



**Programa de las
Naciones Unidas
para el Medio Ambiente**



Distr.: General
21 de noviembre de 2006

Español
Original: Inglés

Convenio de Estocolmo sobre contaminantes orgánicos persistentes
Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes
Segunda reunión
Ginebra, 6 a 10 de noviembre de 2006

**Informe del Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos
Persistentes sobre la labor realizada en su segunda reunión**

Adición

Perfil de riesgos del sulfonato de perfluorooctano

En su segunda reunión, el Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes aprobó el perfil de riesgos de sulfonato de perfluorooctano sobre la base del proyecto que figuraba en el documento UNEP/POPS/POPRC.2/11. El texto del perfil de riesgos, en su forma enmendada, figura en el presente documento. La versión en inglés no ha sido oficialmente corregida por los servicios de edición.

K0653906 170106 200207

Para economizar recursos, sólo se ha impreso un número limitado de ejemplares del presente documento. Se ruega a los delegados que lleven sus propios ejemplares a las reuniones y eviten solicitar otros.

SULFONATO DE PERFLUOROOCCTANO

PERFIL DE RIESGOS

Aprobado por el Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos
Persistentes en su segunda reunión

Noviembre de 2006

INDICE

1 INTRODUCCIÓN	4
1.1 Identidad química de la sustancia propuesta.....	4
1.2 Conclusión del Comité de Examen de los COP sobre la información del Anexo D.....	6
1.3 Fuentes de datos.....	7
1.4 Resumen de la evaluación y la gestión llevadas a cabo en otros programas.....	7
1.5 Situación del producto químico según convenciones internacionales.....	8
2 RESUMEN DE LA INFORMACIÓN PERTINENTE PARA EL PERFIL DE RIESGOS ...	8
2.1 Fuentes	8
2.1.1 Producción y comercio	8
2.1.2 Usos.....	9
2.1.3 Emisiones al medio ambiente	13
2.2 Consecuencias para el medio ambiente	15
2.2.1 Persistencia	15
2.2.2 Bioacumulación	15
2.2.3 Transporte a gran distancia en el medio ambiente.....	18
2.3 Exposición.....	20
2.3.1 Medición de niveles ambientales.....	20
2.3.2 Biodisponibilidad.....	26
2.4 Evaluación de riesgo para las variables que sean motivo de preocupación.....	27
2.4.1 Toxicidad en mamíferos	27
2.4.2 Ecotoxicidad	28
3 SÍNTESIS DE LA INFORMACIÓN.....	29
4 CONCLUSIÓN.....	32
Referencias:.....	33

RESUMEN

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Identidad química de la sustancia propuesta

El 14 de julio de 2005, el gobierno de Suecia presentó una propuesta para la inclusión del sulfonato de perfluorooctano (PFOS) y 96 sustancias relacionadas con éste en el Anexo A del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP).

Nombre químico: Sulfonato de perfluorooctano (PFOS)

Fórmula molecular: C₈F₁₇SO₃

El PFOS, en su carácter de anión, no tiene un número del CAS específico. El ácido sulfónico, sustancia que le da origen tiene un número CAS reconocido (CAS No. 1763-23-1). A continuación se enumeran algunas de sus sales con importancia comercial:

Sal de potasio (Nº. del CAS 2795-39-3)

Sal de dietanolamina (Nº. del CAS 70225-14-8)

Sal de amonio (Nº. del CAS 29081-56-9)

Sal de litio (Nº. del CAS 29457-72-5)

Fórmula estructural:

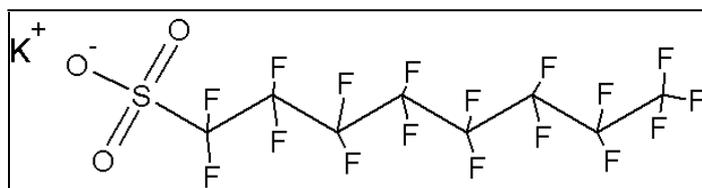


Figura 1. Fórmula estructural del PFOS en su manifestación como sal de potasio

El sulfonato de perfluorooctano es un anión totalmente fluorado, que generalmente se emplea en forma de sal o se incorpora a polímeros de moléculas de mayor tamaño. EL PFOS y sus compuestos más cercanos, que contienen impurezas de PFOS o sustancias que pueden producir PFOS, son miembros de la gran familia de sulfonatos de perfluoroalquilos. En sus medidas reglamentarias sobre PFOS la UE ha tenido en cuenta todas las moléculas que tienen la siguiente fórmula molecular: C₈F₁₇SO₂Y, donde Y = OH, sal metálica, haluro, amida y otros derivados, incluyendo polímeros (Unión Europea, 2006).

Las propiedades físicas y químicas de la sal de potasio del PFOS aparecen en el cuadro 1.

Cuadro 1. Propiedades físicas y químicas de la sal de potasio de PFOS.
(Salvo indicación en contrario, los datos son de OCDE, 2002).

Propiedad	Valor
Apariencia a temperatura y presión normales	Polvo blanco
Peso molecular	538 g/mol
Presión de vapor	$3,31 \times 10^{-4}$ Pa
Solubilidad en agua pura	519 mg/L ($20 \pm 0,5^\circ\text{C}$) 680 mg/L (24 - 25°C)
Punto de fusión	$> 400^\circ\text{C}$
Punto de ebullición	No mensurable
Log KOW	No mensurable
Coefficiente de partición aire-agua	$< 2 \times 10^{-6}$ (3M, 2003a)
Constante de Henry	$3,09 \times 10^{-9}$ atm m ³ /mol agua pura

El PFOS puede formarse (por degradación microbiana ambiental o por metabolismo en organismos de mayor tamaño) a partir de sustancias relacionadas con el PFOS, es decir, moléculas que contienen el grupo que aparece en la Figura 1. Si bien no es tan fácil prever de qué manera contribuyen las sustancias relacionadas con cada uno de los PFOS a las cargas ambientales de PFOS, existe la posibilidad de que cualquier molécula que contenga el grupo PFOS pueda ser un precursor del PFOS.

La mayoría de las sustancias relacionadas con el PFOS son polímeros de elevado peso molecular en los cuales el PFOS es sólo una fracción del polímero y el producto final (OCDE, 2002). Las sustancias relacionadas con el PFOS han sido definidas en forma ligeramente diferente en distintos contextos, y en la actualidad hay una cantidad de listas de dichas sustancias (Cuadro 2). Las listas contienen cantidades variables de sustancias relacionadas con el PFOS que tienen potencia para descomponerse en PFOS. Las listas tienen diversos grados de superposición, según sean las sustancias consideradas y la superposición entre las listas nacionales de productos químicos existentes.

Cuadro 2. Cantidad de sustancias relacionadas con el PFOS según las propuestas de los organismos DEFRA del Reino Unido, EPA de EE. UU.,

Fuente	Cantidad de sustancias relacionadas con el PFOS
RPA y BRE (2004)	96
EPA – EE.UU. (2002, 2006)	88 ¹ + 183 ¹
OCDE (2002)	1721 (22 clases de sulfonatos de perfluoroalquilos)
OSPAR (2002)	48
Environment Canada (2006)	57

¹ En la lista se incluyen sustancias perfluoradas con cadenas de carbono de diferente longitud.

Un gran número de sustancias pueden dar lugar al PFOS, y contribuir así al problema de la contaminación. El DEFRA del Reino Unido (RPA y BRE, 2004) ha propuesto recientemente una lista de 96 sustancias relacionadas con el PFOS. No obstante, las propiedades de las 96 sustancias en general no han sido determinadas. Según 3M, (presentación a la secretaría del Convenio de Estocolmo, 2006), sus características ambientales, como solubilidad, estabilidad, y capacidad para ser absorbidas o metabolizadas, pueden ser muy diferentes. Sin embargo, en el documento del Reino Unido se infiere que todas estas sustancias producirán PFOS como producto de degradación final (RPA y BRE, 2004).

