

1. Introdução

Devido à natureza onipresente da ampla gama de PFAS e aos baixos valores de referência de partes por trilhão, os protocolos de amostragem e análise exigem um nível elevado de rigor para evitar contaminação cruzada e alcançar o nível de exatidão e precisão necessários para fundamentar e defender decisões do projeto.

Esta ficha informativa resume informações sobre as ferramentas apropriadas, fornecendo informações para ajudar a desenvolver um programa de amostragem e análise específico do *sítio* para satisfazer os objetivos de qualidade de dados do projeto (DQOs). Dados precisos e representativos são fundamentais para o desenvolvimento de um Modelo Conceitual do Site (CSM) válido e, em última análise, a remediação ambiental final. Informações adicionais estão disponíveis no Guia Técnico.

2 Amostragem

A amostragem realizada para determinar as concentrações de PFAS na água, solo, sedimento, ar, biota e outros meios é semelhante à de outros compostos químicos. Entretanto, padrões e critérios regulatórios e níveis de concentração excepcionalmente baixos podem fazer com que as amostras se tornem suscetíveis à contaminação cruzada por PFAS em materiais de amostragem, assim como ao contato acidental com PFAS durante o procedimento de amostragem. São necessárias considerações e protocolos específicos para minimizar a influência de PFAS, como por exemplo, seleção de equipamentos de amostragem, suprimentos de campo e frascos feitos de materiais como aço inoxidável, silicone e polietileno de alta densidade (PEAD).

Devem ser adotados protocolos de amostragem específicos às PFAS, incluindo procedimentos de amostragem e descontaminação, além de precauções relacionadas à amostragem. Deve-se ter certeza de que os materiais que entrarão em contato com as amostras não possuem revestimentos resistentes à água contendo PFAS. Diretrizes e procedimentos têm sido desenvolvidos por muitos programas, como por exemplo, USEPA (2019 Ref#1653), MA DEP (2022) e MI EGLE (2021 Ref#1873). Os protocolos amostrais, assim com aspectos como preservação, transporte e prazos de validade, devem estar de acordo com os requisitos estabelecidos pelos métodos analíticos a serem usados.

Algumas considerações específicas de cada matriz incluem:

- Amostragem de água potável – abrir a torneira durante 3–5 minutos antes de coletar uma amostra. Deverão ser tomados os cuidados necessários para garantir que os conservantes não sejam removidos do frasco pelo fluxo de água;
- Amostragem de água subterrânea - deverá ser usado, sempre que possível, o material mais inerte possível na construção de poços (por exemplo, aço inoxidável, silicone e PEAD). As amostras devem ser coletadas usando um método que minimize a turbidez, sem filtragem da amostra. Equipamentos de amostragem específicos, instalados em poços existentes antes da investigação devem ser cuidadosamente verificados para garantir que eles estejam livres de PFAS;
- Amostragem de água superficial – estratificação dentro da coluna de água deverá ser considerada (para obter maiores detalhes, favor referir-se às Seções 5.2 e 16.4 do Guia Técnico) e, se possível, o recipiente deverá ser posicionado abaixo da superfície da água, até uma profundidade acima dos sedimentos do fundo;
- Antes do uso de um equipamento de amostragem passiva, deve-se ter certeza de que o amostrador foi validado com relação à avaliação dos analitos de interesse específicos do *site*, e que é considerado aceitável pela agência regulatória competente;

O ITRC desenvolveu uma série de fichas informativas que resumem a ciência recente e tecnologias emergentes referentes às PFAS. As informações apresentadas nesta ficha informativa e em outras sobre PFAS encontram-se descritas em maiores detalhes no **PFAS Technical and Regulatory Guidance Document** do ITRC (**Guia Técnico**) (<https://pfas-1.itrcweb.org/>).

Essa ficha informativa descreve os métodos usados para avaliar as substâncias PFAS no meio ambiente, incluindo:

- precauções na amostragem;
- métodos analíticos laboratoriais;
- avaliação de dados.

Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

- Amostragem de água intersticial (de poros) – normalmente são usadas bombas peristálticas com tubos de silicone e PEAD, juntamente com amostradores do tipo *Push-Point*, ou piezômetros do tipo *Direct Push*. Lisímetros tem sido usados para auxiliar na caracterização da água intersticial de solos;
- Amostragem de peixes - estudos mostraram que a maioria das PFAS em peixes fica armazenada nos órgãos, não na carne (Martin et al. 2004 Ref#313; Yamada et al. 2014). A comunicação com o laboratório sobre os objetivos do projeto é importante antes do início dos trabalhos de campo, a fim de determinar a quantidade e a qualidade necessárias do tecido, os requisitos de manuseio de peixes, a preparação de amostras de laboratório (incluindo amostras de peixes individuais ou compostas e preparação de peixes inteiros ou filés) e requisitos de embalagem e transporte;
- Amostragem do ar – há disponível diversas abordagens de medição. O documento *Draft USEPA OTM-45* foi publicado como um *Other Test Method (OTM)*, pelo *Emission Measurements Center* da USEPA visando promover consistência dos procedimentos, sendo considerado pela USEPA como representando as melhores práticas atuais de amostragem e análise de PFAS oriundas de fontes estacionárias. Algumas atividades de amostragem e análise do ar ambiente vêm sendo realizadas usando modificações de métodos desenvolvidos para compostos orgânicos tóxicos (TO), como por exemplo, TO-13A e TO-9 (USEPA 2020 Ref#2138).

Equipamentos e Suprimentos

Muitos materiais (por exemplo, *bailers*, tubos, fitas adesivas, etiquetas, luvas) usados no curso de uma investigação ambiental podem conter PFAS. Há pouca pesquisa ou orientações publicadas sobre como determinados materiais usados pela equipe de campo afetam os resultados das amostras (Denly et al. 2019; Rodowa et al. 2020). Existem duas subcategorias de materiais usados em um *sítio*; aqueles que entram em contato direto com a amostra e os materiais que não entram em contato. Recomenda-se, quando possível, excluir materiais conhecidos por conter PFAS, como por exemplo, os que contêm politetrafluoretileno (PTFE), etileno propileno fluorado (FEP), etileno tetrafluoroetileno (ETFE), polietileno de baixa densidade (PEBD), fluoreto de polivinilideno (PVDF), compostos e fitas veda rosca, e revestimentos à prova de água. As fichas de informações de segurança de produtos químicos (FISPQ) dos materiais devem ser revisadas antes da escolha dos materiais que serão usados. Se a FISPQ não listar quaisquer substâncias PFAS, as mesmas ainda podem estar presentes, pois as PFAS podem ter sido usadas não como componente do material em si, mas no processo de fabricação. Quando equipamentos e suprimentos contendo PFAS não puderem ser eliminados, tais materiais podem ser amostrados e analisados para PFAS, ou brancos de equipamento podem fornecer um índice de garantia de qualidade suficiente. Nessas situações, um programa completo de QA/QC torna-se ainda mais importante. A coleta e análise de amostras de controle de qualidade (QC), como brancos de campo, brancos de equipamento e duplicatas de campo, são importantes para análises de substâncias PFAS devido aos limites de detecção serem muito baixos e ao amplo uso comercial (histórico e atual) de produtos contendo PFAS.

Seleção de Frascos, Preservação de Amostras, Envio, Armazenamento e Prazos de Validade

Requisitos referentes a frascos, preservação, transporte, armazenamento e prazos de validade estão apresentados nos seguintes métodos da USEPA: 537.1 (USEPA 2020 Ref#1732), 533 (USEPA 2019 Ref#1468), SW-846 Method 3512/8327, USEPA Draft 1633 (USEPA 2023 Ref#2762) e OTM 45 (USEPA 2021 Ref#2133), como também DOD AFFF01 (Willey 2021). Dependendo do método analítico usado ou programa (ex.: estadual ou DOD), os requisitos referentes à matriz amostral podem variar.

Os requisitos referentes a frascos, preservação, transporte, armazenamento e prazos de validade para amostras de água potável estão incluídos nos Métodos USEPA 537.1 (Shoemaker e Tettenhorst 2020) e 533 (USEPA 2019f). A USEPA ainda não finalizou nenhum outro método analítico para matrizes amostrais além de água potável. Dependendo do método analítico usado ou programa (por exemplo, estado ou DOD), os requisitos para matrizes amostrais, além de água potável, podem variar. Por exemplo, garrafas de polipropileno ou polietileno de alta densidade (PEAD) com tampas plásticas sem revestimento interno são normalmente usadas para todas as outras matrizes amostrais (USDOD EDQW 2017). Até que informações adicionais sejam disponibilizadas, os requisitos quanto à preservação térmica, transporte, armazenamento e prazos de validade estabelecidos nos métodos da USEPA para água potável devem ser considerados para todas as outras matrizes amostrais, com exceção de amostras de biota. No caso de amostras de biota (por exemplo, vegetação, peixes), as amostras devem ser congeladas para limitar o crescimento microbiano até que a preparação da amostra seja realizada no laboratório.

Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

Procedimentos de Descontaminação

Quando possível, recomenda-se a utilização de equipamentos de amostragem de campo específicos ou de uso único. Quando são usados equipamentos não específicos em vários locais de amostragem, faz-se necessária uma limpeza rigorosa entre cada uso. Os suprimentos associados ao processo devem ser avaliados quanto ao conteúdo de PFAS. As FISPQ de detergentes ou sabões usados em procedimentos de descontaminação devem ser revisadas para garantir que os fluorosurfactantes não estejam listados como ingredientes. Durante a descontaminação dos equipamentos de amostragem deve ser usada, para o enxágue final da amostra, água livre de PFAS fornecida pelo laboratório que realizará a análise, o qual deverá checar este aspecto. O termo “Livre de PFAS” é um nível de concentração definido pelo método ou projeto (por exemplo, menos da metade do limite de quantificação para o composto específico de interesse). Devido aos níveis extremamente baixos dos padrões de referência / limites regulatórios determinados para PFAS, a possibilidade maior de PFAS estarem presentes em concentrações na amostra acima desses níveis, assim como a alta afinidade de PFAS para superfícies, os procedimentos de descontaminação associados à amostragem de PFAS são normalmente mais extensos do que aqueles usados na amostragem de outros contaminantes. O Modelo Conceitual do *Site* (MSC) ou atividades de amostragem anteriores podem indicar áreas de altas concentrações de PFAS para as quais são recomendados equipamentos descartáveis de uso único. Se não for possível o uso único, deve-se tomar precauções adicionais, como implementar uma frequência maior de brancos de equipamento e não reutilizar os equipamentos para a coleta de amostras com concentrações de PFAS potencialmente baixas. Amostras de alta concentração, como no caso de AFFF (espuma formadora de película aquosa), devem ser segregadas durante o transporte para o laboratório e claramente identificadas na respectiva Cadeia de Custódia.

3 Análise Quantitativa

Na medida em que há uma necessidade maior de testagem dessas substâncias em relação à lista de PFAS de interesse e às diversas matrizes amostrais para avaliação, aumenta a necessidade de métodos analíticos adicionais. Atualmente, existem poucos métodos usados para determinação de PFAS que foram finalizados, validados por vários laboratórios e publicados (Tabela Externa 11-2 e Tabela Externa 11-3 do Guia Técnico). Esses métodos variam em suas técnicas de preparação de amostra e quantificação empregadas, limites alcançáveis de detecção e quantificação, requisitos referentes à amostragem, preservação e ao prazo de validade, assim como matrizes amostrais e analitos aplicáveis (Tabela Externa 11-4 do Guia Técnico). Além disso, outros métodos foram publicados na sua forma *draft* (Tabela Externa 11-5 do Guia Técnico). Os métodos de preparação e análise de amostras de PFAS desenvolvidos por laboratórios para matrizes amostrais não incluídas nos métodos publicados finalizados, geralmente, fazem referência ao Método 537 ou 537.1 da USEPA, devido ao fato de que o Método 537 foi o primeiro método da USEPA a ser publicado para preparação e análise de PFAS. Esses métodos laboratoriais diferem em escopo, limites de detecção e quantificação e listas de analitos de método. Eles também incluem modificações que podem resultar em variações de dados, precisão e exatidão. O *Environmental Data Quality Workgroup* (EDQW) do Departamento de Defesa (DOD) dos EUA tentou padronizar muitas dessas modificações através dos requisitos apresentados no documento intitulado *DOD Quality Systems Manual for Environmental Laboratories* (DOD QSM), Versão 5.3, Apêndice B, Tabela B-15 (USD 2019) do *USDOD Environmental Laboratory Accreditation Program* (USDOD ELAP).

Preparação de Amostras

O procedimento de preparação de amostras deve ser especificado no procedimento de análise de amostras e deve ser incluído como parte do plano de amostragem e análise (SAP), ou plano de projeto de garantia de qualidade (QAPP). Este procedimento deve demonstrar que estão sendo tomados todos os cuidados necessários para evitar a contaminação da amostra durante a sua preparação e extração. Todos os suprimentos devem ser verificados e confirmados como livres de PFAS antes da preparação da amostra. Existem diferenças significativas entre os métodos desenvolvidos por laboratórios, as quais precisam ser consideradas, como por exemplo:

- Quantidade de amostra preparada (amostra inteira, amostra inteira mais o solvente de enxágue do recipiente ou alíquota da amostra coletada);
- Extração em fase sólida ou diluição em solvente; e
- Inclusão de processos de limpeza e tipos de processos de limpeza utilizados.

A filtração de amostras não é recomendada para amostras com alto teor de materiais particulados, uma vez que pode ocorrer a retenção de PFAS nos filtros. A centrifugação é frequentemente usada para reduzir o teor de particulados na amostra. No caso de amostras aquosas, toda a amostra coletada e o solvente usado para enxágue do recipiente da amostra, recebido no laboratório, devem ser extraídos pelo processo de extração em fase sólida (SPE) para recuperar

Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

qualquer PFAS que tenha aderido ao recipiente de amostra. Devido às limitações na capacidade do cartucho SPE, maior probabilidade de contaminação cruzada durante o processo de extração e limitações de quantificação, amostras contendo altas concentrações de PFAS (por exemplo, formulações AFFF) podem ser preparadas usando uma alíquota da amostra coletada. Recomenda-se para amostras sólidas, que toda a amostra coletada seja homogeneizada no laboratório antes da subamostragem. Procedimentos de limpeza (por exemplo, carbono grafitizado) devem ser usados em extratos de amostras, assim como em todas as amostras de controle de qualidade (QC) associadas a cada lote (por exemplo, brancos de método e amostras de controle de laboratório) nos casos em que possam ocorrer interferências relacionadas à matriz (por exemplo, sais biliares e produtos orgânicos da faixa de gasolina). O procedimento analítico deve descrever quais amostras de controle de qualidade (QC) de cada lote são preparadas para cada tipo de matriz amostral. As amostras QC de cada lote podem incluir i) branco de método (MB); ii) amostra de controle do laboratório (LCS); iii) duplicata de amostra de controle do laboratório (LCSD); iv) duplicata de amostra (SD); v) *matrix spike* (adição padrão) (MS); e vii) *matrix spike duplicate* (duplicata de adição padrão) (MSD).

Análise de Amostras

Atualmente, o método analítico de detecção de escolha para análise de PFAS é cromatografia líquida-espectrometria de massa/espectrometria de massa (LC/MS/MS), porém, análise GC/MS possui disponibilidade comercial limitada para análises de PFAS e não há um método GC/MS publicado. Embora a maioria dos métodos analíticos usados para PFAS utilize LC-MS/MS, como no caso de preparação de amostras, existem maneiras significativas em que os métodos diferem, que precisam ser consideradas ao selecionar um método, como por exemplo:

- O tipo de padrões analíticos usados para quantificação (pureza, perfil isomérico);
- Esquema de identificação de analito usado (transições de íons de confirmação, relações de transição de íons e relação sinal-ruído);
- Esquema de quantificação usado (externa, padrão interno, diluição de isótopos); e
- Esquema de verificação de instrumentos usados (verificações de limpeza dos instrumentos (brancos de instrumento), verificações de calibração e verificações de limite de quantificação).

Os padrões analíticos certificados para PFAS variam no seu índice de pureza (porcentagem conhecida de impurezas) ou perfis isoméricos (somente isômero linear, isômeros lineares e ramificados), o que pode comprometer a exatidão, precisão e reprodutibilidade dos dados gerados. Atualmente, os padrões de pureza necessários para a quantificação, contendo os isômeros ramificados e lineares do analito, estão comercialmente disponíveis para ácido perfluorooctanóico (PFOA), ácido perfluorooctano sulfônico (PFOS), ácido perfluorononanoico (PFNA), ácido perfluorohexano sulfônico (PFHxS), ácido perfluorooctano sulfonamida (PFOSA), N-metil perfluorooctano sulfonamida (NMeFOSA), N-etil perfluorooctano sulfonamida (NEtFOSA), ácido acético N-metil perfluorooctano sulfonamida (N-MeFOSAA), ácido acético N-etil perfluorooctano sulfonamida (N-EtFOSAA), N-metil perfluorooctano sulfonamida etanol (NMeFOSE) e N-etil perfluorooctano sulfonamida etanol (NEtFOSE).

Além do prazo de validade, outros parâmetros, como por exemplo, transições de íons de confirmação e taxas de transição de íons, podem ser usados para distinguir analitos de interferências relacionadas à matriz amostral. No caso de matrizes complexas (matrizes que não sejam água potável), recomenda-se que duas transições iônicas sejam monitoradas para cada analito, quando possível. As razões de transição de íons na amostra devem ser comparadas com as dos padrões laboratoriais, para detectar possíveis vieses nos resultados das amostras.

A quantificação pelo método LC-MS/MS pode ser realizada utilizando esquemas de padrão interno, padrão externo ou de diluição de isótopos. O esquema de quantificação usado determina se o viés associado à preparação das amostras, instrumentação e interferências relacionadas à matriz é considerado no resultado obtido para a amostra. A diluição de isótopos deve ser usada para quantificação, pois é o único esquema de quantificação dos três mencionados acima que leva em consideração vieses resultantes da etapa de preparação da amostra e avalia a interferência relacionada à instrumentação e à matriz mais precisamente.

É necessário um esquema robusto de verificação de instrumentos para garantir que os dados sejam adequados ao uso pretendido. Os brancos de instrumento, curvas de calibração e requisitos de verificação de calibração inicial e contínua devem ser coerentes com os publicados para outros métodos LC-MS/MS, como por exemplo, os métodos USEPA 537.1 e 533. Atualmente, o manual QSM do DOD, Versão 5.3, Apêndice B, Tabela B- 15 (USDOD 2019) contém o conjunto mais abrangente de padrões de qualidade para análise de PFAS em matrizes que não sejam água potável.

Precauções de Amostragem e Métodos Analíticos Laboratoriais para Substâncias Per- e Polifluoroalquiladas (PFAS) *cont.*

4 Técnicas Qualitativas

Um conjunto limitado de PFAS pode ser determinado usando métodos quantitativos. Além desses métodos, algumas técnicas qualitativas foram desenvolvidas para ajudar fornecer uma avaliação mais abrangente do alcance da contaminação por PFAS em um *sítio* e auxiliar nos esforços de remediação. Essas técnicas não são métodos validados ou promulgados por vários laboratórios. Dependendo da técnica, eles podem dar informações sobre a presença de PFAS diferentes daquelas identificadas por métodos quantitativos. Quatro técnicas primárias foram desenvolvidas para caracterizar essas PFAS desconhecidas em uma amostra, conforme listado abaixo:

- O ensaio de precursor oxidável total (TOP) mede precursores de ácidos perfluoroalquilados (PFAAs) ou compostos polifluorados que podem ser convertidos em PFAA;
- A espectroscopia de emissões de raios gama induzida por partículas (PIGE) mede o flúor elementar isolado em uma superfície fina;
- O flúor orgânico absorvível (AOF) emparelhado com a cromatografia de íons gerados por combustão (CIC) mede o teor de compostos organofluorados queimados de uma amostra como fluoreto em um cromatógrafo de íons;
- Técnicas de espectrometria de massa de alta resolução, como quádruplo *time-of-flight* (qTOF) MS/MS, podem identificar provisoriamente estruturas de PFAS por meio de correspondência de acervo ou análise de dados detalhada.

5 Avaliação de Dados

O objetivo mais importante da validação de dados é avaliar os dados PFAS gerados em relação às necessidades estabelecidas do projeto, através de avaliação da qualidade dos resultados em comparação com os objetivos de qualidade de dados (DQO) do projeto, identificando quaisquer limitações no uso das informações devido a potenciais incertezas ou vieses. O relatório de validação de dados resultante, em conjunto com o QAPP, é usado pela equipe do projeto para determinar a usabilidade geral dos dados.

A USEPA (2018c) possui orientações para auxiliar na avaliação de dados referentes a PFAS na água potável gerados de acordo com a USEPA 537, bem como um boletim técnico para auxiliar na revisão de dados PFAS gerados para todas as demais matrizes amostrais (USEPA 2020a). O EDQW do USDOD publicou as Diretrizes de Validação de Dados PFAS, para avaliação de dados PFAS gerados de acordo com o *Manual do Sistema de Qualidade para Laboratórios Ambientais, Versão 5.3* publicado pelo DOD/DOE (USDOD 2020).

6 Referências e Acrônimos

As referências citadas nesta ficha informativa e em outras referências podem ser encontradas em <https://pfas-1.itrcweb.org/references/>. Números de referência são incluídos nesta ficha informativa para citações não exclusivas na lista de referência do Guia Técnico.

Os acrônimos utilizados nesta ficha informativa e no Guia Técnico podem ser encontrados em <https://pfas-1.itrcweb.org/acronyms/>.



Substâncias Per e Polifluoroalquiladas (PFAS) - Contatos

Sandra Goodrow • New Jersey Department of Environmental Protection
609-940-4164 • Sandra.Goodrow@dep.nj.gov

Kristi Herzer • Vermont Department of Environmental Conservation
802-461-6918 • Kristi.Herzer@vermont.gov

Setembro de 2023



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

