta essere particolarmente efficace per quei composti perfluorurati già presenti in forma ionica o comunque facilmente ionizzabili, come ad esempio gli acidi carbossilici perfluoroalchilici [53].

Per quanto riguarda gli analizzatori di massa per la determinazione di PFC, i più utilizzati sono quello a tempo di volo (TOF) [54], quadrupolo (Q) o triplo quadrupolo (QqQ) [55, 56], trappola ionica (IT) [12, 57], o combinazioni di questi (come ad esempio il Q-TOF) [29]. Berger e il suo gruppo di ricerca [58] hanno svolto studi comparativi fra tre diversi sistemi di rilevazione (IT, QqQ e TOF ad alta risoluzione) per l'analisi di composti perfluorurati, utilizzando una strumentazione LC-MS con interfaccia ESI. Il sistema TOF-MS si è dimostrato essere quello ottimale per determinazioni quantitative, garantendo un'elevata sensibilità (rivelazione consentita fino a 2 pg di analita iniettato in colonna) e selettività, mentre l'analizzatore a trappola ionica si è rivelato il migliore per scopi qualitativi, consentendo anche l'identificazione di isomeri ramificati di alcuni PFC alchilici [59, 60-62]. Accade spesso, però, che i due concetti, determinazione qualitativa e quantitativa, non siano completamente scollegati. Tra le necessità più ricorrenti durante un'analisi LC/MS vi è quella di effettuare una misura affidabile della concentrazione dell'analita e contemporaneamente avere la sicurezza qualitativa che l'analita determinato sia esattamente quello ricercato. Questo può essere ottenuto tramite l'impiego della massa accurata, in grado di individuare masse esatte fino alla quinta cifra decimale, oppure con l'accesso ad ulteriori informazioni strutturali sugli analiti di interesse. Diverse strumentazioni in grado di operare in modalità tandem-MS offrono questa possibilità, ovvero di fornire dati aggiuntivi sulla frammentazione degli analiti in modo da avere la certezza strutturale

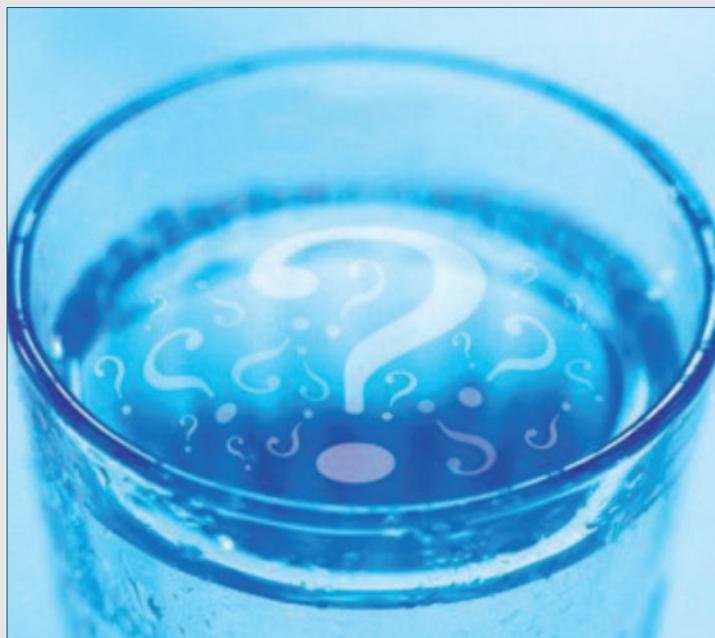
che si sta osservando esattamente lo ione del composto che si vuole determinare. Vi sono a disposizione analizzatori in grado di operare un solo stage di frammentazione (come ad esempio tripli quadrupoli o Q-TOF) oppure multistage, come ad esempio la trappola ionica.

Del punto di vista della rivelazione MS, i PFC sono molecole che non presentano delle problematiche importanti. Si ionizzano molto facilmente e in genere presentano spettri di frammentazione non complessi. La spettrometria di massa quindi permette in modo sicuro e non eccessivamente laborioso di identificare con sicurezza i composti perfluorurati; vengono in genere prese in considerazione le transizioni $m/z = 413 \rightarrow 169$ (corrispondente a $C_3F_7^-$) per il PFOA e $m/z = 499 \rightarrow 99$ (corrispondente a FSO_3^-) per il PFOS [63-65].

Conclusioni e prospettive future

I numerosi studi di base ed applicativi che in questi ultimi anni sono stati presentati alla comunità scientifica attraverso la pubblicazione dei risultati ottenuti, hanno positivamente contribuito ad innalzare l'attenzione nei riguardi dei PFC. Le peculiari caratteristiche chimico-fisiche di tali composti costituiscono il motivo principale dell'interesse scientifico attorno alla determinazione di tali molecole.

A partire dalle metodologie più comuni che si sono affermate per il trattamento dei campioni, l'estrazione in fase solida e la successiva analisi, si sta continuamente cercando di individuare approcci alternativi ed innovativi in grado di unire un arricchimento selettivo di tali composti con tecniche separative estremamente sensibili: il risultato atteso può essere quello di costituire un metodo di analisi capace di raggiungere limiti di quantificazione sempre più bassi abbinato ad un consumo limitato di solventi organici ed additivi grazie a tempi di analisi ridotti (on-line F-SPE, UHPLC) sia in fase di preparazione del campione, sia durante l'analisi.



