



Determinación de compuestos poli- y perfluoroalquilados (PFAS) en aguas continentales y de consumo en Cataluña mediante LC – MS/MS

Máster en Técnicas Cromatográficas Aplicadas

Daniel Vera Castro

Trabajo de fin de máster

Tutora académica: Carme Aguilar Anguera

Tutora de prácticas: Dolors Martínez Peral



Tarragona 2024

Índice

1. Introducción.....	3
1.1 Información sobre la empresa en la que se ha desarrollado el TFM.	3
1.2 Contexto y relevancia de los PFAS.....	4
1.3 Estado de la cuestión sobre la determinación de PFAS en agua de consumo.....	8
2. Objetivo	10
3. Parte experimental	11
3.1 Materiales y reactivos	11
3.2 Preparación de soluciones de calibración y patrones internos.....	11
3.3 Instrumentación	12
3.4 Tratamiento de muestras	13
3.5 Método analítico	13
3.6 Linealidad	16
4. Resultados y discusión	18
4.1 Identificación y cuantificación de PFAS.....	18
4.2 Relación entre la concentración de $\Sigma 20$ PFAS y su procedencia	20
4.3 Concentración de PFAS en agua de pozos, minas y entrada de ETAP	23
5. Conclusión.....	27
6. Referencias	28

1. Introducción

1.1 Información sobre la empresa en la que se ha desarrollado el TFM.

Ematsa (Empresa Municipal Mixta de Aguas de Tarragona), ubicada en la provincia Tarragona, España. Es una sociedad mixta participada por el Ayuntamiento de Tarragona y Sorea (grupo Agbar), que cuenta con más de 25 años de experiencia realizando análisis en todo tipo de aguas, muestras sólidas, suelos, lodos, sedimentos y gases. La empresa gestiona el ciclo integral del agua, ofreciendo servicios de ingeniería, obras y laboratorio, con el compromiso de garantizar el suministro de agua de máxima calidad y con bajo impacto ambiental a la ciudadanía de Tarragona, La Canonja, Els Pallaresos y El Catllar. Ematsa cuenta con un laboratorio de Control Técnico Sanitario Global del agua, que está acreditado bajo las normas de calidad: ISO2200, ISO14001, ISO9001, ISO17025 y tiene como función controlar las aguas potables, subterráneas, superficiales, de la red de alcantarillado municipal y también los vertidos, ya sean de aguas residuales, urbanas o industriales, así como los residuos sólidos.

La actividad del laboratorio basa en servicios técnicos y analíticos, en donde se efectúa un control analítico en todas las matrices ambientales. Además, se realizan análisis fisicoquímicos, microbiológicos, forenses medioambientales, toxicológicos forenses, análisis de materias primas y desarrollo de nuevos métodos analíticos. Ematsa también se basa en servicios de consultoría e ingeniería, enfocados en la vigilancia, inspección y consultoría medioambiental, seguridad, control de calidad de las aguas de baño y limpieza litoral, control de emisarios submarinos y el seguimiento e implantación de normas de calidad: ISO2200, ISO14001, ISO9001, ISO17025. Esta última, tiene como objetivo acreditar que los laboratorios disponen de un sistema de gestión de calidad, son técnicamente competentes y son capaces de generar resultados técnicamente válidos. Esto quiere decir que, el laboratorio de Ematsa al estar acreditado hace más de 20 años bajo la norma UNE-EN ISO17025 por la “Entidad Nacional de Acreditación, ENAC”, asegura que los resultados facilitados por el laboratorio sean fiables y de confianza.

Entre los análisis que se llevan a cabo en el laboratorio, los relacionados con el agua de consumo deben estar regidos por el Real decreto 3/2023, del 10 de enero, el cual establece los criterios técnico-sanitarios de calidad de agua de consumo humano que tiene por objetivo proteger la salud de las personas, garantizando la salubridad y limpieza del agua e incluye el requerimiento de que los métodos de análisis sean acreditados por la Norma UNE-EN ISO/IEC 17025. Ematsa en su empeño de incorporar los nuevos parámetros que exige la normativa, dispone de la instrumentación y tecnología suficiente para llevar a cabo diversos ensayos en la detección de compuestos como ácidos haloacéticos, acrilamida, hormonas, pesticidas, sustancias per- y polifluoroalquiladas (PFAS, por su acrónimo en inglés -Per and Polyfluorinated Alkyl Substances), entre muchos otros que figuran en el Alcance de la Acreditación (Anexo técnico N.º 142/LE354 Rev. 37) con fecha de entrega en vigor: 6 de noviembre de 1998. A medida que transcurre el tiempo, se han ido incorporando nuevos compuestos objetivos a la normativa. Por ejemplo, recientemente el Real decreto 3/2023 ha aprobado la obligatoriedad de controlar los PFAS en aguas de consumo.

1.2 Contexto y relevancia de los PFAS

Los PFAS engloban un amplio grupo de sustancias que empezaron a sintetizarse en los años 50, con propiedades únicas que repelen aceites, agua y polvo, y presentan una gran variedad de aplicaciones industriales, por lo que se estima que en el mercado hay actualmente más de 4700 sustancias distintas (Paraira y Boleda, 2023). Estas sustancias han sido incorporadas en varios productos como envases, sartenes, electrodomésticos, alfombras, telas, pintura, artículos de cuidado personal, para sectores tan diversos como la industria textil, fabricación de material sanitario o el procesado de alimentos. (De Silva *et al.*, 2020; Glüge *et al.*, 2020; Mueller y Schlosser, 2020; Paraira y Boleda, 2023).

Debido a sus propiedades químicas proporcionadas por la unión extremadamente estable de los enlaces carbono-flúor, hacen que sean resistentes al agua, al calor y muy difíciles de degradar una vez llegan al medio ambiente (De Silva *et al.*, 2020; Paraira y Boleda, 2023).

Químicamente, los PFAS se caracterizan por tener enlaces carbono-flúor. Concretamente, estos compuestos consisten en una cadena hidrofóbica de longitud variable que está fluorada (total o parcialmente) y de un grupo hidrofílico. Los PFAS pueden clasificarse en dos categorías principales: sustancias perfluoroalquiladas y sustancias polifluoroalquiladas. Las sustancias perfluoroalquiladas consisten en dos partes, una que contiene átomos de carbono unidos a átomos de flúor (grupo perfluoroalquílico) y otra que no contiene flúor. En cambio, las sustancias polifluoroalquiladas contienen, además del grupo perfluoroalquílico, enlaces carbono-hidrógeno (Muir *et al.*, 2019) como se muestra en la estructura de la siguiente figura.

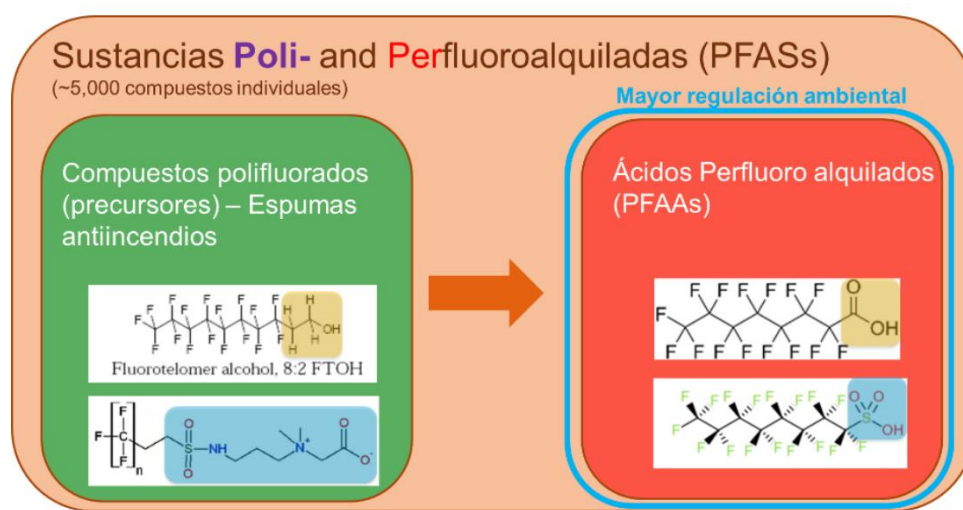


Figura 1. Estructura química de algunos PFAS (Tomado de Diaz, 2023). La parte verde corresponde a compuestos polifluoroalquilados por la presencia de Hidrogeno enlazado al Carbono. La parte roja corresponde a compuestos perfluoroalquilados.

Los PFAS por sus características, están considerados Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP o en sus siglas en ingles POPs, persistent organic pollutants) y son sustancias que se caracterizan por ser:

- Persistentes: Los PFAS no muestran signos de degradación u oxidación.
- Bioacumulables: Los PFAS más estudiados en este tema han sido principalmente el ácido perfluorooctanosulfónico (PFOS) y el ácido perfluorooctanoico (PFOA), por su relación con el riesgo de exposición a humanos evidenciada por su presencia en

sangre (Cserbik *et al.*, 2024; Mueller y Schlosser, 2020; Paraira y Boleda, 2023), por medio de la alimentación, el agua de consumo, y tienen potencial bioacumulativo significativo (Abunada *et al.*, 2020; De Silva *et al.*, 2020; Crone *et al.*, 2019; Cserbik *et al.*, Domingo y Nadal, 2019). Los PFAS de cadena larga se concentran en el cuerpo humano por reabsorción renal, por lo que no pueden ser excretados.

- Altamente tóxicos: Basado en el límite reglamentario extremadamente bajo para agua potable y en el establecimiento de una correlación entre la exposición a estos compuestos y los efectos adversos en la salud humana, tales como incremento en los niveles de colesterol y propiedades carcinogénicas (Cserbik *et al.*, 2024), por lo que algunos PFAS han sido gradualmente prohibidos o restringidos, siendo sustituidos por nuevos PFAS de cadena más corta (Abunada *et al.*, 2024; Paraira y Boleda, 2023).