La evaluación de riesgo ecológico realizada por Environment Canada define a los precursores del PFOS como las sustancias que contienen el grupo perfluorooctilsulfonilo (C8F17SO2, C8F17SO3, o C8F17SO2N) que tienen el potencial de transformarse o degradarse en PFOS (Environment Canada, 2006). El término “precursor” se aplica, sin excluir otras, a unas 51 sustancias identificadas en la evaluación ambiental. Sin embargo, esta lista no se considera exhaustiva, ya que puede haber otros compuestos alquilos perfluorados que también son precursores del PFOS. Esta información fue compilada sobre la base de un estudio de la industria, la opinión de los expertos y modelización con CATABOL, en la cual se examinaron 256 compuestos alquilos perfluorados para determinar si es probable que los componentes no fluorados de cada sustancia se degraden química o bioquímicamente, y si se espera que el producto final perfluorado de la degradación sea un PFOS. Si bien la evaluación no tuvo en cuenta los efectos aditivos del PFOS y de sus precursores, se reconoce que los precursores del PFOS contribuyen a la carga ambiental final de PFOS. Es posible que los precursores jueguen un papel clave en el transporte a gran distancia y la consiguiente degradación a PFOS en áreas remotas, como el Ártico canadiense.

1.2 Conclusión del Comité de Examen de los COP sobre la información del Anexo D

El Comité de Examen de los Contaminantes Orgánicos Persistentes (POPRC) evaluó la información del Anexo D en la primera reunión del POPRC, realizada en Ginebra del 7 al 11 de noviembre de 2005, y llegó a la conclusión de que la información sobre el PFOS satisface los criterios de selección especificados en el Anexo D (decisión POPRC-1/7: sulfonato de perfluorooctano).

1.3 Fuentes de datos

Este documento sobre el PFOS se basa principalmente en información recopilada en el informe de evaluación de riesgo preparado por el Reino Unido y los EE.UU. para la OCDE, y en la estrategia de reducción de riesgos del Reino Unido:

OCDE (2002), Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 21 Noviembre 2002 (Evaluación del peligro del sulfonato de perfluorooctano y sus sales).

RPA y BRE (2004) Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales.

También se incluye información de recientes trabajos científicos (hasta mayo de 2006). Cuando aportan nueva información, se incluyen también en este informe los datos presentados por las Partes y observadores que han sido considerados.

1.4 Resumen de la evaluación y la gestión llevadas a cabo en otros programas

La evaluación del riesgo del PFOS, preparada por la OCDE en 2002, concluyó que la presencia y la persistencia del PFOS en el medio ambiente, al igual que su toxicidad y potencial de bioacumulación indican un motivo de preocupación para el medio ambiente y la salud humana.

Una evaluación del riesgo ambiental, preparada por la Agencia Ambiental del Reino Unido, y analizada por los estados miembros de la UE bajo la cobertura de la regulación sobre sustancias existentes (ESR DIR 793/93), muestra que el PFOS constituye un tema de preocupación.

Las evaluaciones definitivas del PFOS, sus sales y precursores de Environment Canada/Health Canada se publicaron en julio de 2006. La evaluación de riesgo ecológico ha concluido que el PFOS y sus sales son persistentes y bioacumulativos y que el PFOS, su sales y precursores tienen efectos nocivos inmediatos o a largo plazo en el medio ambiente (Environment Canada, 2006).

La UE recientemente adoptó decisiones sobre restricciones a la comercialización y uso del PFOS (Unión Europea, 2006). Las medidas se aplican al ácido de PFOS, sus sales y los derivados de PFOS, incluidos los polímeros de PFOS. La decisión prohíbe la comercialización o utilización como sustancia o componente de preparados en concentraciones iguales o superiores al 0,005 % en masa. Además, se prohíben los artículos y productos semiacabados, si la concentración de PFOS es igual o superior al 0,1 % en masa. En la decisión se hacen algunas excepciones, como, por ejemplo, algunos usos en procesos fotolitográficos, en recubrimientos aplicados en fotografía a las películas y en el enchapado metálico, los fluidos hidráulicos para la aviación y la espuma antiincendios que ya se comercializa.

El Reino Unido y Suecia han propuesto la siguiente clasificación para el PFOS en la UE (2005):

T Tóxico

R40 Carcinógeno de categoría 3; pruebas limitadas de efecto carcinógeno

R48/25 Tóxico; peligro de daño grave a la salud por exposición prolongada en caso de ingestión

R61 Puede causar daños fetales

R51/53 Tóxico para organismos acuáticos, puede causar efectos adversos a largo plazo en el ambiente acuático.

Noruega actualmente está considerando una propuesta para prohibir el uso de espumas contra incendio que contengan PFOS y sus compuestos relacionados, que en la actualidad es el uso principal de estos compuestos en Noruega.

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) finalizó dos normas sobre nuevos usos significativos (SNUR, por sus siglas en inglés) en 2002, que exigen que las compañías informen a la EPA antes de fabricar o importar 88 sustancias enumeradas relacionadas con el PFOS. En marzo de 2006 la EPA propuso una Norma sobre nuevos usos significativos adicional conforme a la sección 5(a)(2) de la Ley de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA, por sus siglas en inglés), de modo de incluir dentro del alcance de esta reglamentación a 183 sulfonatos de perfluoroalquilos con cadenas de cinco átomos de carbono y más. La EPA propuso además una enmienda a la Norma de exención de polímeros en marzo de 2006, que podría retirar la exención a los polímeros que contengan ciertos grupos perfluoroalquilos de cadenas CF₃ o más largas, y que requeriría la presentación de nuevas notificaciones químicas para dichos polímeros.

1.5 Situación del producto químico según convenciones internacionales

OSPAR: El PFOS fue añadido a la lista de Sustancias Químicas para Medidas Prioritarias en junio de 2003.

Protocolo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes del Convenio sobre Contaminación Atmosférica Transfronteriza a Larga Distancia (“LRTAP”): La Junta Ejecutiva del Convenio LRTAP de la CEPE convino en que el PFOS se considerara un COP en la forma en que se lo define en el Protocolo sobre COP y pidió que el Equipo de Tareas de la CEPE sobre los COP siguiera haciendo un examen de la sustancia e investigando las estrategias de gestión.

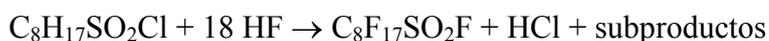
2 RESUMEN DE LA INFORMACIÓN PERTINENTE PARA EL PERFIL DE RIESGOS

2.1 Fuentes

2.1.1 Producción y comercio

El principal proceso de producción del PFOS y de las sustancias relacionadas con el PFOS es la fluoración electroquímica (ECF), utilizada por 3M, el principal productor mundial de PFOS y sus sustancias relacionadas antes de 2000.