Bibliografia

- [1] Y. Wu *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2012, **1219**, 54.
- [2] E. Kissa, *Fluorinated Surfactants and Repellents*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [3] M. So *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4056.
- [4] B. Veyrand *et al.*, *Chemosphere*, 2011, **85**, 473.
- [5] B.D. Key *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31**, 2454.
- [6] A. Karrman *et al.*, *Anal. Chem.*, 2005, **77**, 864.
- [7] H. Lehmler, *Chemosphere*, 2005, **58**, 1471.
- [8] C. Lau *et al.*, *Toxicol. Sci.*, 2007, **99**, 366.
- [9] D. Muir *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 3463.
- [10] C.M. Butt *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2010, **408**, 2936.
- [11] J. Giesy, K. Kanna, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 5517.
- [12] N. Yamashita *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**, 2634.
- [13] L. Haug *et al.*, *Chemosphere*, 2010, **80**, 1137.
- [14] A. Schuetze *et al.*, *Chemosphere*, 2010, **78**, 647.
- [15] K. Kannan *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4489.
- [16] D. Hagen *et al.*, *Anal. Biochem.*, 1981, **118**, 336.
- [17] S.A. Mabury *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 2857.
- [18] S.A. Mabury *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 3316.
- [19] W. D'Hollander *et al.*, *Chemosphere*, 2010, **81**, 478.
- [20] Stockholm Convention, www.pops.int
- [21] M. Houde *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 9397.
- [22] B. Veyrand *et al.*, *Chemosphere*, 2011, **85**, 473.
- [23] S. Haug *et al.*, *Environment International*, 2011, **37**, 687.
- [24] N. Yamashita *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 5522.
- [25] S. van Leeuwen, J. De Boer, *J. Chromatogr. A*, 2007, **1153**, 172.
- [26] S. Taniyasu *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2008, **619**, 221.
- [27] S. Taniyasu *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1093**, 89.
- [28] N. Marchetti *et al.*, *Anal. Chem.*, 2012, **84**, 7136.
- [29] W.W. Buchberger, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 603.
- [30] F. Gosetti *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 7864.
- [31] R. Enevoldsen, R.K. Juhler, *Anal. BioAnal. Chem.*, 2010, **398**, 1161.
- [32] C. Gonzalez-Barreiro *et al.*, *Anal. BioAnal. Chem.*, 2006, **386**, 2123.
- [33] B. Szostek *et al.*, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2006, **20**, 2837.
- [34] M. Llorca *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 4840.
- [35] R. Algaza *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2005, **1083**, 1.
- [36] M.M. Schultz *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**, 289.
- [37] P. de Voogt, M. Saez, *Trend in Anal. Chem.*, 2006, **25**, 326.
- [38] A. Jahnke, U. Berger, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 410.
- [39] L. Wojcik *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2006, **1128**, 290.
- [40] H. Hori *et al.*, *Chemosphere*, 2004, **57**, 273.
- [41] G.N. Hebert *et al.*, *Anal. Chem.*, 2004, **76**, 781.
- [42] J.P. Vanden Heuvel *et al.*, *J. Biochem. Toxicol.*, 1991, **6**, 83.
- [43] C.A. Moody *et al.*, *Anal. Chem.*, 2001, **73**, 2200.
- [44] S. Mabury *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 545.
- [45] J.W. Martin *et al.*, *Anal. Chem.*, 2002, **74**, 584.
- [46] M. Ylino *et al.*, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 1985, **14**, 713.
- [47] J. Belisle, D.F. Hagen, *Anal. Biochem.*, 1980, **101**, 369.
- [48] J.A.K. Bonesteel, M.A. Kaiser, Workshop Anal. Methods PFOA, Hamburg, Germany, 2003.
- [49] F. Hekster *et al.*, Perfluoroalkylated Substances: Aquatic Environmental Assessment, Ministry of Transport, Public Works and Water Management, Report RIKZ 2002.043, The Hague, The Netherlands, 2002.
- [50] D. Barcelò *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2010, **1217**, 4004.
- [51] S. Dolman, M. Pelzing, *J. Chromatogr. B*, 2011, **879**, 2043.
- [52] K. Inoue *et al.*, *J. Chromatogr. B*, 2004, **810**, 49.
- [53] D. Barcelò *et al.*, *Anal. BioAnal. Chem.*, 2006, **386**, 953.
- [54] J. Martin *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 373.
- [55] J. Hu, J. Yu, *Chromatographia*, 2010, **72**, 411.
- [56] E. Villaverde *et al.*, *Anal. BioAnal. Chem.*, 2012, **402**, 509.
- [57] M. Llorca *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2009, **1216**, 7195.
- [58] U. Berger *et al.*, *Eur. J. Mass Spectrom.*, 2004, **10**, 579.
- [59] B. Boulanger *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2005, **39**, 74;
- [60] B. Boulanger *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, **38**, 4064.
- [61] K. Saito *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 2010, **658**, 141.
- [62] M. Beser *et al.*, *J. Chromatogr. A*, 2011, **1218**, 4847.
- [63] S. Poothong *et al.*, *J. Hazardous Mater.*, 2012, **205**, 139.
- [64] K. Hansen *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**, 766.
- [65] K. Hansen *et al.*, *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 1681.

ABSTRACT

Determination of Perfluorinated Substances in the Environment

Perfluorinated chemicals (PFC) are nowadays widely spread in the environment. They can be found in soils, sediments, superficial waters, particulate matter and in both animals and humans tissues or organs. PFC are characterized by environmental persistence and can have negative side effects for the biota where they accumulate. Advanced analytical methodologies providing for high sensitivity and selectivity are required for the determination of PFC in complex matrices.