El uso continuado de estos compuestos ha llegado a su dispersión al medio ambiente, de modo que, hasta el día de hoy, se han detectado miles de PFAS en diferentes medios como ríos, mares, suelo, aire y en sistemas biológicos (Abunada *et al.*, 2020; Muir *et al.*, 2019), debido a su producción a nivel industrial y elevado uso en múltiples aplicaciones. Según De Silva *et al.*, (2021), Paraira y Boleda, (2023) y PerkinElmer (2024), estos compuestos siguen tres rutas básicas de difusión (Figura 2):

1. Emisión al aire a través de gases de escape, volatilización y polvo, que luego se precipitan sobre aguas superficiales y suelos con la subsiguiente infiltración a aguas subterráneas.
2. Descarga directa desde las industrias a aguas superficiales y subterráneas.
3. Eliminación incompleta en las estaciones depuradoras de aguas residuales.

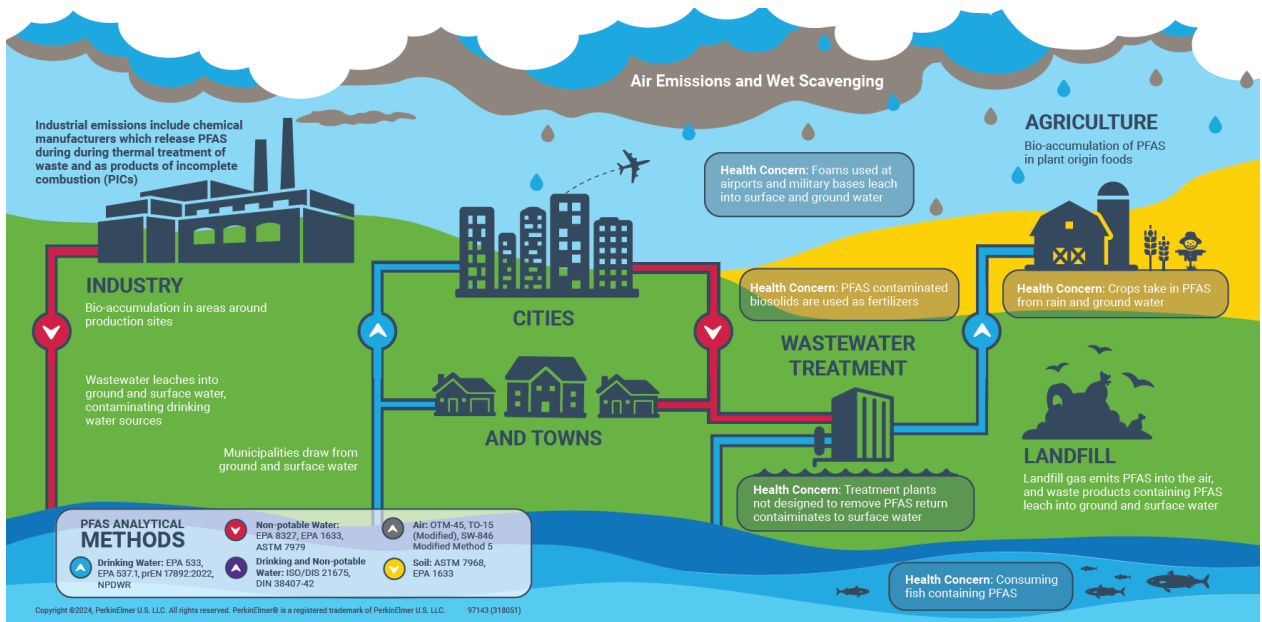


Figura 2. Rutas de difusión de PFAS al medio ambiente. Tomado de infografía realizada por PerkinElmer (2024).

Debido a la facilidad con la que los PFAS llegan a aguas oceánicas y continentales, en 2006, se declaró la prohibición del uso de PFOS y sus derivados en la Unión Europea. En 2009, estas sustancias fueron añadidas a la lista del Anexo de la Convención de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes. PFOA y sus derivados también se incluyeron en la lista de sustancias prioritarias establecida en la Directiva Marco del Agua. La Directiva 2020/2184 (DAC) introdujo por primera vez la obligatoriedad de controlar los PFAS en aguas de consumo. Recientemente, se aprobó el Real Decreto 3/2023, el cual define un parámetro sumatorio ($\Sigma 20$ PFAS. $0,10 \mu\text{g/L}$) y determina los PFAS considerados como contaminantes de preocupación emergente en agua de consumo. La siguiente tabla, muestra los PFAS que están siendo regulados, en donde (*) son los compuestos que deben tener un control de sus valores paramétricos con un límite de detección inferior a $0,07 \mu\text{g/L}$. Estos valores paramétricos solo serán válidos hasta el 2 de enero de 2026.

Tabla 1. Analitos por evaluar incluidos en el estudio y su nombre abreviado.

Compuesto	Abreviación	Compuesto	Abreviación
Ácido perfluorooctanoico *	PFOA	Ácido perfluorooctanosulfónico *	PFOS
Ácido perfluorononanoico *	PFNA	Ácido perfluorononanosulfónico	PFNS
Ácido perfluorohexanosulfónico *	PFHxS	Ácido perfluorohexanoico	PFHxA
Ácido perfluorobutanosulfónico	PFBS	Ácido perfluorobutanoico	PFBA
Ácido perfluorodecanosulfónico	PFDS	Ácido perfluorodecanoico	PFDA
Ácido perfluorododecanosulfónico	PFDoS	Ácido perfluorododecanoico	PFDoDA
Ácido perfluoroheptanosulfónico	PFHpS	Ácido perfluoroheptanoico	PFHpA
Ácido perfluoropentanosulfónico	PFPeS	Ácido perfluoropentanoico	PFPeA
Ácido perfluorotridecanosulfónico	PFTTris	Ácido perfluorotridecanoico	PFTTrDA
Ácido perfluoroundecanosulfónico	PFUnS	Ácido perfluoroundecanoico	PFUnDA

1.3 Estado de la cuestión sobre la determinación de PFAS en agua de consumo.

Debido a los bajos niveles de concentración en los que deben detectarse los PFAS, ya que naturalmente suelen encontrarse en concentraciones de pg/L a µg/L en fuentes de agua, los métodos analíticos deben tener una alta sensibilidad (Roberts *et al.*, 2017; Tran *et al.*, 2023), por lo que suelen detectarse con la ayuda de espectrometría de masas (Igarashi *et al.*, 2021). Un estudio llevado a cabo por Al Amin *et al.*, (2020), reúne múltiples investigaciones desde 1999 hasta el 2019 en donde se estudian los métodos analíticos utilizados para el análisis PFAS en matrices acuosas, solidas, gaseosas y biológicas. De esta revisión se tomaron solo las investigaciones realizadas en matrices acuosas comprendidas como: Agua subterránea, agua de lago, agua de rio, agua superficial, agua de mar, agua de grifo, agua potable, efluentes de depuradoras, agua residual, agua de lluvia y agua costera.

Según los datos recolectados, se puede apreciar como el mayor número de análisis (21 estudios) se llevaron a cabo por cromatografía líquida acoplado a espectrometría de masas (LC-MS), o acoplado a masas en tandem (LC-MS/MS). Un estudio utilizó cromatografía líquida de alta presión acoplado a espectrómetro de masas de alta resolución (UHPLC-HRMS), técnica mayormente usada para el análisis de PFAS iónicos, y en dos estudios se analizaron por cromatografía de gases acoplado a espectrómetro de masas (GC-MS), la cual puede ser usada para analizar PFAS volátiles y semi-volátiles. Adicionalmente, otras investigaciones como las de Boone *et al.*, (2019), Campo *et al.*, (2015), Chen y Yu, (2016), Coggan *et al.*, (2019), Eriksson *et al.*, (2017), Forster *et al.*, (2024), Gebbink y Leeuwen, (2020), Huerta *et al.*, (2022); Makey *et al.*, (2017), Tran *et al.*, (2023) y Roberts *et al.*, (2017), también usan LC-MS/MS para analizar PFAS en muestras de agua potable, agua continental y suero humano, y demuestran los óptimos resultados que ofrece esta instrumentación para determinar estos compuestos.

2. Objetivo

El objetivo principal de este trabajo es analizar la presencia de PFAS en muestras de agua continentales y agua de consumo, utilizando técnicas avanzadas, concretamente el acoplamiento LC-MS/MS mediante resultados validados con una confianza del 95% en un sistema controlado, en donde existe una trazabilidad desde la colecta de muestras hasta la entrega de informe, soportado por las acreditaciones obtenidas por el laboratorio. Además obtener información extra sobre la relación entre la concentración de PFAS y su fuente de procedencia. Para alcanzar este objetivo se plantean diferentes objetivos específicos.

- Familiarizarse con la metodología y llevar a cabo la correcta ejecución de este análisis para la identificación y cuantificación de PFAS en muestras de aguas procedentes de red de alcantarillado, grifo, estación de tratamiento de agua potable (ETAP), pozos, minas, depósitos, fuentes y ríos.
- Realizar la cuantificación por medio del coeficiente de determinación (R^2), y la correcta identificación por el criterio de tiempos de retención, y con la utilización de iones cualificadores de cada compuesto y su abundancia relativa respecto al ion cuantificador para así garantizar el cumplimiento de estas muestras bajo el Real Decreto 3/2023.

3. Parte experimental

3.1 Materiales y reactivos

La mezcla de patrones internos deuterados de PFAS (MPFAC-C-IS) de 2000 µg/L se obtuvo de Wellington Laboratories Inc. (Canadá), esta mezcla incluyen las siguientes sustancias: ácido perfluoro-n-(2,3,4-¹³C₃)butanoico (M3PFBA), ácido perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)octanoico (M2PFOA), ácido perfluoro-n-(1,2-¹³C₂)decanoico (MPFDA) y sodio perfluoro-1-(1,2,3,4-¹³C₄)-octanosulfonado (MPFOS) con una pureza química superior al 98% y una pureza isotópica de superior a 99%. La mezcla de patrones de 20 PFAS descritos en la Tabla 1. (ref. EU-5813-NSS) de 2000 µg/L con una pureza química superior a 98% fueron obtenidos de Wellington Laboratories Inc. (Canadá).

Metanol (MeOH), Acetonitrilo (ACN), ambos de grado LC-MS y el acetato de amonio fueron obtenidos de Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania). El ácido fórmico para espectrometría de masas se adquirió de Honeywell (Alemania). Se utilizó agua ultrapura obtenida mediante un sistema de purificación de agua Milli-Q Advantage A10 de Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania).

3.2 Preparación de soluciones de calibración y patrones internos.

Para preparar el patrón interno de 100 µg/L, se tomó un volumen 100 µL del patrón interno mix (MPFAC-C-IS) de 2000 µg/L y se enrasó en 2 mL con MeOH. Seguidamente, para preparar el patrón interno de trabajo de 1 µg/L se añadieron 20 µL del matraz de 2 mL previamente preparado y se enrasó en 2 mL de metanol. Finalmente, se transfirió un volumen de 1 mL a un vial de inyección de 1,5 mL debidamente rotulado con fecha de realización, código del patrón y concentración.

Para la preparar los patrones de calibrado de la recta, se preparó inicialmente una solución que contenía los PFAS a una concentración de 100 µg/L a partir de la mezcla del patrón mix de 20 PFAS (ref. EU-5813-NSS) de 2000 µg/L y se enrasó con MeOH. A partir de la solución patrón de 100 µg/L se prepararon los puntos de la recta en MeOH como lo indica la siguiente tabla.

Tabla 2. Preparación de puntos de la recta a partir de la solución de calibrado de 100 µg/L.

Punto	Volumen (µL) de patrón de 100 µg/L	Concentración final de PFAS (µg/L)	Volumen final enrasado con MeOH (mL)
P1	1	0,02	5
P2	5	0,1	5
P3	10	0,2	5
P4	25	0,5	5
P5	50	1	5
P6	40	2	2

Una vez preparados los puntos en sus respectivos matraces aforados, se transfirió un volumen de 1 mL de cada matraz a viales ámbar de 1,5 mL individualmente, debidamente rotulados con fecha de realización, código de patrón y concentración.

Se almacenaron todos los viales de 1,5 mL con los patrones preparados en nevera a 4°C hasta su uso.

3.3 Instrumentación

Las muestras de agua fueron analizadas por cromatografía líquida acoplado a un triple cuadrupolo (LC-MS/MS) usando un cromatógrafo Sciex ExionLC, equipado con cuatro

compartimientos, un autosampler, seis bombas acopladas, desgasificador y el compartimiento de las columnas. Se usaron una columna Gemini C18 110 A (100 x 2 mm x 3 μ m) Phenomenex (Torrance, USA) y seguidamente una columna Luna Omega PS C18 100 A (100 x 2,1 mm x 3 μ m) de Phenomenex (Torrance, USA) para conseguir la separación cromatográfica de compuestos. Para la identificación de analitos se utilizó un triple cuadrupolo Sciex 6500 Qtrap equipado con una fuente de ionización IonDrive Turbo V.

3.4 Tratamiento de muestras

Las muestras de agua fueron debidamente colectadas por el personal de muestreo en contenedores de polipropileno a los cuales se les fue asignado un código. Las muestras provenientes desde diferentes procedencias como, redes de distribución, depósitos, pozos, agua embotellada y minas, fueron almacenaron a 4°C. Previamente a su análisis, las muestras se atemperaron y se filtró un volumen de aproximadamente 10 mL a través de un filtro de 0,22 μ m con ayuda de una jeringa hacia tubos de centrifugas de fondo cónico previamente rotulados con el código de muestra. Posteriormente, un volumen de 500 μ L de las muestras filtradas fueron transferidos a viales ámbar de 1,5 mL igualmente rotulados con el código de muestra. A cada vial se le añadieron 475 μ L de MeOH, 10 μ L de ácido fórmico al 10% y 25 μ L de patrón interno de trabajo. Finalmente, la solución preparada en los viales fue inyectada en el cromatógrafo.

3.5 Método analítico

Para la separación cromatográfica, se utilizó como fase móvil A, 2 mM de acetato de amonio en H₂O MilliQ y como fase móvil B, Acetonitrilo:Metanol 2:1. El gradiente de elución utilizado fue 0 - 0,30 min 10% B, 0,30 – 1,50 min 50% B, 1.50 – 8 min 95% B, 8 – 12 min 95% B, 12 – 12,50 min 10% B, 12,50 – 14,50 min 10% B. El flujo de fase móvil fue 0,6

mL/min, la temperatura de la columna se mantuvo a 40°C y el volumen de inyección fue de 100 µL.

Para cuantificar y cualificar los PFAS, se utilizó el monitoreo de reacciones múltiples (MRM), con dos transiciones iónicas, la transición con mayor respuesta se tomó como ion cuantificador y la otra transición se tomó como ion cualificador. Los parámetros del MS/MS para los 20 compuestos fueron los siguientes: Una temperatura de 400 °C, IonSpray de polaridad negativa con un voltaje -3000 V, el tiempo de la ventana de detección fue de 80 segundos y un Dwell time mínimo de 3 ms y máximo de 250 ms. La información sobre la masa del ion, la energía de colisión (CE) y el potencial de desagrupamiento (EP) para cada ion se pueden ver en la Tabla 3.

Tabla 3. Fragmentos de ion cuantificador (Q1) y cualificador (Q3), tiempos de retención aproximado (T_R), energía de colisión, potencial de desagrupamiento y nombres abreviados de los 20 PFAS objetivo.

Compuesto	Q1 Mass (Da)	Q3 Mass (Da)	T_R	DP (voltios)	CE (voltios)
PFBA 1	213	169	3	-15	-12
PFBA 2	213	19	3	-15	-40
PFBS 1	299	80	4,2	-90	-64
PFBS 2	299	99	4,2	-90	-36
PFPeA 1	263	219	3,95	-30	-12
PFPeA 2	263	69	3,95	-30	-55
PFPeS 1	349	80	4,5	-70	-76
PFPeS 2	349	99	4,5	-70	-38
PFHxA 1	313	269	4,25	-20	-12
PFHxA 2	313	119	4,25	-20	-26
PFHxS 1	399	80	4,85	-105	-82
PFHxS 2	399	99	4,85	-105	-67
PFHpA 1	363	319	4,5	-25	-15

PFHpA 2	363	169	4,5	-25	-24
PFHpS 1	449	80	5,2	-70	-100
PFHpS 2	449	99	5,2	-70	-86
PFOA 1	413	369	4,9	-30	-14
PFOA 2	413	169	4,9	-30	-25
PFOS 1	499	80	5,6	-105	-106
PFOS 2	499	99	5,6	-105	-97
PFNA 1	463	419	5,3	-15	-17
PFNA 2	463	219	5,3	-15	-25
PFNS 1	549	80	6,05	-110	-113
PFNS 2	549	99	6,05	-110	-102
PFDA 1	513	469	5,7	-30	-16
PFDA 2	513	219	5,7	-30	-27
PFDS 1	599	80	6,5	-90	-142
PFDS 2	599	99	6,5	-90	-114
PFUDA 1	563	519	6,15	-20	-16
PFUDA 2	563	269	6,15	-20	-28
PFUDS 1	649	80	6,9	-70	-140
PFUDS 2	649	99	6,9	-70	-120
PFDoA 1	613	569	6,65	-30	-16
PFDoA 2	613	169	6,65	-30	-30
PFDoS 1	699	80	7,3	-160	-166
PFDoS 2	699	99	7,3	-160	-144
PFTTrDA 1	663	619	7,1	-45	-18
PFTTrDA 2	663	219	7,1	-45	-34
PFTTrDS 1	749	80	7,7	-70	-175
PFTTrDS 2	749	99	7,7	-70	-145
M2PFOA IS	415	370	4,9	-30	-14

M2PFDA IS	515	470	5,7	-30	-16
M4PFOS IS	503	80	5,6	-105	-100
M3PFBA IS	216	172	3,01	-15	-12

3.6 Linealidad

La linealidad de este método fue realizada usando una recta de calibrado con patrón interno de los 20 PFAS y seis puntos de concentración en un rango de 0,001 µg/L y 0,100 µg/L. Se utilizó el coeficiente de determinación (R^2) para evaluar el rango de linealidad. Se tomó el primer punto de la recta de calibrado como límite de cuantificación (LOQ). Para llevar a cabo la recta de calibrado se prepararon seis puntos de la siguiente manera:

Tabla 4. Construcción de la recta de calibrado a partir de los puntos preparados en Tabla 2.

Punto	Volumen (µL) de mix patrón interno de 1 µg/L	Volumen de los puntos correspondientes de 20 PFAS (µL)	Volumen de muestra de agua (µL)	Volumen de MeOH (µL)	Volumen de ácido fórmico al 10% en agua (µL)	Concentración final (µg/L)
P1	25	25	500	450	10	0,001
P2	25	25	500	450	10	0,005
P3	25	25	500	450	10	0,010
P4	25	25	500	450	10	0,025
P5	25	25	500	450	10	0,050
P6	25	25	500	450	10	0,100

La recta de calibrado se realizó todos los días antes de comenzar la secuencia con el objetivo de cuantificar las muestras analizadas el mismo día y evitar posibles variaciones del equipo. Adicionalmente, se elaboraron controles de calidad (QC) equivalentes a las concentraciones

de los puntos de la recta de calibrado, estos fueron inyectados cada 10 muestras reales para asegurar que el equipo cuenta con las condiciones adecuadas a lo largo del tiempo para realizar el análisis.

Se estableció una rutina para la realización de la secuencia, iniciando esta con la inyección de un blanco, seguido de la recta de calibrado, después un patrón de control al nivel del límite de cuantificación, posteriormente se inyectaron las muestras de agua de consumo separadas por controles de calidad y se finalizó la secuencia con un segundo patrón al nivel del límite de cuantificación. Las señales instrumentales de los controles de calidad inicial y final, con concentración en el límite de cuantificación no deben diferir entre ellas más de 15%.

Las concentraciones calculadas de PFAS se sometieron a diagramas de cajas y bigotes para obtener información extra sobre la relación que tiene la concentración y su lugar de procedencia.

4. Resultados y discusión

4.1 Identificación y cuantificación de PFAS

Para la correcta identificación de los compuestos estudiados, se estableció el criterio de aceptación del tiempo de retención de $\pm 0,25$ min respecto al tiempo de retención de la recta de calibrado (Figura 2) y también se estableció el criterio de aceptación de la abundancia relativa de los iones cuantificadores respecto a la abundancia del ion cuantificador (100%) según la tabla siguiente:

Tabla 5. Abundancia relativa entre el ion cuantificador y el ion cualificador. La columna izquierda muestra la relación de las señales que puede llegar a tener el ion cuantificador y el ion cualificador. La columna derecha muestra el porcentaje de variación que puede tener dicha relación. Adaptación de (Dg-sanco, 2013).

Abundancia relativa del ion cualificador respecto al ion cuantificador	Tolerancia
>50%	$\pm 20\%$
>20% hasta 50%	$\pm 25\%$
>10% hasta 20%	$\pm 30\%$
$\leq 10\%$	$\pm 50\%$

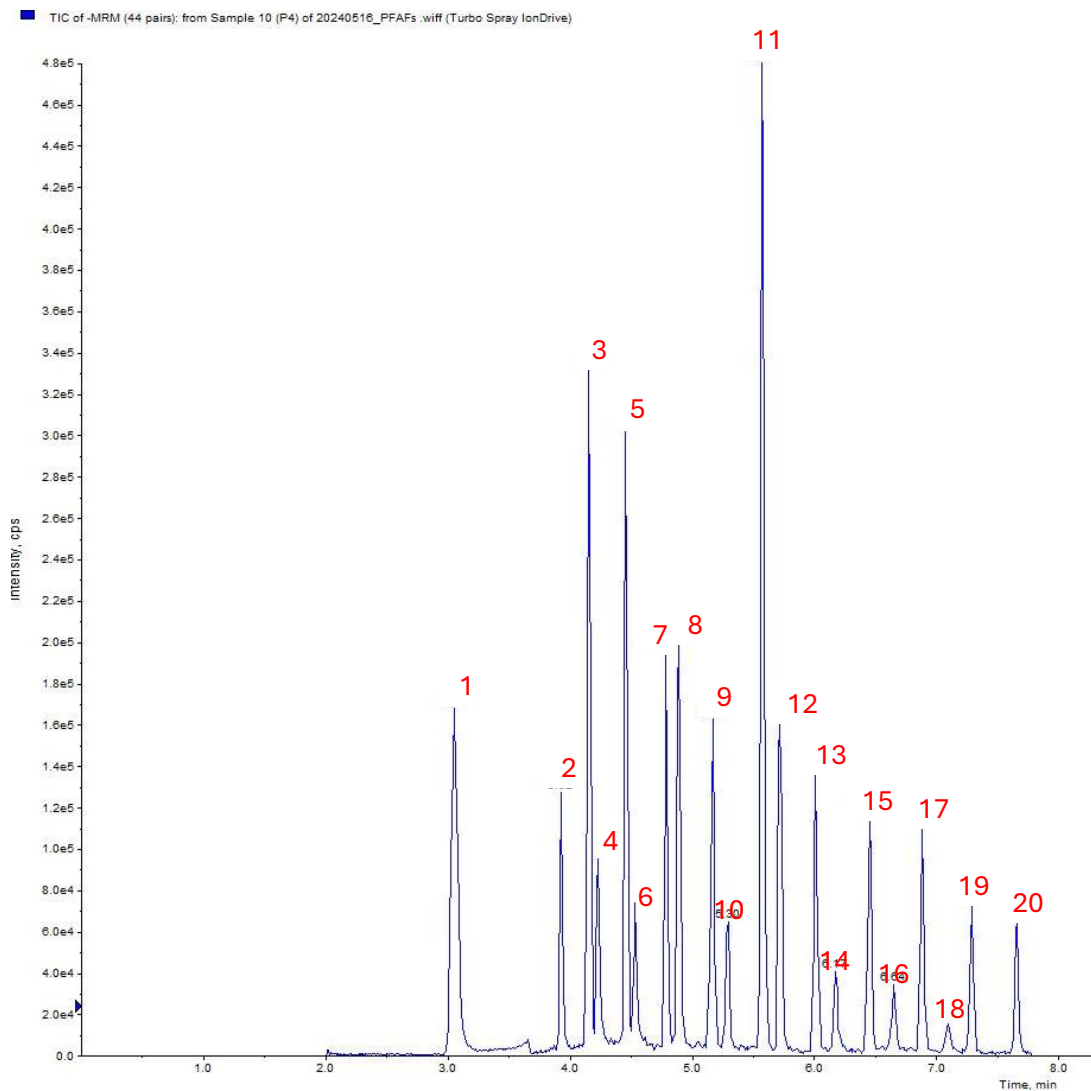


Figura 2. Cromatograma de iones totales (TIC) de los 20 PFAS con una inyección patrón de 0,025 $\mu\text{g/L}$ (Punto 4 de la recta de calibrado). Los números en rojo indican el compuesto de la siguiente manera: 1. PFBA y M3PFBA IS, 2. PFPeA, 3. PFBS, 4. PFHxA, 5. PFPeS 6. PFHpA, 7. PFHxS, 8. PFOA y M2PFOA IS, 9. PFHpS, 10. PFNA, 11. PFOS y M4PFOS IS, 12. PFDA y M3PFDA IS, 13. PFNS, 14. PFUDA, 15. PFDS, 16. PFDoA, 17. PFUDS, 18. PFTrDA 19. PFDoS, 20. PFTrDS.

Las muestras de agua que obtuvieron valores de concentración menores al límite de detección ($<0,001 \mu\text{g/L}$ para muestras individuales o $<0,005 \mu\text{g/L}$ para $\Sigma 20$ PFAS) o que simplemente no cumplieron con el criterio de tiempos de retención, o con la utilización de iones cualificadores y su abundancia relativa respecto al ion cuantificador, se agruparon en valores de concentración extremadamente bajos para facilitar el análisis ya que ambos se consideran

como valores muy cercanos a cero. Las muestras de agua que obtuvieron valores de concentración superiores a los anteriormente citados y que cumplieron con el criterio de tiempos de retención y la abundancia relativa de los iones cualificadores y cuantificadores, se analizaron con normalidad ya que se considera que estas muestras presentan un mínimo de concentración de PFAS bajo la validación que ofrece el laboratorio.

4.2 Relación entre la concentración de $\Sigma 20$ PFAS y su procedencia

Se analizaron 308 muestras en total provenientes de agua de grifo, depósitos, fuentes, minas, pozos, ríos, ETAP y red de acueducto, entre enero y mayo del año 2024. La $\Sigma 20$ PFAS que mostro mayor concentración fueron las muestras de agua continentales provenientes de minas, de las cuales casi el 80% de las muestras mostraron un valor promedio de 2,012 $\mu\text{g/L}$, seguido de las muestras de agua provenientes de entrada de ETAP, de las cuales mas del 50% de las muestras presentaron un promedio de concentración de 1,484 $\mu\text{g/L}$; mientras que las de menor valor resultaron ser las muestras de agua de consumo provenientes del grifo, la red de acueducto, depósitos y salida de ETAP en donde más del 95% de las muestras presentaron valores de concentración inferiores a 0,005 $\mu\text{g/L}$ (Tabla 5).

Tabla 5. Número de muestras analizadas de acuerdo con su lugar de procedencia tomando $\Sigma 20$ PFAS para cada muestra. Se muestra el número de muestras totales por procedencia, el porcentaje del número de muestras que tienen una concentración muy inferior a lo citado por el real decreto 3/2023 ($\Sigma 20$ PFAS. 0,10 $\mu\text{g/L}$) y el promedio de concentración de muestras con concentración $>0,005 \mu\text{g/L}$.

Numero de muestras totales	Procedencia	Porcentaje de muestras con concentración $<0,005 \mu\text{g/L}$ (%)	Promedio concentración $>0,005 \mu\text{g/L}$ ($\mu\text{g/L}$)
7	Grifo	100	-
142	Deposito	96,4	0,109
22	Salida de deposito	95,4	0,031
1	Balsa	0	0,032

5	Fuente	80	0,144
9	Mina	22,2	2,012
38	Pozo	36,8	0,596
2	Rio	100	-
14	Entrada ETAP	42,8	1,484
3	Salida ETAP	100	-
65	Red de acueducto	100	-

Los resultados obtenidos del diagrama de cajas y bigotes de la concentración de $\Sigma 20$ PFAS de acuerdo con su procedencia (Figura 3) muestran una distribución baja en los datos de la concentración de las muestras de agua de grifo, depósitos, fuentes, ríos, red de acueducto y salida de plantas de tratamiento. La concentración de PFAS en las muestras de agua de pozo, se consideran también bajas con una mediana inferior a $0,5 \mu\text{g/L}$, sin embargo, muestra varios datos atípicos superiores a este valor, esto se debe a que puede darse aparición de PFAS en agua subterránea por exposición a filtraciones por alteraciones estructurales en zonas en donde se lleven a cabo actividades de minería, por el contacto con contaminantes antropogénicos o por lixiviados arrastrados por la lluvia (Włodarczyk *et al.*, 2023).

Por otro lado, tanto las muestras obtenidas de minas y entrada de ETAP, muestran una mediana elevada respecto a su concentración de aproximadamente $1,8 \mu\text{g/L}$ y $0,6 \mu\text{g/L}$ respectivamente, cabe mencionar que en estos casos no se aprecian datos atípicos, por lo que las concentraciones más elevadas pueden ser más frecuentes que en el caso de los pozos. En el estudio de Campo *et al.*, (2015), hallaron una concentración máxima de $1,12 \mu\text{g/L}$ en la entrada de una ETAP atribuido a dos puntos de desechos industriales, por lo que la concentración encontrada en las ETAP depende más de la cantidad y tipo de desechos al que se enfrenta.

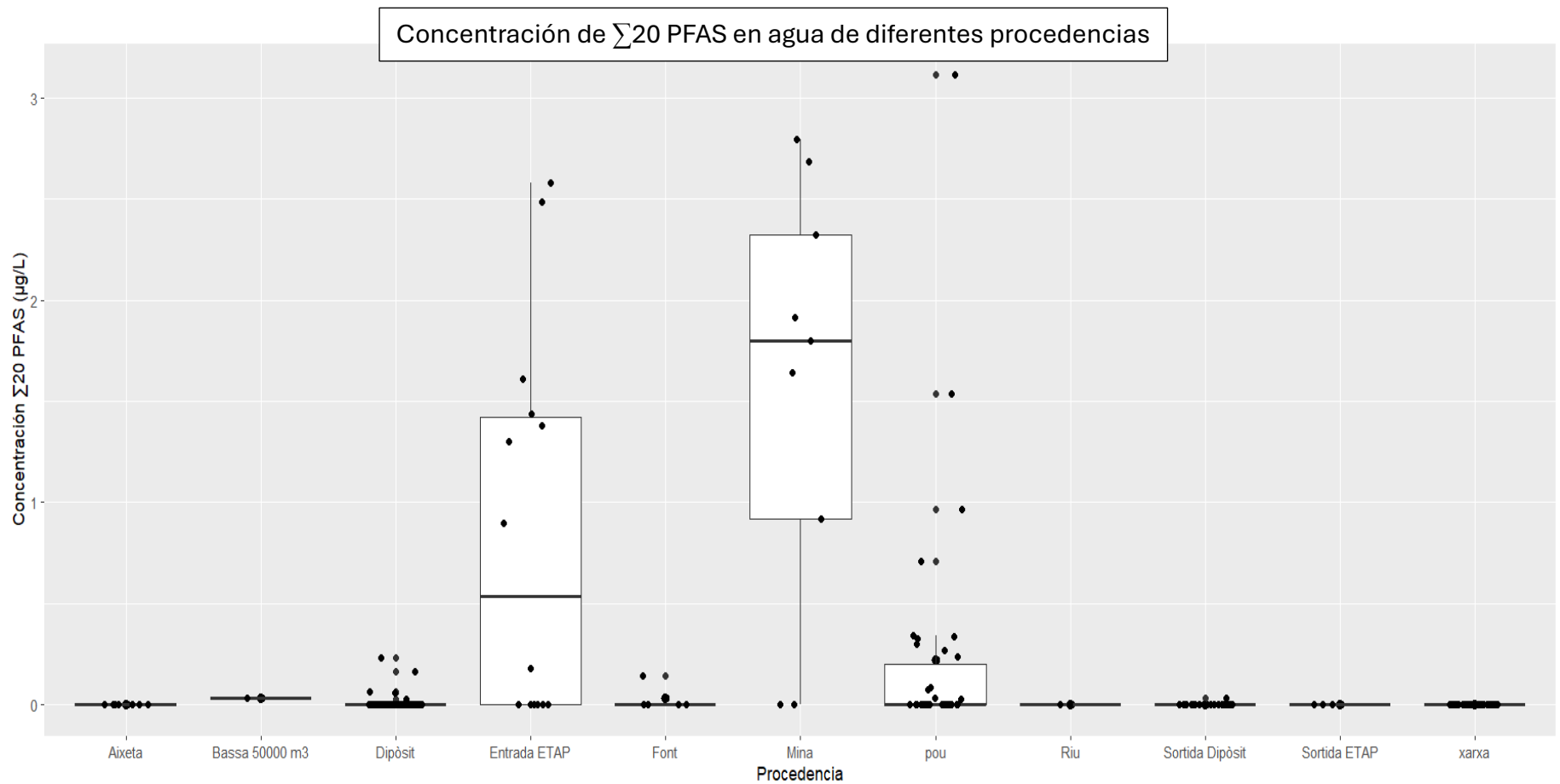


Figura 3. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de la $\Sigma 20$ PFAS encontrada en las diferentes procedencias. Los gráficos de cajas y bigotes muestran la mediana de los datos indicada por la línea que corta la caja. Los datos dentro de la caja entran en los cuantiles ($Q1$ y $Q3$). Las líneas salientes se extienden hasta los valores máximos y mínimos de la serie. Los valores fuera de estos rangos son valores atípicos.

4.3 Concentración de PFAS en agua de pozos, minas y entrada de ETAP

En los siguientes cuatro cromatogramas se pueden apreciar los picos del patrón interno, que son mejor mostrados en el cromatograma del agua de grifo (Figura 4B), en este se pueden observar los cuatro picos pertenecientes a PFBA, PFOA, PFOS y PFDA, por lo que cabe recalcar que los picos mostrados en los cuatro cromatogramas no reflejan la concentración real de las muestras para estos cuatro compuestos. El cromatograma de la muestra de agua de entrada de ETAP (Figura 4A) enseña picos adicionales pertenecientes a PFBA, PFBS, PFHpA, PFHxA, PFHxS, PFOA, PFOS, PFPeA y PFPeS, y cuya concentración esta mejor ilustrada en la (Figura 8).

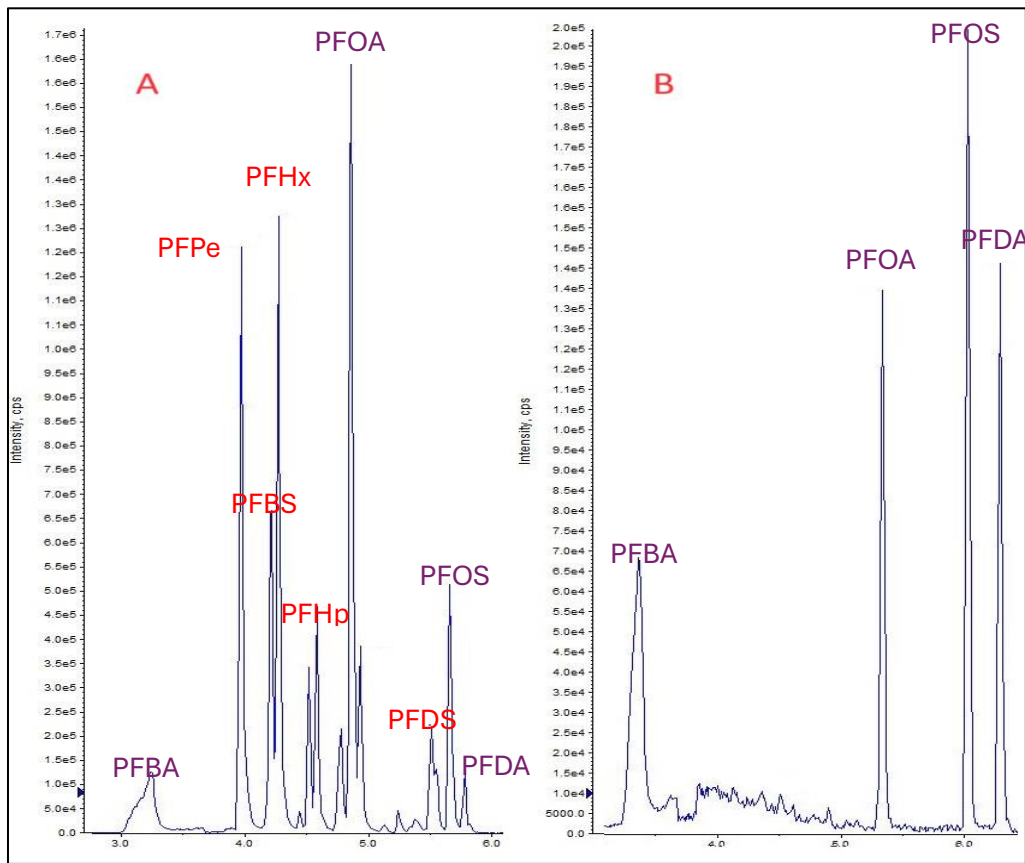


Figura 4. Cromatogramas que muestran la señal de la muestra de agua de entrada a ETAP (A) y de muestra de agua de grifo (B). En azul se muestran los compuestos que incluyen señal del patrón interno. En rojo se muestran los compuestos que no incluyen la señal del patrón interno.

El cromatograma de la muestra de agua de mina (Figura 5C) muestra presencia de PFHpA, PFBS, PFPeA, PFHxA, PFPeS, PFHxS, PFOA, PFOS, PFNA y PFBA, y es el cromatograma con mayor señal, esto puede confirmarse en la (Figura 6) ya que es la procedencia que mayor concentración de PFAS presenta. El cromatograma de la muestra de agua de pozos (Figura 5D) muestra picos relacionados con PFBA, PFBS, PFHpA, PFHxA, PFHxS, PFOA, PFOS, PFPeA y PFPeS. Este refleja señales bastante menores que las señales mostradas en las muestras de agua de mina y puede verse mejor en la (Figura 7)

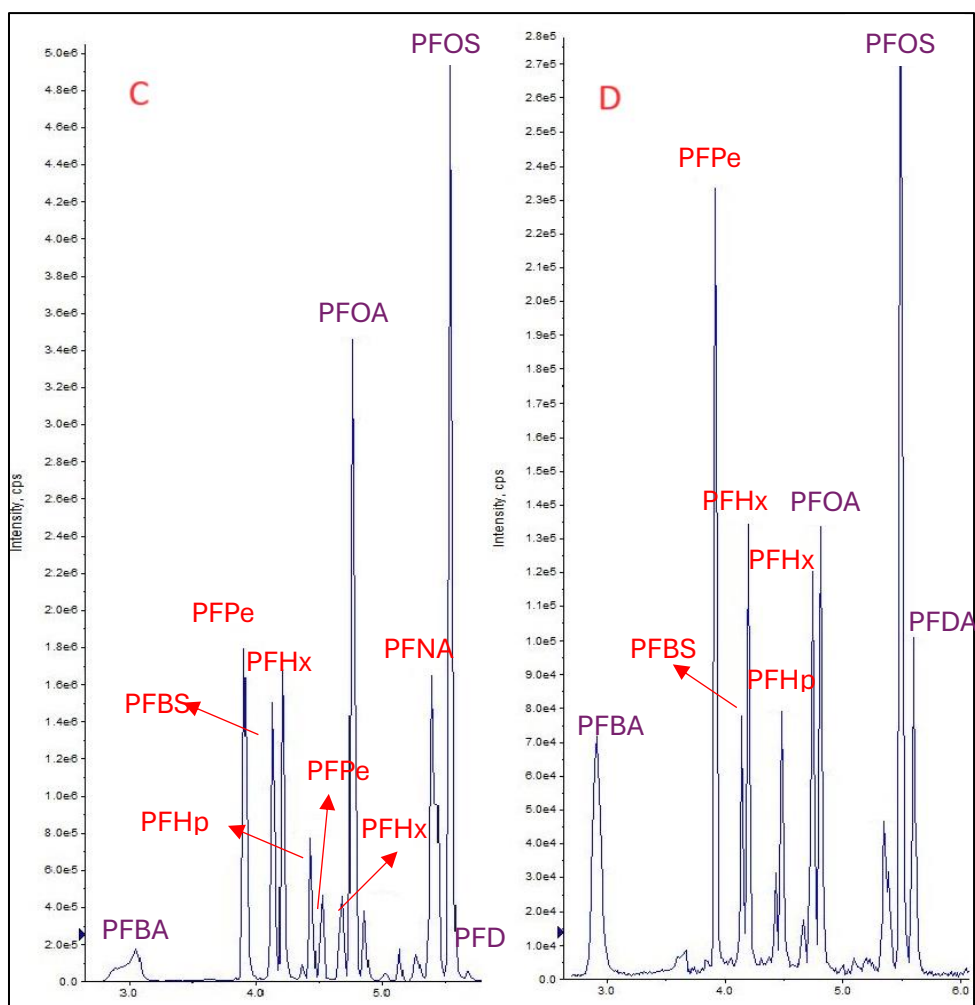


Figura 5. Cromatogramas que muestran la señal de las muestras de agua de minas (C) y la señal de las muestras de agua de pozos (D). En azul se muestran los compuestos que incluyen señal del patrón interno. En rojo se muestran los compuestos que no incluyen la señal del patrón interno.

Los gráficos de caja y bigotes de la concentración de PFAS en muestra de agua de mina (Figura 6), sugiere una mediana concentración elevada de PFOS con concentraciones de 0,4 $\mu\text{g/L}$ y algún valor atípico de 0,6 $\mu\text{g/L}$; PFPeA con concentraciones de aproximadamente 0,32 $\mu\text{g/L}$, PFHxS con concentraciones de aproximadamente 0,32 $\mu\text{g/L}$ y PFHxA con concentraciones de aproximadamente 3,1 $\mu\text{g/L}$ con valores atípicos mayores a 0,8 $\mu\text{g/L}$. Otros compuestos como el PFBA, PFBS, PFHpA, PFOA y PFPeS tienen una mediana de concentración aproximada de 0,08 $\mu\text{g/L}$. Los PFAS restantes tienen valores iguales o cercanos a cero.

Por otro lado, la figura 7 perteneciente a muestras de agua de pozos, muestra una mediana de concentración de valores iguales o cercanos a cero para todos los PFAS. Cabe destacar que los compuestos como PFBA, PFBS, PFHpA, PFHxA, PFHxS, PFOA, PFOS, PFPeA y PFPeS tienen valores atípicos superiores a la mediana, esto puede indicar que, aunque no sea lo usual, pueden encontrarse muestras de agua con altas concentraciones. Włodarczyk *et al.*, (2023), en su investigación en aguas subterráneas en Estados Unidos, encontraron PFOA que tuvo la mayor concentración (0,026 $\mu\text{g/L}$) y PFBA, PFPeA, PFHxA y PFHpA en un rango de 0,016 a 0,018 $\mu\text{g/L}$. Aunque se hayan encontrado compuestos similares, se refleja una mayor concentración comparado con los valores obtenidos en nuestra investigación, debido a que encontraron áreas de entramiento contra incendios en la zona de estudio.

Las muestras de agua de entrada de ETAP (Figura 8) muestran concentraciones con medianas de entre 0,1 $\mu\text{g/L}$ y 0,2 $\mu\text{g/L}$ para PFHxS y PFPeA, y medianas inferiores a 0,1 $\mu\text{g/L}$ para PFBA, PFBS, PFHpA, PFHxA, PFOA, PFOS y PFPeS. Aunque sus medianas sean relativamente más bajas que las de las muestras de agua de minas, se debe tener en cuenta que las muchas de las muestras contienen datos dentro de las cajas que entran en los cuantiles (Q1 y Q3) y dentro de los valores límites máximos de la serie, por lo que las concentraciones de los PFAS mencionados, pueden exceder la media con más frecuencia, diferente a los valores atípicos que se observaron en las muestras de agua de pozos. Campos *et al.*, (2015) en su investigación, hallaron 13 analitos de los cuales la mayoría eran PFBA, PFOA y PFOS, siendo este último el de mayor concentración. Un año antes en otra investigación, Campos *et al.*, (2014) encontraron una mayor actividad de otros PFAS (PFBA 0,020 $\mu\text{g/L}$, PFDA 0,036

$\mu\text{g/L}$, PFOA 0,019 $\mu\text{g/L}$, PFPeA 0,007 $\mu\text{g/L}$, PFUdA 0,005 $\mu\text{g/L}$, PFHpS 0,014 $\mu\text{g/L}$, PFOS 0,118 $\mu\text{g/L}$, PFBS 0,012 $\mu\text{g/L}$ y PFHxS 0,015 $\mu\text{g/L}$), compuestos muy similares a los encontrados en nuestro estudio, pero con una concentración un poco superior que depende en gran medida de la ubicación y el tipo de residuos entrantes en la ETAP.

Los resultados de las concentraciones en la salida de la ETAP en este estudio tuvieron un promedio de $<0,005 \mu\text{g/L}$, se podría decir el proceso allí realizado es efectivo, sin embargo, el número de muestras analizadas ($n=3$) de esta procedencia es insuficiente para llegar a una conclusión.

Los PFAS mayormente encontrados en nuestro estudio y otros de referencia son de cadenas de entre 4 y 8 carbonos, siendo los de mayor concentración aquellos de 6, 7 y algunas veces de 8 carbonos. Esto tiene sentido si se tiene en cuenta que mientras mayor sea la cadena de carbonos fluorados, mayor será la estabilidad química y física del compuesto, y por ende también puede presentar mayor bioacumulación (Buck *et al.*, 2011), lo que ha llevado a una mayor regulación y preferencia por la cadena más corta (C4 y C6), que presentan menores riesgos ambientales y sanitarios (Wang *et al.*, 2017; OECD, 2018). Es necesario una investigación a lo largo del tiempo para vigilar la variación de la concentración de PFAS que teóricamente deberían disminuir aquellos de cadenas larga y aumentar aquellos de cadena corta a lo largo del tiempo.

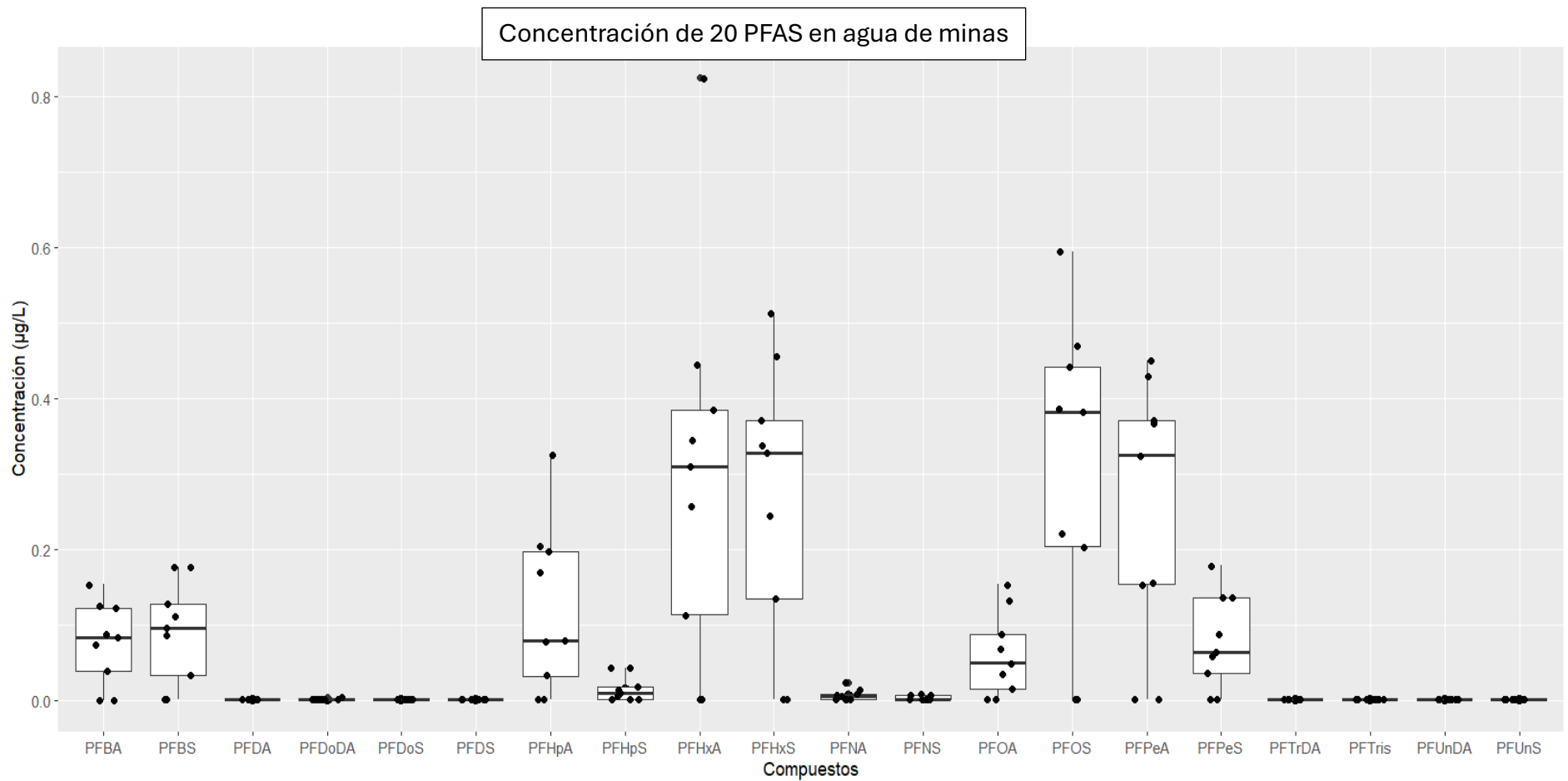


Figura 6. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de los 20 PFAS encontrados en muestra de agua de minas. Los gráficos de cajas y bigotes muestran la mediana de los datos indicada por la línea que corta la caja. Los datos dentro de la caja entran en los cuantiles ($Q1$ y $Q3$). Las líneas salientes se extienden hasta los valores máximos y mínimos de la serie. Los valores fuera de estos rangos son valores atípicos.

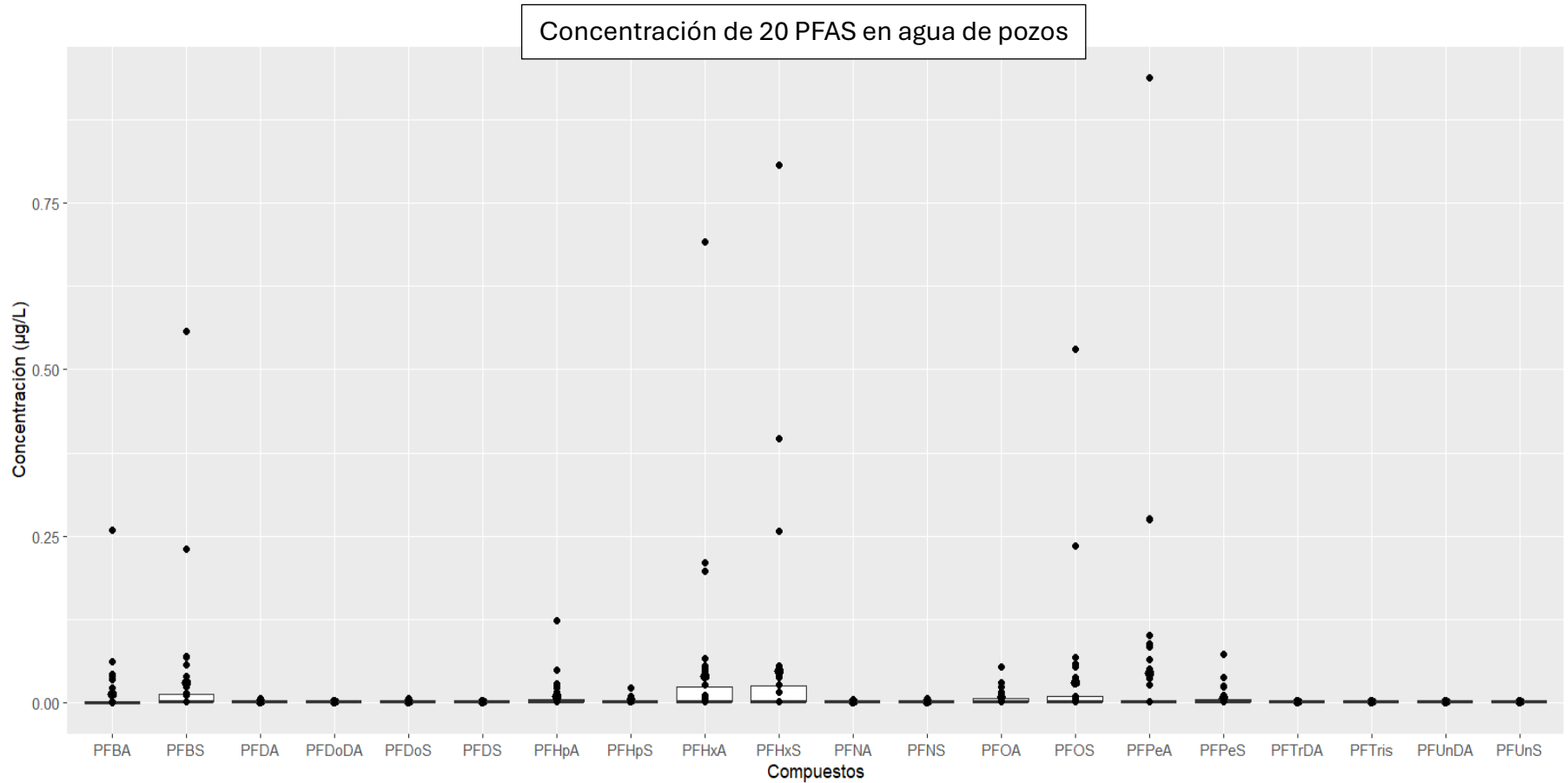


Figura 7. Diagrama de cajas y bigotes de las concentraciones de los 20 PFAS encontrados en muestra de agua de pozos. Los gráficos de cajas y bigotes muestran la mediana de los datos indicada por la línea que corta la caja. Los datos dentro de la caja entran en los cuantiles ($Q1$ y $Q3$). Las líneas salientes se extienden hasta los valores máximos y mínimos de la serie. Los valores fuera de estos rangos son valores atípicos.

Concentración de 20 PFAS en agua en entrada de ETAP

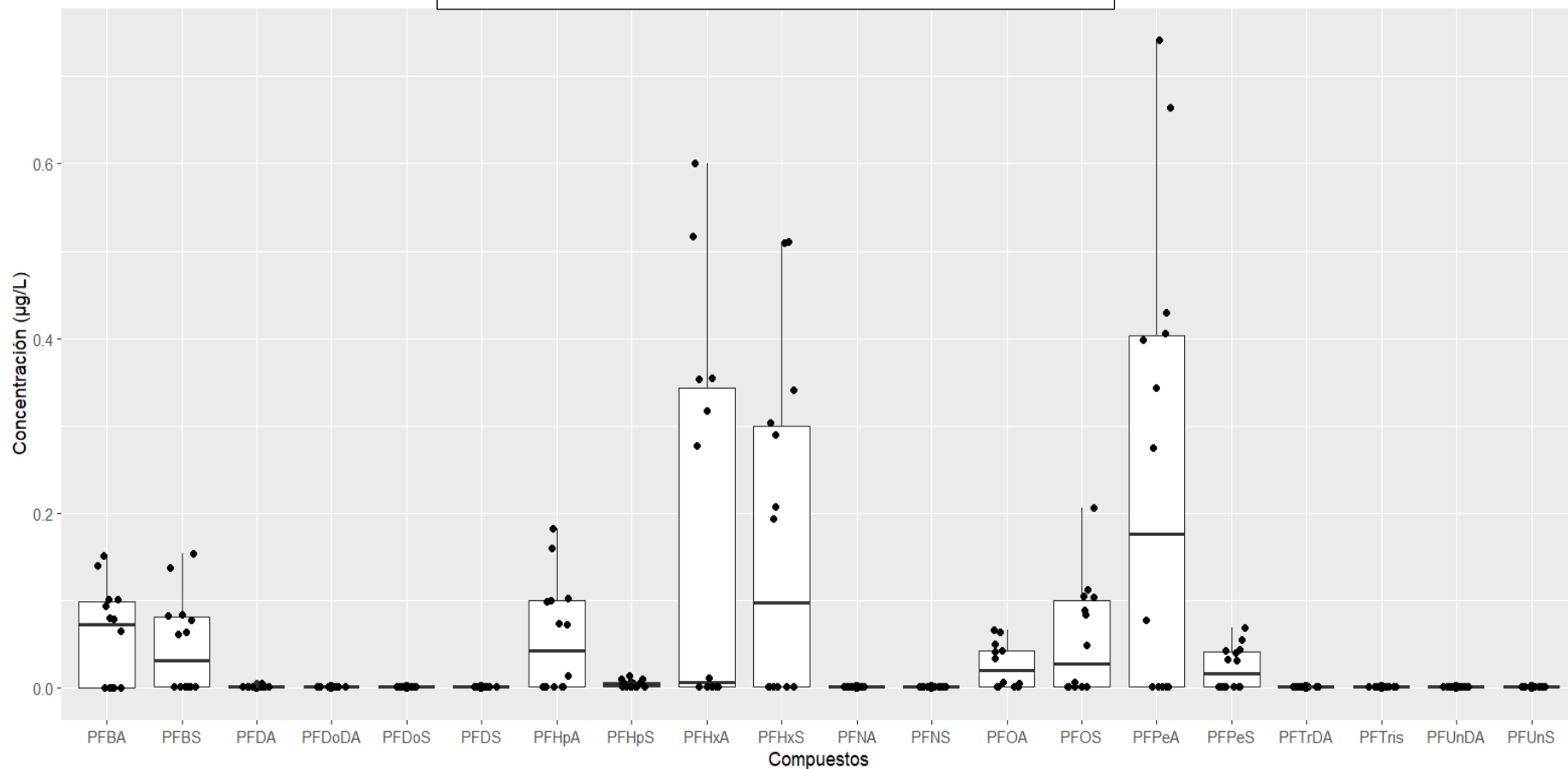


Figura 8. Diagrama de cajas y bigotes para la concentración de PFAS en la entrada de ETAP. Los gráficos de cajas y bigotes muestran la mediana de los datos indicada por la línea que corta la caja. Los datos dentro de la caja entran en los cuantiles ($Q1$ y $Q3$). Las líneas salientes se extienden hasta los valores máximos y mínimos de la serie. Los valores fuera de estos rangos son valores atípicos.

5. Conclusión

El uso de cromatografía líquida acoplado a un detector de masas en tándem es una técnica que ofrece la sensibilidad suficiente para detectar PFAS en muestras de agua de manera exacta. Adicionalmente, la importancia de la acreditación de EMATSA en las normas ISO, específicamente en la UNE-ISO17025 y la implementación de criterios de identificación como el tiempo de retención y la relación de abundancia entre los iones cuantificadores y cualificadores, asegura unos resultados exactos y de confianza.

Las muestras de agua potable proceden de pozos, grifo, red de acueducto, salida de ETAP y depósitos, cumplen con lo exigido por el Real Decreto 3/2023. Es decir que la concentración de $\Sigma 20$ PFAS no excedió $1 \mu\text{g/L}$, y las concentraciones de los 20 PFAS por separado es muy cercana a cero. Por el contrario, las aguas continentales tuvieron una concentración de $\Sigma 20$ PFAS superior a $1 \mu\text{g/L}$. De hecho, una muestra de agua de mina tuvo una concentración de PFHxA superior a $0,75 \mu\text{g/L}$.

Según lo visto en este estudio y en la bibliografía, las condiciones de uso es el principal factor para la aparición de PFAS en cuerpos de agua, por lo que en primera instancia son más viables las acciones de prevención. Además, la creación y actualización de normativas como el RD 3/2023 cumplen con su objetivo de mantener regulados los niveles de PFAS en agua de consumo, y en caso de no cumplimiento, se requerirán procesos adicionales para eliminar estos compuestos del agua para evitar problemas de salud pública.

6. Referencias

- Abunada, Z., Alazaiza, M. Y., & Bashir, M. J. (2020). An overview of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: Source, fate, risk and regulations. *Water*, 12(12), 3590
- Al Amin, M., Sobhani, Z., Liu, Y., Dharmaraja, R., Chadalavada, S., Naidu, R., ... & Fang, C. (2020). Recent advances in the analysis of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS)—A review. *Environmental technology & innovation*, 19, 100879.
- BOE-A-2023-628, Real Decreto 3/2023, de 10 de enero, por el que se establecen los criterios técnico-sanitarios de la calidad del agua de consumo, su control y suministro.
- Boone, J. S., Vigo, C., & Boone, T. (2019). Per- and polyfluoroalkyl substances in source and treated drinking waters of the United States. *Science of the Total Environment*, 653, 359-369.
- Buck, R. C., Franklin, J., Berger, U., Conder, J. M., Cousins, I. T., De Voogt, P., ... & van Leeuwen, S. P. (2011). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated environmental assessment and management*, 7(4), 513-541.
- Campo, J., Masiá, A., Picó, Y., Farré, M., & Barceló, D. (2014). Distribution and fate of perfluoroalkyl substances in Mediterranean Spanish sewage treatment plants. *Science of the total environment*, 472, 912-922.
- Campo, J., Pérez, F., Masiá, A., Picó, Y., la Farré, M., & Barceló, D. (2015). Perfluoroalkyl substance contamination of the Llobregat River ecosystem (Mediterranean area, NE Spain). *Science of the Total Environment*, 503, 48-57.
- Chen, H., Zhang, C., & Yu, Y. (2016). Simultaneous determination of 19 perfluorinated compounds in surface water and drinking water using ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1463, 47-56.
- Coggan, T. L., Anumol, T., Pyke, J., Shimeta, J., & Clarke, B. O. (2019). A single analytical method for the determination of 53 legacy and emerging per-and

- polyfluoroalkyl substances (PFAS) in aqueous matrices. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 411, 3507-3520.
- Crone, B. C., Speth, T. F., Wahman, D. G., Smith, S. J., Abulikemu, G., Kleiner, E. J., & Pressman, J. G. (2019). Occurrence of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in source water and their treatment in drinking water. *Critical reviews in environmental science and technology*, 49(24), 2359-2396.
 - Cserbik, D., Casas, M., Flores, C., Paraian, A., Haug, L. S., Rivas, I., ... & Villanueva, C. M. (2024). Concentrations of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in paired tap water and blood samples during pregnancy. *Journal of exposure science & environmental epidemiology*, 34(1), 90-96.
 - De Silva, A. O., Armitage, J. M., Bruton, T. A., Dassuncao, C., Heiger-Bernays, W., Hu, X. C., ... & Sunderland, E. M. (2021). PFAS exposure pathways for humans and wildlife: a synthesis of current knowledge and key gaps in understanding. *Environmental toxicology and chemistry*, 40(3), 631-657.
 - Dg-sanco, E. C. (2013). Guidance document on analytical quality control and validation procedures for pesticide residues analysis in food and feed. *SANCO/12571*.
 - Diaz, D., (2023). PFAS ¿Qué son y qué retos presentan?. Driving Change, IV Jornades sobre la Contaminació del Sòl.
 - Domingo, J. L., & Nadal, M. (2019). Human exposure to per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) through drinking water: A review of the recent scientific literature. *Environmental research*, 177, 108648.
 - Eriksson, U., Kärrman, A., & Rotander, A. (2017). Assessment of traditional and emerging per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water sources and treated drinking water. *Chemosphere*, 176, 282-291.
 - Forster, A. L., Geiger, T. C., Pansari, G. O., Justen, P. T., & Richardson, S. D. (2024). Identifying PFAS Hotspots in Surface Waters of South Carolina Using a New Optimized Total Organic Fluorine Method and Target LC-MS/MS. *Water Research*, 121570.

- Gebbink, W. A., & van Leeuwen, S. P. J. (2020). Environmental contamination and human exposure to PFASs near a fluorochemical production facility: Analysis of drinking water and human serum. *Environmental Science & Technology*, 54(13), 7972-7980.
- Glüge, J., Scheringer, M., Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Goldenman, G., Herzke, D., ... & Wang, Z. (2020). An overview of the uses of per-and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environmental Science: Processes & Impacts*, 22(12), 2345-2373.
- Huerta, B., McHugh, B., & Regan, F. (2022). Development and application of an LC-MS method to the determination of poly-and perfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking, sea and surface water samples. *Analytical Methods*, 14(21), 2090-2099.
- Igarashi, Y., Takahashi, M., Tsutsumi, T., Inoue, K., & Akiyama, H. (2021). Monitoring analysis of perfluoroalkyl substances and F-53B in bottled water, tea and juice samples by LC-MS/MS. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 69(3), 286-290.
- Makey, C. M., McClean, M. D., & Braverman, L. E. (2017). Temporal trends, geospatial variation, and determinants of serum perfluoroalkyl substances in NHANES. *Environment International*, 100, 61-70.
- Mueller, R, y Schlosser, K, E, (2020), Historia y uso de sustancias per- y polifluoroalquiladas (PFAS por sus siglas en inglés) en el medio ambiente. ITRC, 1250 H St. NW, Suite 850, Washington, DC 20005.
- Muir, D., Bossi, R., Carlsson, P., Evans, M., De Silva, A., Halsall, C., ... & Roos, A. (2019). Levels and trends of poly-and perfluoroalkyl substances in the Arctic environment—An update. *Emerging Contaminants*, 5, 240-271.
- OECD, I. (2018). Toward a new comprehensive global database of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs): summary report on updating the OECD 2007 list of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs). *Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD)*.
- Paraira, F., M, y Boleda, V., R, (2023), PFAS: riesgos para la salud y técnicas de tratamiento. Evolución de la legislación y posibles implicaciones. *TecnoAqua*, 60.

- PerkinElmer (2024). PFAS Health concerns in air and water. *Science with purpose*. 97143 (318051).
- Roberts, S., Hyland, K. C., Butt, C., Krepich, S., Redman, E., & Borton, C. (2017). Quantitation of PFASs in water samples using LC-MS/MS large-volume direct injection and solid phase extraction. *Food Environ.*
- Tran, N. T. Y., Tran, V. T. K., Nguyen, M. A., Nguyen, T. T., Tran, P. H., Nguyen, P. N., ... & Hien, T. T. (2023). Method development for analysis 13 per-and polyfluoroalkyl acids in tap water by HPLC-MS/MS. *Vietnam Journal of Chemistry*, 61, 118-1.
- UNE-EN ISO/IEC 17025:2017. Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.
- Wang, Z., DeWitt, J. C., Higgins, C. P., & Cousins, I. T. (2017). A never-ending story of per-and polyfluoroalkyl substances (PFASs)?.
- Włodarczyk-Makuła, M., Zimoch, I., Natonek, J., & Kręcichwost, S. (2023). PFAS per-and polyfluoroalkyl new compounds in the Drinking Water Directive-screening studies of surface and underground water resources. *Desalination and Water Treatment*, 301, 14-22.