• *Fluoración directa, fluoración electroquímica (ECF):*



El producto de la reacción, fluoruro de perfluorooctanosulfonilo (PFOSF)¹ es el intermediario primario para la síntesis del PFOS y de las sustancias relacionadas con el PFOS. El método ECF da lugar a una mezcla de isómeros y homólogos con alrededor de 35-40 % de PFOSF de cadena lineal con 8 átomos de carbono. Sin embargo, los productos comerciales del PFOSF eran una mezcla de impurezas ramificadas de PFOSF aproximadamente 70% lineales y 30% de ramificadas. La producción mundial del PFOSF por parte de 3M hasta que ésta la suspendió se estima en 13.670 toneladas métricas (1985 a 2002), con un volumen máximo de producción anual de 3700 toneladas métricas de PFOS y sustancias relacionadas con PFOS en 2000 (3M, presentación a la

¹ En el informe de la OCDE de 2002, la abreviatura del fluoruro de perfluorooctanosulfonilo es POSF.

secretaría del Convenio de Estocolmo, 2006). El PFOSF puede además reaccionar con el metil o la etilamina para formar N-etil- y N-metil perfluorooctano sulfamida y consecuentemente con carbonato de etileno, lo que produce N-etil- y -metil- perfluorooctano sulfamidoetanol (N-EtFOSE y N-MeFOSE). El N-EtFOSE y el N-MeFOSE fueron los principales componentes de las líneas de productos de 3M. El PFOS se forma tras la hidrólisis química o enzimática del PFOSF (3M, 1999).

Otros métodos de producción para las sustancias perfluoroalcalinas son la telomerización y la oligomerización. No obstante, no hay pruebas de la medida en que estos métodos se aplican a la producción de PFOS y sustancias relacionadas con el PFOS.

El 16 de mayo de 2000, 3M anunció que a partir de 2001 la compañía, voluntariamente, discontinuaría en forma gradual la fabricación del PFOS y de las sustancias relacionadas con el PFOS. Hacia fines de 2000, 3M había suspendido alrededor del 90 % de la producción de estas sustancias, y a principios de 2003 la producción cesó por completo.

La suspensión gradual voluntaria de la producción del PFOS por parte de 3M ha llevado a una reducción en el uso de sustancias que se relacionan con él. Esto se debe no sólo a la limitada disponibilidad de estas sustancias (en su momento 3M tenía la mayor capacidad de producción de sustancias relacionadas con el PFOS del mundo), sino también a las medidas tomadas dentro de los sectores pertinentes de la industria para reducir la dependencia de las compañías con respecto a ellas.

La Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU. compiló una lista de las compañías no estadounidenses que se cree que son proveedoras de sustancias relacionadas con el PFOS para el mercado mundial. De éstas (y excluida la planta de 3M en Bélgica), seis están ubicadas en Europa, seis en Asia (cuatro de ellas en Japón), y una en Latinoamérica (OCDE, 2002). Sin embargo, es posible que esta lista no sea exhaustiva ni esté actualizada.

Según la reciente presentación de Japón ante la secretaría del Convenio de Estocolmo, 2006, todavía hay un fabricante en Japón que produce PFOS, con un volumen de producción de 1 a 10 toneladas (2005). La presentación de Brasil indica que se produce sal de litio de PFOS, pero que no hay datos cuantitativos disponibles.

2.1.2 Usos

Las sustancias perfluoradas con largas cadenas de carbono, con inclusión del PFOS, repelen tanto los lípidos como el agua. Por esa razón, las sustancias relacionadas con el PFOS se emplean como agentes tensioactivos en distintas aplicaciones. Estas sustancias tienen períodos muy prolongados de persistencia, y por ello son muy convenientes para aplicaciones en las que se utilizan altas temperaturas y aplicaciones en las que se entra en contacto con bases o ácidos fuertes. Es esta misma propiedad de enlace flúor-carbono la que causa la persistencia de las sustancias perfluoradas.

Se ha confirmado el uso histórico de sustancias relacionadas con el PFOS en los Estados Unidos y en la UE, en las siguientes aplicaciones:

- Espumas contra incendio
- Alfombras
- Cuero/indumentaria
- Textiles/tapicería
- Papeles y embalajes
- Revestimientos y aditivos para revestimientos

- Productos de limpieza de uso industrial y doméstico
- • Plaguicidas e insecticidas

En el estudio británico (RPA y BRE, 2004), se ha recibido información detallada de los siguientes sectores que actualmente utilizan sustancias relacionadas con el PFOS:

- Uso del inventario existente de espumas contra incendio
- Industria fotográfica
- Fotolitografía y semiconductores
- Fluidos hidráulicos
- Enchapado metálico

Los sectores antes enumerados corresponden al Reino Unido, pero se los considera representativos de la UE. Sin embargo, no puede excluirse una desviación en los patrones de uso actuales entre los países de la UE.

En Canadá no se fabrica PFOS ni sus precursores, sino que se importan en forma de productos o sustancias químicas para su uso en este país. Es posible que también estén incluidos como componentes en artículos manufacturados importados. Se estima que la mayoría del PFOS se ha utilizado como repelente de agua, de aceite, de suciedad y de grasa (por ejemplo en telas, cuero, papel, embalajes y alfombras), y como tensioactivo (por ejemplo en espumas contra incendio y aditivos para revestimientos) (Environment Canada, 2006).

En Estados Unidos no se fabrica PFOS ni sus precursores, pero se pueden importar en forma de sustancias químicas o productos para los usos limitados específicos que fueron excluidos de la reglamentación. Éstos comprenden el uso como aditivos antirosión en fluidos hidráulicos para la aviación; el uso como componente de fotorresinas, incluido un tensioactivo o fotogenerador de ácido, o como componente de revestimientos antirreflejo, utilizados en procesos de fotomicrolitografía para producir semiconductores o componentes similares para dispositivos electrónicos o miniaturizados de otro tipo; el uso en revestimientos para tensión superficial, descarga estática y control de adhesión en películas, papeles y placas para imágenes digitales o análogas, o como tensioactivo en mezclas utilizadas para procesar películas de imágenes; y la utilización como intermediario únicamente para producir otras sustancias químicas destinadas exclusivamente a esos usos. Históricamente, el PFOS y sus precursores han sido también utilizados como tensioactivo en espumas contra incendio y en productos de limpieza de uso industrial y doméstico; en revestimientos para alfombras, textiles, cueros y papeles, y en cebos insecticidas contra termitas y hormigas. Los inventarios de PFOS y productos que lo contienen, existentes al momento de la promulgación de las reglamentaciones en Estados Unidos en 2002, podían continuar siendo utilizados en cualquier aplicación hasta su consumo total sin violar la reglamentación, salvo en el caso de los insecticidas que contienen sustancias relacionadas con el PFOS, y están sujetos a un acuerdo de eliminación gradual que prohíbe su utilización a partir de 2015.

El cuadro siguiente expone la demanda actual estimada de sustancias relacionadas con el PFOS para estas aplicaciones en la UE (RPA y BRE, 2004).

Demanda actual estimada (2004) de sustancias relacionadas con el PFOS en la UE	
Sector industrial	Cantidad (en kg/año)
Industria fotográfica	1.000
Fotolitografía y semiconductores	470
Fluidos hidráulicos	730
Enchapado metálico	10.000

En el estudio de la producción y utilización del PFOS y las sustancias relacionadas, realizado por la OCDE en 2004 (publicado en 2005), los datos referidos al PFOS eran difíciles de separar de los datos con respecto a otros sulfonatos de perfluoroalquilos.

Espumas contra incendio

Las espumas contra incendio pueden agruparse en dos categorías principales:

- Espumas con flúor (algunas de ellas compuestas por sustancias relacionadas con el PFOS)
- Espumas sin flúor

Desde el anuncio del cese voluntario de la producción de sustancias relacionadas con el PFOS por parte de 3M, la presencia de PFOS en las espumas contra incendio ha disminuido gradualmente (RPA y BRE, 2004). Históricamente, en Canadá las importaciones más significativas de PFOS eran en forma de sal de potasio, utilizada para espumas contra incendio (Environment Canada, 2006). Canadá también ha identificado que las existencias de espumas contra incendio con PFOS podrían seguir siendo una fuente importante de emisiones.

Un estudio de la industria, llevado a cabo en los Estados Unidos por la Fire Fighting Foam Coalition (Coalición de Espumas Contra Incendio) en 2004 informó que las existencias totales de espuma formadora de película acuosa en los Estados Unidos eran de aproximadamente 9,9 millones de galones, de los cuales alrededor del 45% eran existencias de productos basados en PFOS producidos antes de 2003, en tanto el 55% restante comprendía espumas a base de telómeros.

Protección de textiles, alfombras y cueros

Se han utilizado sustancias relacionadas con el PFOS para otorgar resistencia contra la suciedad, el aceite y el agua a textiles, indumentaria, tapizados y artículos para el hogar, alfombras y productos de cuero. Desde el retiro de 3M del mercado, las sustancias relacionadas con el PFOS se utilizan en mucho menor grado para estas aplicaciones (RPA y BRE, 2004).

Protección de papeles y embalajes

En las industrias del papel y embalajes se han utilizado sustancias relacionadas con el PFOS tanto para aplicaciones comerciales como de embalaje de alimentos, para hacer que el papel, el cartón y los sustratos para embalajes sean resistentes a las grasas, los aceites y el agua. Según 3M, se utilizaban fluoroquímicos tanto para aplicaciones en contacto con los alimentos (platos, recipientes, bolsas y envoltorios) como para las no destinadas a alimentos (cajas plegables, recipientes y formularios sin carbónico y papeles de enmascarar). Desde el retiro de 3M del mercado, las sustancias relacionadas con el PFOS se utilizan en mucho menor grado para estas aplicaciones (RPA y BRE, 2004).

• Revestimientos y aditivos para revestimientos

3M indica que antes de la interrupción gradual voluntaria de su producción de PFOS, la compañía vendía revestimientos y aditivos para revestimientos de polímeros, que se utilizaban sin diluir o diluidos con agua o butil acetato, para repeler la suciedad o el agua de las superficies (incluidas las placas de circuitos impresos y las películas fotográficas) (RPA y BRE, 2004). Estos polímeros contenían residuos de fluorocarbono en una concentración no mayor del 4%. Otras aplicaciones de los revestimientos acuosos son la protección de mosaicos, mármol y cemento. No se sabe con certeza cuáles de estos productos estaban en realidad compuestos por sustancias relacionadas con el PFOS.

Un estudio en el Reino Unido entre los miembros de la Federación Británica de Revestimientos mostró que el uso de sustancias relacionadas con PFOS para estos fines es muy limitado (RPA y BRE, 2004).

Productos de limpieza de uso industrial y doméstico (Tensioactivos)

Anteriormente, los productos 3M basados en PFOS se vendían a diversos fabricantes, para mejorar la humectación de productos con base acuosa comercializados como limpiadores alcalinos, brillos para pisos (para mejorar la humectación y nivelación), limpiadores para prótesis odontológicas y champúes. Varios de estos productos (limpiadores alcalinos, brillos para pisos, champúes) se comercializaban directamente al consumidor; otros se vendían también a servicios comerciales y de limpieza. Varios de los limpiadores alcalinos se aplicaban con pulverizadores.

Con respecto a la industria británica de productos de limpieza, las respuestas recibidas no indican el uso de sustancias relacionadas con PFOS en productos de limpieza de uso industrial y doméstico. En función de la información aportada en los registros de productos, la Inspección Nacional de Productos Químicos de Suecia (KemI) ha indicado que en Suecia aún se utilizan sustancias relacionadas con el PFOS tanto para uso industrial como doméstico (RPA y BRE, 2004).

Industria fotográfica

Los productos químicos basados en PFOS se utilizan para los siguientes fines en mezclas, en revestimientos aplicados a placas de impresión, películas y papeles fotográficos (RPA y BRE, 2004):

- Tensioactivo;
- Agentes para el control de cargas electrostáticas;
- Agentes para el control de la fricción;
- Agentes repelentes de la suciedad; y
- Agentes para el control de la adhesión.

Fotolitografía y semiconductores

Fotorresina

La fabricación de semiconductores consta de hasta 500 pasos, entre los cuales hay cuatro procesos físicos fundamentales:

- Implante
- Deposición
- Grabado
- Fotolitografía

La fotolitografía es el paso más importante para la implementación exitosa de cada uno de los demás pasos, e indudablemente, del proceso en general. Da forma y aísla las uniones y transistores; define las interconexiones metálicas; delinea los pasos eléctricos que forman los transistores, y los une a todos. Se considera que la fotolitografía representa 150 del total de 500 pasos antes mencionados. Photolithography is also integral to the miniaturization of semiconductors (RPA y BRE, 2004).

El PFOS se usa como fotogenerador de ácido (PAG) en un mecanismo denominado amplificación química, que aumenta la sensibilidad de la fotorresina de modo de permitir el grabado de imágenes de menor tamaño que la longitud de onda de la luz.

Revestimientos antirreflejo

Diversos proveedores de resinas protectoras venden revestimientos antirreflejo, que se subdividen en revestimientos superiores e inferiores y se utilizan en combinación con fotorresina para ultravioleta profundo (DUV). El proceso supone aplicar una delgada capa sobre la resina protectora para reducir la luz reflejada, de modo muy parecido y con los mismos fines con que se revisten las gafas y las lentes de las cámaras.

Fluidos hidráulicos para la industria de la aviación

Inicialmente, los fluidos hidráulicos se usaban en los aviones para aplicar presión de freno. A medida que se fueron diseñando aviones más grandes y veloces, se hizo necesario incrementar el uso de fluidos hidráulicos. El aumento en la cantidad de incendios de fluidos hidráulicos en la década de 1940 determinó la necesidad de desarrollar fluidos resistentes al fuego. Los primeros de estos fluidos aparecieron alrededor de 1948, con el desarrollo de fluidos hidráulicos ignífugos basados en la química de los ésteres de fosfato.

Los aniones perfluorados actúan mediante la alteración del potencial eléctrico en la superficie metálica, evitando así su oxidación electroquímica en condiciones de elevado caudal de fluidos (RPA y BRE, 2004). Como resultado, los fluidos hidráulicos basados en la tecnología de ésteres de fosfato, y que incorporan aditivos basados en aniones perfluorados, son utilizados en todas las aeronaves comerciales y en muchos aviones militares y en la aviación general en todo el mundo, al igual que para la fabricación de fuselajes (RPA y BRE, 2004).

Enchapado metálico

Los principales usos de las sustancias relacionadas con el PFOS en el área de enchapado metálico son el cromado, el anodizado y el decapado con ácido. Las sustancias relacionadas con el PFOS disminuyen la tensión superficial de la solución de enchapado, de modo que el vapor que contiene el ácido crómico proveniente de la actividad de cromado queda atrapado en la solución y no se libera en el aire (RPA y BRE, 2004).

Otras

Hay información sobre otras aplicaciones históricas o actuales del PFOS, como en plaguicidas, aplicaciones médicas, tensioactivo para petróleo y minería, ignífugos y en adhesivos. Según los conocimientos actuales, estas aplicaciones representan una parte menor de las aplicaciones conocidas del PFOS y, en consecuencia, no se profundizan en este trabajo.

2.1.3 Emisiones al medio ambiente

A la fecha hay información muy limitada con respecto a las emisiones y vías de paso del PFOS al medio ambiente. La presencia de PFOS en el medio ambiente es el resultado de la fabricación y el uso antropogénicos, dado que no es una sustancia que se produzca naturalmente.

Es probable que las emisiones del PFOS y sus sustancias relacionadas se produzcan a lo largo de todo su ciclo de vida. Pueden liberarse durante la producción, al incorporarlos a un producto

comercial, durante la distribución y uso comercial o individual, y también desde vertederos y plantas de tratamiento de aguas residuales tras el uso de los productos (3M, 2000).

Los procesos de fabricación constituyen una de las principales fuentes de emisiones de PFOS al medio ambiente. Durante estos procesos es posible que se liberen en la atmósfera sustancias volátiles relacionadas con el PFOS. A través de las aguas residuales también podrían emitirse PFOS y sustancias relacionadas (3M, 2000). En un estudio que mostró concentraciones extremadamente altas de PFOS en ratones de campo recogidos en la cercanía inmediata de la planta de fluoroquímicos de 3M en Amberes, Bélgica, se indica la presencia de elevadas emisiones locales (Hoff y otros., 2004). También se encontraron concentraciones elevadas de PFOS en el hígado y en la sangre de peces recogidos en el río Misisipi, en las inmediaciones de otra planta de fluoroquímicos de 3M en Cottage Grove en Minesota (MPCA, 2006).

Las áreas de entrenamiento para la lucha contra el fuego también se han revelado como fuente de emisiones de PFOS, debido a su presencia en las espumas contra incendios. Se han detectado niveles altos de PFOS en tierras húmedas aledañas a una de esas áreas en Suecia (EPA Suecia, 2004), al igual que en aguas subterráneas de los Estados Unidos, cerca de un área de entrenamiento contra incendios (Moody y otros, 2003).

Una investigación sobre los usos del PFOS y sus compuestos relacionados, realizada en Noruega en 2005, muestra que aproximadamente el 90% del uso total se destina a los extinguidores de incendio (Presentación ante el I Convenio de Estocolmo, 2006). Las emisiones estimadas de PFOS relacionadas con extinguidores de incendio alcanzaron, como mínimo, 57 toneladas desde 1980 a 2003 (2002; 13-15 toneladas). Las cantidades remanentes de espuma en extinguidores en Noruega se estimaron en un mínimo de 1,4 millones de litros, que corresponde a unas 22 toneladas de PFOS. Se estimó que las emisiones del sector municipal en Noruega, en 2002, fueron de 5 a 7 toneladas (Presentación a la secretaría del Convenio de Estocolmo, 2006).

Se estima que el uso de PFOS en semiconductores da lugar a una emisión de 43 kg por año en la UE, según la Asociación de la Industria de Semiconductores (SIA, por sus siglas en inglés) (SIA, presentación a la secretaría del Convenio de Estocolmo, 2006). Esta cifra corresponde al 12% del total de PFOS utilizados en esta aplicación. Se estima que las emisiones de PFOS en los Estados Unidos provenientes de semiconductores está dentro del mismo rango (SIA, 2006).

Se han estimado las emisiones de perfluoroquímicos sulfonados, incluidos PFOS o sustancias relacionadas con PFOS, provenientes de distintos usos (Materiales Especiales de 3M, 2002). Por ejemplo, se estima que las prendas de vestir tratadas con productos de aplicación doméstica pierden el 73% del tratamiento durante la limpieza, a lo largo de 2 años de vida útil. Durante el uso de productos en aerosol se estima una pérdida del 34% que se libera en el aire, en tanto hasta el 25% del contenido original puede quedar en las latas al momento de desecharlas.

Una de las rutas del PFOS y sus productos relacionados hacia el medio ambiente puede ser a través de las plantas de tratamiento de aguas residuales y los vertederos, donde se han observado concentraciones elevadas en comparación con las concentraciones de fondo. Una vez liberado de las plantas de tratamiento de aguas residuales, el PFOS se adsorberá parcialmente a la materia orgánica y sedimentos. En consecuencia se considera que los compartimientos primarios para el PFOS son el agua, los sedimentos y el suelo (RIKZ, 2002).

Se piensa que la dispersión de el PFOS en el medio ambiente se produce a través del transporte en las aguas superficiales, o las corrientes oceánicas (Yamashita y otros, 2005, Caliebe y otros., Se piensa que la dispersión de el PFOS en el medio ambiente se produce a través del transporte en las aguas superficiales, o las corrientes oceánicas (Yamashita y otros, 2005, Caliebe y otros, 2004), el transporte en el aire (sustancias volátiles relacionadas con el PFOS), la adsorción en partículas (en agua, sedimentos o aire) y a través de organismos vivos (3M, 2003a).

Un obstáculo de importancia al tratar de estimar las emisiones del PFOS al medio ambiente es que el PFOS puede formarse a través de la degradación de sustancias relacionadas con el PFOS. Actualmente se desconoce la velocidad y el grado de dicha formación. En un estudio realizado en plantas de tratamiento de aguas residuales en Suecia, se encontraron concentraciones más elevadas de PFOS en los efluentes, en comparación con las aguas servidas entrantes, lo que podría indicar que el PFOS se forma a partir de las sustancias relacionadas con PFOS (Posner y Järnberg, 2004).

2.2 Consecuencias para el medio ambiente

2.2.1 Persistencia

El PFOS es extremadamente persistente. No se hidroliza, fotoliza ni biodegrada en ninguna de las condiciones ambientales sometidas a ensayo (OCDE, 2002).

Se realizó un estudio sobre la hidrólisis del PFOS en agua conforme al protocolo US-EPA OPPTS 835.2210. El estudio se llevó a cabo con valores de pH entre 1,5 a 11,0, y a una temperatura de 50°C para facilitar la hidrólisis, pero no mostró degradación alguna del PFOS. Se estableció el período de semivida del PFOS en más de 41 años.

Se realizó un estudio sobre la fotólisis del PFOS en agua conforme al protocolo US-EPA OPPTS 835.5270. No se observó evidencia alguna de fotólisis directa ni indirecta en ningunas de las condiciones puestas a prueba. Se calculó que el período de semivida fotolítica indirecta a 25°C es de más de 3,7 años.

Se evaluó la biodegradación del PFOS en diversas pruebas. La biodegradación aeróbica del PFOS se sometió a ensayos en lodos residuales activados, cultivos de sedimentos y cultivos de suelos en varios estudios. Se estudió la biodegradación anaeróbica en lodos residuales. Ninguno de los estudios demostró signo alguno de biodegradación.

La modelización con un programa simulador de degradación microbiana, el sistema CATABOL, y la opinión de expertos estimaron que de las 171 sustancias perfluoradas estudiadas, más del 99% se biodegradarían en ácidos perfluorados extremadamente persistentes. De ellas, se predijo que 109 sustancias terminarían en ácidos sulfónicos perfluorados, incluidos PFOS, y 61 como ácidos carboxílicos perfluorados (Dimitrov y otros, 2004).

La única condición conocida por la cual el PFOS se degrada es a través de la incineración a altas temperaturas, en condiciones operativas adecuadas (3M, 2003a). Se desconoce la degradación potencial en caso de incineración a bajas temperaturas.

2.2.2 Bioacumulación

Debe tenerse en cuenta que el PFOS no sigue el patrón “clásico” de partición en tejidos grasos seguido de acumulación, típico de muchos contaminantes orgánicos persistentes. La razón de este fenómeno es que el PFOS es al mismo tiempo hidrofóbico y lipofóbico. En su lugar, el PFOS se une preferentemente a proteínas en el plasma, como la albúmina y las β -lipoproteínas (Kerstner-Wood *et al.*, 2003), y en el hígado, como las proteínas hepáticas transportadoras de ácidos grasos (L-FABP; Luebker *et al.*, 2002). Debido a las inusuales características físico-químicas del PFOS, el mecanismo de bioacumulación probablemente difiera del de otros COP.

En un estudio realizado conforme al protocolo OCDE 305, se sometió a pruebas la bioacumulación del PFOS en peces luna de agallas azules (*Lepomis macrochirus*). Se determinó que el factor de bioconcentración cinético (FBCK) en el pez entero era de 2796 (3M, 2002).

En otro estudio realizado en truchas arco iris (*Oncorhynchus mykiss*), se estimó el factor de bioconcentración (FBC) en hígado y plasma en 2900 y 3100, respectivamente (Martin *et al.*, 2003).

Al observar estrictamente los valores del FBC, es claro que están por debajo de los criterios numéricos para el FBC del Anexo D del Convenio de Estocolmo (los valores de FBC informados están por debajo de 5000), pero en este caso en particular, como se destaca anteriormente, es posible que los criterios numéricos para el FBC no representen adecuadamente el potencial de bioacumulación de la sustancia. Los datos de control recogidos de superpredadores en distintos lugares muestran niveles muy elevados de PFOS, y demuestran que el PFOS tiene importantes propiedades de bioacumulación y biomagnificación (FBM). Es de destacar que las concentraciones de PFOS encontradas en el hígado de osos polares del Ártico exceden las concentraciones de todos los demás organohalogenados individuales conocidos (Martin *et al.*, 2004a). Sobre la base de la concentración de PFOS en los predadores (por ejemplo, el oso polar) en relación con la concentración en su alimento principal (por ejemplo, las focas), se pueden calcular valores hipotéticos de FBM. Dichos datos se muestran en el cuadro 3. Debe destacarse que hay ciertas incertidumbres en estas comparaciones. Incluso si se comparan las concentraciones en hígado o sangre en dos especies, las diferencias por especie en la unión de proteínas específicas en ese compartimiento en particular pueden afectar la concentración en el órgano, sin haber afectado la concentración de la sustancia en todo el cuerpo.

Cuadro 3. Concentraciones de PFOS medidas en la biota de diversos lugares. Se muestran los valores calculados de FBM en los casos pertinentes.

Especie y ubicación	Concentraciones de PFOS	Referencia
<ul style="list-style-type: none"> • Oso polar, Ártico canadiense 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentraciones de PFOS en hígado (1700 – > 4000 ng/g) que exceden todos los demás organohalogenados individuales. - FBM > 160 sobre la base de las concentraciones en focas del Ártico. 	<p>Martin <i>et al.</i>, 2004a.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Zorro ártico, Ártico canadiense 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentraciones muy altas de PFOS en hígado (6,1 - 1400 ng/g) 	<p>Martin <i>et al.</i>, 2004a.</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Visón, EE.UU. 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentraciones muy altas de PFOS en hígado (40 - 4870 ng/g) - FBM = 22 sobre la base de datos de peces en la misma área. - Otro estudio en visones mostró también concentraciones muy altas de PFOS en hígado (1280 - 59.500 ng/g, media 18.000 ng/g,) - FBM ~145 a ~4000 sobre la base de datos de sus presas, como cangrejos (cuerpo entero), carpas (músculo) y tortugas (hígado). 	<p>Giesy y Kannan, 2001</p> <p>Kannan <i>et al.</i>, 2005</p>
<ul style="list-style-type: none"> • Águila calva, EE.UU. 	<ul style="list-style-type: none"> - Concentraciones muy altas de PFOS en plasma (1 - 2570 ng/g) 	<p>Giesy y Kannan, 2001</p>

• Delfin, EE.UU.	- Concentraciones muy altas de PFOS en hígado (10 - 1520 ng/g)	3M, 2003a.
• Foca del Golfo de Botnia, Finlandia	- Concentraciones muy altas de PFOS en hígado (130 - 1100 ng/g) - FBM > 60 sobre la base de datos de peces en la misma área.	Kannan <i>et al.</i> , 2002

En un estudio realizado por Kannan *et al.* (2005), se calculó que el factor de bioconcentración para gobios redondos (*Neogobius melanostomus*) era de alrededor de 2400, que es comparable con los datos de laboratorio. Las concentraciones de PFOS (en el cuerpo completo de los gobios redondos) eran comparables a los resultados de las concentraciones en el hígado de salmones con valores de FBM de aproximadamente 10 A 20. En las águilas calvas, la concentración media de PFOS en hígado, de 400 ng/g de peso húmedo, da un valor de FBM de cuatro a cinco comparado con los peces en niveles tróficos más altos en el estudio. Para los visones, se pueden calcular valores de FBM de 145 a 4000 si se basan en la concentración media en el hígado, 18.000 ng/g de peso húmedo, en comparación con sus presas tales como cangrejos (cuerpo entero), carpas (músculos) y tortugas (hígado).

En general, los datos muestran que los animales en niveles tróficos más altos tienen mayores concentraciones de PFOS que los animales en niveles más bajos, lo que indica que se produce biomagnificación. Por ejemplo, se calculó un factor de magnificación trófica de 5,9 para PFOS sobre la base de una red alimentaria pelágica que incluía: una especie de invertebrado, *Mysis*; dos especies de peces forrajeros, el eperlano arco iris y la pinchagua; y una especie de superpredador, la trucha de lago. Se determinó un factor de bioacumulación ponderado por la dieta de aproximadamente 3 para la trucha (Martin *et al.*, (2004b).

Morikawa *et al.* (2005) mostraron una bioacumulación alta en tortugas. Los resultados de un estudio realizado por Tomy *et al.* (2004a) indicaron la biomagnificación del PFOS en una red alimentaria del Ártico oriental (se utilizaron las concentraciones de PFOS en hígado para las aves y mamíferos marinos). Houde *et al.* (2006) demostraron la biomagnificación del PFOS en la red alimentaria del delfín de pico largo del océano Atlántico.

Un estudio realizado por Bossi *et al.* (2005a) aporta pruebas adicionales de que se produce biomagnificación. En este estudio, se ha llevado a cabo una detección preliminar de PFOS y compuestos relacionados en muestras hepáticas de peces, aves y mamíferos marinos de Groenlandia y las Islas Faroe. El PFOS fue el fluoroquímico predominante en la biota analizada, seguido por perfluorooctano sulfonamida (PFOSA). Los resultados de Groenlandia mostraron una biomagnificación del PFOS a lo largo de la cadena alimentaria marina (cabracho < foca anillada < oso polar).

Se asume que la principal y más importante ruta de exposición al PFOS para las aves es a través de la dieta, ya que la biomagnificación en los tejidos de las aves puede producirse de este modo. Se han informado valores de FBM por encima de 1 para varias especies de aves recogidas en el Golfo de Gdansk (Gulkowska *et al.* 2005). Kannan *et al.*, (2005) informaron un FBM de 10 a 20 en águilas calvas (con respecto a las presas). Tomy *et al.*, (2004a), calcularon un FBM por nivel trófico para gaviota tridáctila: bacalao de 5,1 y un FBM para gaviota hiperbórea: bacalao de 9,0. Newsted *et al.* (2005) indicaron que el PFOS tiene períodos de semivida relativamente más cortos en la sangre y el tejido hepático de las aves, en comparación con los mamíferos. Por ejemplo, la semivida estimada de eliminación del suero para el PFOS es de 13,6 días en ánades reales macho, en tanto que en ratas macho es superior a los 90 días. Un estudio reciente ha sugerido que el PFOS

se excreta relativamente rápido en las aves (Kannan *et al.*, 2005). Sin embargo, si las aves están crónicamente expuestas al PFOS en su dieta, igualmente puede producirse biomagnificación. El control ambiental de aves en las áreas norteñas de su rango de hecho indica acumulación de PFOS.

El hecho de que el PFOS se une a las proteínas lleva a la pregunta pertinente: ¿A qué concentraciones de PFOS se saturarán los sitios de unión en estas proteínas? La albúmina sérica es el reservorio más probable de sitios de unión del PFOS (Jones *et al.*, 2003), y se han llevado a cabo varios estudios con respecto a la bioconcentración en plasma. En Ankley *et al.* (2005), se estudió la bioconcentración en peces con concentraciones de PFOS en agua de hasta 1 mg/l; la concentración de PFOS en agua y plasma siguió una relación prácticamente lineal en las dosis sometidas a ensayo hasta 0,3 mg/l, sin signo alguno de saturación (no se probó con 1 mg/l debido a la mortalidad a esa dosis). Esto supera holgadamente las concentraciones relevantes desde el punto de vista ambiental.

En un estudio realizado por 3M (2003a), se determinó que el factor de bioconcentración (FBC) en peces enteros era de aproximadamente 2800 a una concentración de PFOS de 86 µg/l, sobre la base de los cálculos de captación y depuración del PFOS. Se obtuvieron niveles en estado estacionario tras 49 días de exposición. La depuración se produjo lentamente, y el aclaramiento del 50% para los tejidos del pez entero se estimó en 152 días. Debido a la mortalidad, no se pudo calcular un FBC para la otra concentración utilizada, 870 µg/l. En consecuencia, no es probable que la saturación de sitios de unión a proteínas séricas limite la bioconcentración de PFOS en peces. En monos *Cynomolgus*, las dosis acumulativas de PFOS (0,03, 0,15, o 0,75 mg/kg/día, por vía oral, durante 182 días) mostraron un incremento lineal en el plasma en los grupos de dosis baja y media, en tanto que en el grupo de dosis alta se vio una respuesta no lineal (Covance Laboratories, Inc. 2002a). No tenemos conocimiento de datos similares en otros mamíferos, pero considerando el elevado nivel de bioacumulación observado en mamíferos, y que el suero de éstos contiene altas concentraciones de proteína, no es probable que los sitios de unión limiten la bioacumulación en mamíferos expuestos desde el punto de vista ambiental.

2.2.3 Transporte a gran distancia en el medio ambiente

La sal de potasio del PFOS tiene una presión de vapor medida de $3,31 \times 10^{-4}$ Pa (OCDE, 2002). Debido a esta presión de vapor y a un bajo coeficiente de partición agua-aire ($< 2 \times 10^{-6}$), no se espera que el PFOS en sí se volatilice en forma significativa. Por lo tanto, se da por sentado que se traslada en la atmósfera mayormente unido a partículas, gracias a sus propiedades tensioactivas, más que en estado gaseoso.

Algunas sustancias relacionadas con el PFOS tienen una presión de vapor considerablemente más alta que el mismo PFOS, y por lo tanto tienen más probabilidades de ser volátiles. Las presiones de vapor de los precursores, como el N-EtFOSEA y el N-MeFOSEA, pueden exceder 0,5 Pa (1000 veces mayores que la del PFOS) (Giesy y Kannan 2002). Entre otros precursores de PFOS considerados volátiles se incluyen el alcohol de N-EtFOSE, el alcohol de N-MeFOSE, el N-MeFOSEA y el N-EtFOSEA (3M, 2000). Estos precursores del PFOS podrían evaporarse a la atmósfera y ser diseminados a través del aire en mayor medida de lo que es posible para el PFOS en sí. Una vez en la atmósfera pueden permanecer en fase gaseosa, condensarse sobre partículas presentes en la atmósfera y ser transportados o asentarse con ellas, o ser arrastrados por la lluvia (3M, 2000). Martin *et al.* (2002) midieron el aire en Toronto y en Long Point, Ontario, para detectar ciertos precursores de PFOS. Encontraron una concentración media de alcohol de N-MeFOSE de 101 pg/m³ en Toronto y 35 pg/m³ en Long Point. Las concentraciones medias de alcohol de N-MeFOSE fueron de 205 pg/m³ en Toronto y 76 pg/m³ en Long Point. Para los precursores liberados en el agua, la presión de vapor puede ser lo suficientemente significativa para permitir que la sustancia ingrese en la atmósfera. Para el alcohol de N-EtFOSE, la tendencia a

dejar la fase acuosa está indicada por su constante de Henry relativamente elevada (1.9×10^3 Pa·m³·mol⁻¹) (Hekster *et al.*, 2002) Se ha informado que cuando hay presencia de precursores de PFOS en forma de material residual en ciertos productos, podrían evaporarse a la atmósfera cuando estos productos que los contienen son pulverizados y se secan (3M, 2000).

Se ha detectado PFOS en el agua de lluvia de un centro urbano de Canadá con una concentración de 0,59 ng/l. No se tiene en claro si el PFOS se origina de precursores transportados, que posteriormente se depositan por condensación y se degradan a PFOS, o si se degradan en la atmósfera, y luego se depositan por condensación. En este estudio no se llevaron a cabo mediciones de precursores potenciales de PFOS (Loewen *et al.*, 2005)

Se espera que el período de semidesintegración atmosférica del PFOS sea superior a dos días. Esta aseveración, si bien no ha sido específicamente sometida a prueba, se basa en el hecho de que el PFOS ha exhibido una extrema resistencia a la degradación en todos los ensayos realizados. Sin embargo, se ha calculado un período de semidesintegración atmosférica de 114 días para el PFOS, mediante un programa de modelización por ordenador AOP v1.91 (Environment Agency, 2004). Se estima que el período de semidesintegración fotolítica indirecta a 25°C es de más de 3,7 años (OCDE, 2002).

Una de las preguntas fundamentales fue cómo se han esparcido las sustancias de ácidos perfluoroalquilos en el medio ambiente de todo el mundo, dado que, por ejemplo, por la presión de vapor y la constante de la ley de Henry del PFOS, se trata de una sustancia muy poco volátil y, por consiguiente, con pocas posibilidades de introducirse directamente en la atmósfera (Stock *et al.*, 2004). Así pues, la hipótesis es que el PFOS seguramente se esparce a nivel mundial a través de contaminantes más volátiles y neutros que son transportados a largas distancias por el aire y luego se degradan y generan los ácidos libres.

Como prueba de esta hipótesis, Stock *et al.* (2004) notificaron recientemente que es común encontrar sulfonamidas polifluoradas en toda la extensión de la troposfera de América del Norte. Las concentraciones promedio oscilan entre 22 y 403 pg/m³ y el contaminante polifluorado dominante depende del lugar en que se tome la muestra.

En la atmósfera de Griffin, en el estado de Georgia (EE.UU.), se detectaron concentraciones promedio elevadas de N metil-perfluorooctano sulfonamidoetanol (N-MeFOSE), que ascendían a 359 pg/m³. La especulación de los autores es que, como Griffin se encuentra en medio de la principal zona de manufactura y tratamiento de alfombras de los EE.UU., la sustancia seguramente se introduce en el medio ambiente a partir de los productos para el tratamiento de alfombras, que, en muchos casos, están compuestos de moléculas fluoradas unidas a materiales poliméricos. Por ejemplo, es posible que en las fibras de las alfombras queden productos químicos libres y, según la información de que puede disponer el público sobre productos manufacturados por 3M, la concentración de sulfonamidas polifluoradas libres en general oscila, como máximo, entre 1% y 2%. Otra explicación es que el N-MeFOSE ligado a productos químicos tal vez también se libere de las alfombras por un proceso de degradación químico, físico o biológico.

Shoeib *et al.* (2004) ofrecen pruebas para validar esta hipótesis con sus mediciones de N-MeFOSE y de la sustancia relacionada, N-etil- perfluorooctano sulfonamidoetanol (N-EtFOSE) tanto al aire libre como en el aire de lugares cerrados. Las concentraciones promedio del aire en lugares cerrados para estas dos sustancias eran 2590 y 770 pg/m³, respectivamente, y las proporciones entre el aire de lugares cerrados y el aire libre eran de 110 y 85, respectivamente. También en este estudio se determinó que las alfombras podían ser una fuente de N-MeFOSE y la gran cantidad de papel utilizado en el edificio una posible fuente de N-EtFOSE. Stock *et al.* (2004) también sugirieron que los productos de papel podían ser una de las fuentes de los niveles elevados de N-EtFOSE en el aire de Reno, Estado de Nevada (EE.UU.).

Recientemente Dinglasan-Panlilio y Maybury (2006) demostraron que las posibles fuentes de estos precursores volátiles son las sustancias fluoradas residuales detectadas en materiales, incluido el 0,39% de un perfluoroalquil sulfonamido alcohol presente en un producto de protección de alfombras de venta al público. Además, en pruebas de laboratorio el N-metil perfluorobutano sulfonamidoetanol (N-MeFBSE) se ha degradado convirtiéndose en sulfonato de perfluorobutano (PFBS), aunque en pequeñas cantidades (D'eon et al, 2006).

Se ha medido el PFOS en una amplia gama de biotas en el hemisferio norte, como el Ártico canadiense, Suecia, Estados Unidos y los Países Bajos. En un estudio realizado por Martin *et al.* (2004a), se midieron los niveles de PFOS en muestras de hígado de la biota del Ártico canadiense, y se lo encontró en una gran mayoría de las especies examinadas. La presencia de PFOS en la biota ártica, lejos de fuentes antropogénicas, demuestra el potencial del PFOS para ser transportado a grandes distancias. Se desconocen los mecanismos para este transporte, pero podría deberse al transporte de sustancias volátiles relacionadas con el PFOS que finalmente se degradan a PFOS.

Si bien los precursores sufrirán degradación una vez liberados al medio ambiente, las velocidades de transformación pueden variar considerablemente. Los precursores que llegan a una región remota a través de la atmósfera u otros medios pueden estar sujetos a rutas de degradación a PFOS tanto abióticas como bióticas (Giesy y Kannan 2002a; Hekster *et al.*, 2002). Los mecanismos de esta degradación no se comprenden bien. Cuando las ratas metabolizan compuestos basados en N-MeFOSE, se han confirmado varios metabolitos en las muestras de tejidos, incluidos PFOS y alcohol de N-MeFOSE (Laboratorio Ambiental de 3M 2001a, 2001b). El PFOS aparenta ser el producto final del metabolismo de las sustancias relacionadas con el PFOS en ratas y probablemente otros vertebrados.

Un estudio reciente realizado con microsomas hepáticos de truchas arco iris (*Onchorhynchus mykiss*) ha demostrado que la N-etil perfluorooctanosulfonamida (N-EtPFOSA) es un precursor del PFOS en peces (Tomy *et al.*, 2004b). Estos resultados, combinados con las recientes mediciones de concentraciones de hasta $92,8 \pm 41,9$ ng/g de peso húmedo de N-EtPFOSA en organismos acuáticos de regiones del Ártico (Tomy *et al.*, 2004a), refuerzan la hipótesis de que las sulfonamidas perfluoradas son uno de los precursores volátiles del PFOS que recorren grandes distancias hasta el Ártico. Sin embargo, la hipótesis de que estos precursores volátiles llegan a las latitudes árticas por transporte atmosférico no ha sido aún confirmada mediante mediciones atmosféricas (Bossi *et al.*, 2005b)

2.3 Exposición

2.3.1 Medición de niveles ambientales

La Agencia de Protección Ambiental de Suecia asignó un estudio de detección, que fue realizado por el ITM, Instituto de Investigaciones Ambientales Aplicadas, sobre los niveles de PFOS en el medio ambiente sueco (EPA Suecia, 2004). Los resultados mostraron niveles muy elevados de PFOS en un humedal cercano a un área de prácticas para la lucha contra incendios, con un gradiente decreciente en la bahía adyacente ($2,2 - 0,2$ µg/l). También se detectaron niveles elevados por fuera de plantas de tratamiento de aguas residuales y vertederos. Los efluentes de las plantas de tratamiento contenían niveles de PFOS de hasta $0,020$ µg/l, y los niveles de lixiviado de los vertederos se encontraban entre $0,038 - 0,152$ µg/l.

Se ha investigado la presencia de PFOS y otros sulfonatos de perfluoroalquilos en aguas oceánicas abiertas, como los océanos Pacífico y Atlántico. La detección de PFOS en aguas oceánicas sugiere otro mecanismo potencial de transporte a gran distancia a lugares remotos como el Ártico. Los resultados mostraron la presencia de PFOS en regiones centrales y occidentales del océano

Pacífico, en concentraciones desde los 15 a los 56 pg/l, comparables a las concentraciones en las aguas mesoatlánticas. Estos valores aparentan ser los valores de fondo para las aguas marinas remotas alejadas de fuentes locales (Taniyasu *et al.*, 2004). También se detectó PFOS en aguas oceánicas en diversas aguas costeras de países asiáticos (Japón, China y Corea), en concentraciones entre 1,1 y 57.700 pg.l-1 (Jin *et al.*, 2004; Yamashita *et al.*, 2005). También se observó PFOS en el mar del Norte (estuario del río Elba, German Bight, sur y este del Mar del Norte) (Caliebe *et al.*, 2004).

En un estudio que se realizó en ciudades de toda China, se detectó PFOS en todas las muestras de agua (de superficie y marina, subterránea, de efluentes municipales e industriales y de grifo), indicando, así, que en China existe una contaminación común por PFOS en los distintos compartimientos de agua. En general las concentraciones se ubican en niveles de aproximadamente 1 ngéL (Jin *et al.*, 2004).

Estudios realizados en los Estados Unidos han identificado la presencia de PFOS en las aguas superficiales y en sedimentos aguas abajo de unas instalaciones de producción, y también en efluentes de plantas de tratamiento de aguas residuales, lodos residuales y lixiviado de vertederos en varios centros urbanos de los Estados Unidos (estudio multicidad de 3M, revisado en OCDE (2002) y en 3M (2003a)). Cuatro de dichas ciudades (Decatur, en el estado de Alabama), Mobile, Columbus (en el estado de Georgia), Pensacola) eran ciudades que hacen uso de fluoroquímicos para aplicaciones industriales o de fabricación; dos de ellas (Cleveland, en el estado de Tenesí, Port St. Lucie) fueron ciudades de control, sin actividades significativas con fluoroquímicos. En el cuadro 4 aparecen los niveles de PFOS en dichas ciudades.

Cuadro 4. Niveles ambientales de PFOS en seis centros urbanos de los EE.UU. (de OCDE, 2002)

Medio	Rango de niveles de PFOS (en µg/l o µg/kg)
Efluentes de planta municipal de tratamiento de aguas residuales	0,041 – 5,29
Lodos de planta municipal de tratamiento de aguas residuales	0,2 – 3,120 (peso seco)
Agua potable	ND – 0,063
Sedimentos	ND – 53,1 (peso seco)
Aguas superficiales	ND – 0,138
Agua “en reposo”	ND – 2,93

Nota: ND: no detectado

Las muestras de las ciudades de control en general se ubicaron en el extremo inferior de los rangos precedentes, salvo por los resultados para el lodo y los efluentes de la planta municipal de tratamiento de aguas residuales para una de las ciudades de control (Cleveland), que estuvieron en una posición intermedia en sus rangos, y las muestras de agua “en reposo” en la ciudad de control (Port St. Lucie), que fueron los más altos. En Canadá, se recogieron anualmente muestras de sedimentos suspendidos en Niagara-on-the-Lake, en el río Niágara, durante un período de 22 años (1980-2002). Las concentraciones de PFOS variaron entre 5 a 110 pg.g-1 (Furdui *et al.*, 2005). Los resultados preliminares sugieren que las concentraciones de PFOS aumentaron durante el período del estudio de 400 pg.g-1 a principios de la década de 1980 a > 1000 pg.g-1 en 2002.

Se analizaron muestras de efluentes de quince sectores representativos de la industria para detectar PFOS (Hohenblum *et al.*, 2003). