



IKER
GAZTE
NAZIOARTEKO
IKERKETA EUSKARAZ

II. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2017ko maiatzaren 10, 11 eta 12
Iruñea, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)

ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Konposatu per- eta polifluoratuak
mikrouhinen bidez prestatzen
diren krispeten ontziratze
materialetan**

*Itsaso Zabaleta, Noelia Negreira,
Ekhine Bizkarguenaga, Igor Torre,
Ailette Prieto, Adrian Covaci eta
Olatz Zuloaga*

16-21 or.
<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.ii.05.02>

ANTOLATZAILEA:



ELKARLANEAN:



LAGUNTZAILEAK:



Konposatu per- eta polifluoratuak mikrouhinen bidez prestatzen diren krispeten ontziratze materialetan

Itsaso Zabaleta¹, Noelia Negreira², Ekhine Bizkarguenaga¹, Igor Torre¹, Ailette Prieto¹, Adrian Covaci², Olatz Zuloaga^{1,3}.

¹*Kimika Analitikoa Saila, Zientzia eta Teknologia Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV-EHU)*

²*Toxikologia Zentroa, Zientzia Farmazeutikoa Saila, Anbereseko Unibertsitatea (Belgika)*

³*Plentziako Itsas Estazioa (PIE), Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Plentzia, (Euskal Herria)*

itsaso.zabaleta@ehu.eus

Laburpena

Greenpeacek iaz jakinarazi zuen bezala, toxikoak eta akumulagarriak diren konposatu perfluoratuak (PFC-ak) aurkitu dira mendiko hainbat arropetan. Albisteak kezka larria sortu du egungo gizartean; izan ere, konposatu per- eta polifluoratuak (PFAS-ak) nonahi aurki ditzakegu, hala nola, sukaldeko tresnetan, jakien ontziratze materialetan edo xanpuetan. Ondoko ikerketa lana mikrouhinetan prestatzen diren krispeten ontziratze materialetan erabiltzen diren PFAS-etara bideratu da, hain zuzen. Ildo honetan, 46 PFASs eta beraien aitzindariak identifikatu dira Europako, Asiako eta Ameriketako hainbat herrialdeetako ontziratze materialetan. Europa eta Ameriketako materialetan gehien bat kate laburreko PFAS-ak kuantifikatu diren bitartean, Asiakoetan bizidunetan gehiago metatzen diren kate luzeko PFAS-ak ikusi dira.

Hitz gakoak: Konposatu per- eta polifluoratuak, aitzindariak, degradazio produktuak, krispeten ontziratze materialak,

Abstract

As Greenpeace reported last year, toxic and accumulative perfluorinated compounds (PFCs) have been found in many mountain clothing. Concern has been growing since per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) are used in a wide range of applications, such as, cookware, food packaging materials and shampoos. The present work is focused on the application of these compounds in microwave popcorn bags. Within this context, up to 46 PFASs and potential precursors were identified in popcorn bags from European, American and Asian countries. Different patterns in the bag composition have been observed within the countries; while in European and American countries short chain PFASs were detected, Asian countries still use long chain PFASs, which have been found to be more bioaccumulatives.

Keywords: Per- and polyfluoroalkyl substances, degradation products, microwave popcorn bags, precursors

1. Sarrera eta motibazioa

Iaz Greenpeacek albiste kezkarria argitaratu zuen The North Face, Columbia, Mammut eta beste etxe ezagunetako mendirako arropetan konposatu perfluoratu (PFC) toxikoak daudela esan zuenean. Izan ere, konposatu per- eta polifluoratuak (PFASs) gure eguneroko bizitzan erabiltzen diren material eta tresna ugarian aurki ditzakegu euren egiturak ematen dizkien propietate bereziei (egitura berdinean alde lipofilikoa eta lipofobikoa izateari) esker; hala nola, janarien ontziratze materialetan sarri erabiltzen dira konposatu hauek (Herzke et al., 2012). PFAS-ek fluoro atomoz guttiz (per-) edo partzialki (poli-) ordezkaturiko kate hidrofobikoa dute, zeinak ura aldaratzeko propietatea ematen dien. Kate hidrofobiko honi lotuta buru hidrofilikoa dute,

neutro edo positiboki edo negatiboki kargatuta egon daitekeena. Buru hidrofiliiko honek koipea aldaratzeko propietatea ematen die. Egitura berezi honek konposatu tentso-aktiboak bihurtzen ditu (Richardson, 2012).

Orain arte, gehien aztertutako PFAS-en artean PFC-ak aurkitu ditzakegu. Azken hauen artean, azido perfluorooktanosulfonatoa (PFOS) eta azido perfluooktanoikoa (PFOA) dira normalean monitorizatzen direnak. Karbono-fluor loturak (ezagutzen den lotura sendoenetariko bat) ematen dien egonkortasunari esker, hidrolisi, fotolisi, eta biodegradazio prozesuen aurrean erresistentzia handia erakusten dute (Naile et al., 2010). Bestalde, azken urteotan egindako hainbat ikerketa toxikologikoei disuptore endokrinoak edota kantzerigenoak direla egiaztatu dute (Rosenmai et al., 2016) (Lau et al., 2007). Erakutsi duten toxikologiak, konposatu hauek duten egonkortasun eta bioakumulatzeko gaitasunarekin batera, kezka handia sortu du egungo gizartean. Izan ere, konposatu hauen aztarnak edateko uretan (Ullah et al., 2011), animaliatan (Kelly et al., 2009), janarien ontziratze materialetan (Zafeiraki et al., 2014) eta giza odoletan (Pan et al., 2010) eta esnetan (Kubwabo et al., 2013) aurkitu dira, besteak beste.

2000. urtean PFAS-ak ekoizten dituen konpainia nagusiak (3M Konpainiak) kate luzeko PFAS-ak kate laburreko (C₄-C₇) PFAS-en ordez ordezkatuko zituela iragarri zuen (3M Company, 2000), azken hauek toxikotasun baxuagoa dutela uste baita. 2006. urtean Kanada eta Estatu Batuetako hainbat PFAS ekoizlek PFOA-ren, kate luzeko PFAS-en eta euren aitzindarien produkzioa murrizten joateko konpromezua hartu zuten (Environment and climate change in Canada, 2006; US EPA, 2006). Era berean, 2009. urtean PFOS kutsatzaile organiko iraunkor (POP) moduan sailkatu zen Estokolmoko hitzarmenean eta bere erabilera mugatu zen (Stockholm Convention, 2009). Murrizketa guzti horiek konposatu polifluoratu berrien erabilera ekarri dute, hala nola, polifluoroalkil fosfonatuenak (PAP-ena). Hala ere, azken ikerketek konposatu horiek PFOA eta antzeko PFC-en aitzindari direla frogatu dute (D'eon eta Mabury, 2011), eta beraz, euren erabilera PFC-en iturri berria bilakatu da.

2. Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Testuinguru honetan, ikerketa honen helburua mikrouhinetan prestatzen diren krispeten ontziratze materialetan dauden PFAS-ak identifikatzea da, bai PFC arruntak baita konposatu hauek emateko degradatu daitezkeen konposatuak ere (aitzindariak). Gaur egun, ikerketa lerro honetan egindako lanak PFC arruntak identifikatzera bideratu dira batez ere, eta konposatu hauen aitzindariak izan litezkeenak ez dira ia aztertu.

Bestalde, 24 PFAS kuantifikatzeko metodo analitikoa berretsi eta munduko hainbat herrialdeko (Europako 12 herrialde, Asiako 2 herrialde eta Ameriketako 3 herrialde) krispeten ontziratze materialetan aplikatu da, euren konposizioaren arteko antzekotasun edota desberdintasunak ikusteko.

3. Ikerketaren muina

Aurretik esan bezala ikerketa bi atal nagusitan banatu da. Lehenik eta behin, PFAS-en identifikazioa egin da eta, ondoren, 24 PFAS-en kuantifikazioa egin da herrialde desberdinen krispeten ontziratze materialen konposizioa konparatzeko.

3.1 PFAS-en identifikazioa krispeten ontziratze materialetan

Identifikazioa burutzeko likido-kromatografia tandem bereizmen altuko masa-espektrometria erabili da (LC-QTOF-MS). Teknika horri esker guztira 46 PFAS identifikatu dira, euren artean 33 aitzindari eta bitartekari eta 16 PFC. Aipatzekoa da ikerketa lan honek lehenengo aldiz identifikatu dituela PFC-etara degradatzen diren 9 bitartekari krispeten ontziratze materialean.

3.2 PFAS-ak krispeten ontziratze materialean determinatzeko metodo analitikoaren berrespena

Aurreko ikerketa lan batean (Zabaleta et al., 2016), gure ikerketa taldeak PFAS-ak ontziratze material desberdinetan kuantifikatzeko ultrasoinu fokatuaren bidezko solido likido erauzketa metodoa (FUSLE) garatu zuen. Hala ere, mikrouhinetan prestatzen diren ontziratze materialek

dituzten pigmentu anitzak direla eta, garbiketa urrats bat gehitu behar izan da erauzi garbiak lortu ahal izateko. Garbiketa urratsa Envi-Carb karbono grafitizatua erabiliz burutu da eta erauziak likido-kromatografia tandem masa-espektrometriaren bidez neurtu dira (LC-MS/MS). Metodoa 24 PFASs erabiliz berretsi da eta % 68-104 arteko berreskurapenak lortu dira konposatu guztientzat azido perfluorooktanofosfonikoaren (PFOPA) eta azido perfluorodekanofosfonikoaren (PFDPA) kasuan izan ezik (% 39 eta % 46, besteak beste). Azken bi hauen kasuan, euren galerak zuzentzeko estandar faltagatik lortu dira berreskurapen baxuak.

3.3 PFAS-en kuantifikazioa herrialde desberdinetako krispeten ontziratze materialean.

Kuantifikatutako PFC-en artean C₄-C₁₆ bitarteko katea duten konposatu perfluoratu karboxilokoak (PFCA-k) aurkitu dira. Herrialde bakoitzean marka eta zapore desberdinetako krispeten ontziratze materiala aztertu da. Kate laburreko PFCA-en kasuan, azido perfluorobutanoikoa (PFBA) eta azido perfluorohexanoikoa (PFHxA) dira kontzentrazio altuenean aurkitutako konposatuak, eta Espainiako krispeten ontziratze materialetan aurkitu dira gehienbat (250-820 ng/g tartean PFBA eta 174-811 ng/g tartean PFHxA). Kate luzeagoko PFCA-k, ordea, Txinako ontziratze materialetan aurkitu dira kontzentrazio altuenean; azido perfluorooktanoikoa (PFOA) 51-56 ng/g tartean, azido perfluorononanoikoa (PFNA) 7-9 ng/g tartean eta azido perfluorodekanoikoa (PFDA) 38-44 ng/g tartean aurkitu dira.

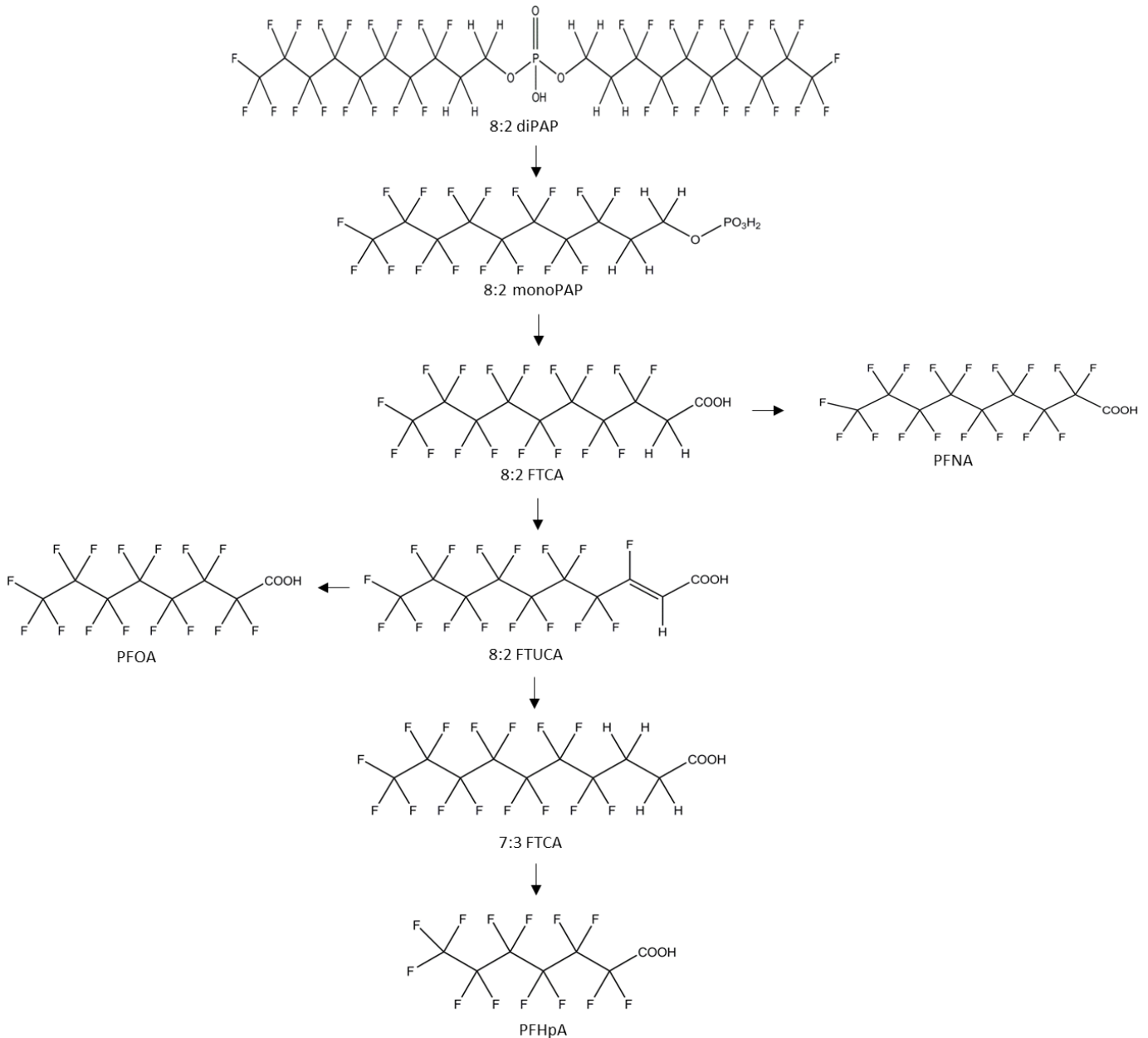
Kate luzeagoko PFCA-k ere aztertu dira, 11-16 bitarteko kate karbonodunak, hain zuzen ere. 1. irudian ikus daitekeen bezala, Txinako ontziratze materialetan aurki daitezke konposatu hauek gehienbat. Kontuan hartu behar da, euren toxikotasun altua dela eta, zenbait herrialdetan kate luzeko PFCA-k gehiago ez ekoizteko konpromezua hartu zen arren, Txinan behintzat oraindik erabiliak direla.

1.irudia. Kate luzeko (C₁₁-C₁₆) PFCA-en ehunekoa (%) herrialde desberdinetako krispeten ontziratze materialetan.

PFUnDA: azido perfluoroundekanoikoa, PFDoDA: azido perfluorododekanoikoa, PFTrDA: azido perfluorotridekanoikoa, PFTeDA: azido perfluoroteradekanoikoa, PFPeDA: azido perfluoropentadekanoikoa, PFHxDA: azido perfluorohexadekanoikoa.

PFC arruntez gain, gaur egun erabiltzen diren hainbat konposatu fluoratu PFC-en aitzindari direla frogatu da. Adibide bezala 2. irudian lan honetan identifikatu diren zenbat aitzindari eta bitartekari daude. Kuantifikatutako aitzindari eta bitartekariaren kasuan, kate laburreko PFC-etara degradatzen diren aitzindari eta bitartekariak Europako eta Ameriketako materialetan kuantifikatu dira, kate luzeko PFC-etara degradatzen direnak Asiako herrialdeetan aurkitu diren bitartean. Honek berriro mahaigainean jartzen du Europako eta Amerikako paketatzeetan kate laburreko PFAS-etara mugitu diren bitartean, Asiako herrialdeetan oraindik ere kate luzekoak, gehiago akumulatzen direnak, ugarietak direla.

2.irudia. PFC-tara degradatzen diren zenbat aitzindari eta bitartekariaren degradazio bidea.



8:2 diPAP: bis (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodezil) fosfatoa, 8:2 monoPAP: 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorodezil fosfatoa, 8:2 FTCA: azido 2-perfluorooktil etanoikoa, 8:2 FTUCA: azido 2H-perfluoro-2-dezenoikoa, 7:3 FTCA azido 3-perfluoroheptil propanoikoa, PFHpA: azido perfluoroheptanoikoa, PFOA: azido perfluorooktanoikoa, PFNA: azido perfluorononanoikoa.

4. Ondorioak

Ikerketa lan honetan 46 PFAS-en identifikazioa gauzatu da bereizmen altuko masa-espektrometria teknikaren bitartez (LC-QTOF-MS) Europako 12 herrialdetako, Ameriketako 3 herrialdetako eta Asiako bi herrialdetako krispeten ontziratze materialean. PFC arruntak identifikatzeaz gain, euren aitzindari eta degradazio-bitartekariak ere identifikatzea lortu da, kontuan hartuz, bitartekari batzuen identifikazioa lan honetan egin dela aurrenekoz. Bestalde, metodo analitiko zehatz baten berrespena egin da 24 PFASs kuantifikatzeko. Munduko herrialde desberdinetako ontziratze materiala aztertzean, desberdintasun argiak ikusi dira herrialdeen artean; Europa eta Ameriketako ontziratze materialetan kate laburreko PFAS-ak erabiltzen diren bitartean, Txinan bereziki oraindik kate luzeko PFAS-ak erabiltzen dira.

5. Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Lan honetatik abiatuta bi erronka nagusi planteatu ahal dira. Alde batetik, argi gelditu da euren toxikotasuna ezaguna den arren, kate luzeko PFAS-ak edota PFC-en aitzindariak ekoizten eta erabiltzen jarraitzen direla; beraz, erakunde desberdinek dagozkien neurriak hartu beharko lituzkete hau ekiditeko. Bestalde, migrazio ikerketak egitea beharrezkoa lirateke ontziratze materialetik jakietara zenbat kutsatzaile igortzen den ikusteko.

6. Erreferentziak

- 3M Company. (2000). Phase-out Plan for POSF-based products. U.S. EPA Adm. Rec., AR226-0600.
- D'eon, J. C., eta Mabury, S. A. (2011). Exploring Indirect Sources of Human Exposure to Perfluoroalkyl Carboxylates (PFCAs): Evaluating Uptake, Elimination, and Biotransformation of Polyfluoroalkyl Phosphate Esters (PAPs) in the Rat. *Environmental Health Perspectives*, 119(3), 344–350.
- Environment and climate change in Canada (2006): Environmental Performance Agreement Respecting Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) and their Precursors in Perfluorinated Products Sold in Canada.
- Herzke, D., Olsson, E., eta Posner, S. (2012). Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in consumer products in Norway – A pilot study. *Chemosphere*, 88(8), 980–987.
- Kelly, B. C., Ikononou, M. G., Blair, J. D., Surridge, B., Hoover, D., Grace, R., eta Gobas, F. A. P. C. (2009). Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure. *Environmental Science & Technology*, 43(11), 4037–4043.
- Kubwabo, C., Kosarac, I., eta Lalonde, K. (2013). Determination of selected perfluorinated compounds and polyfluoroalkyl phosphate surfactants in human milk. *Chemosphere*, 91(6), 771–777.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A., eta Seed, J. (2007). Perfluoroalkyl Acids: A Review of Monitoring and Toxicological Findings. *Toxicological Sciences*, 99(2), 366–394.
- Naile, J. E., Khim, J. S., Wang, T., Chen, C., Luo, W., Kwon, B., Park J., Koh C. H., Jones P. D., Lu Y., eta Giesy, J. P. (2010). Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environmental Pollution*, 158(5), 1237–1244.
- Pan, Y., Shi, Y., Wang, J., Cai, Y., eta Wu, Y. (2010). Concentrations of perfluorinated compounds in human blood from twelve cities in China. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29(12), 2695–2701.
- Richardson, S. D. (2012). Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 84(2), 747–778.
- Rosenmai, A. K., Taxvig, C., Svingen, T., Trier, X., van Vugt-Lussenburg, B. M. A., Pedersen, M., Lesné L., eta Vinggaard, A. M. (2016). Fluorinated alkyl substances and technical mixtures used in food paper-packaging exhibit endocrine-related activity in vitro. *Andrology*, 1-11.
- Stockholm Convention (2009). Stockholm Convention, List of POPs in the Stockholm Convention, (<http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/ListingofPOPs/tabid/2509/Default.aspx>).
- Ullah, S., Alsberg, T., eta Berger, U. (2011). Simultaneous determination of perfluoroalkyl phosphonates, carboxylates, and sulfonates in drinking water. *Journal of Chromatography A*, 1218(37), 6388–6395.
- US EPA (2006). US EPA: PFOA Stewardship Program. US EPA 2010/2015.

Zabaleta, I., Bizkarguenaga, E., Bilbao, D., Etxebarria, N., Prieto, A., eta Zuloaga, O. (2016). Fast and simple determination of perfluorinated compounds and their potential precursors in different packaging materials. *Talanta*, 152, 353–363.

Zafeiraki, E., Costopoulou, D., Vassiliadou, I., Bakeas, E., eta Leondiadis, L. (2014). Determination of perfluorinated compounds (PFCs) in various foodstuff packaging materials used in the Greek market. *Chemosphere*, 94, 169–176.

7. Eskerrak eta oharrak

Lan hau Zientzia eta Berrikuntza Ministeritzako CTM2014-56628-C3-1-R proiektu barruan burutu da. Era berean, I. Zabaletak Anbereseke Unibertsitatean egindako egonaldiari esker sortutako lana da. I. Zabaleta-k eta E. Bizkarguenaga-k eskarrak eman nahi dizkie Euskal Herriko Unibertsitateari beraien doktoretza aurreko eta doktoretza ondoko diru-laguntzengatik, hurrenez hurren. Era berean, Patricia Navarro eta Alicia Sanchez doktoreen laguntza teknikoa eskertzen da bereizmen altuko masa espektrometria teknikan (Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorrak, Sgiker (UPV-EHU)).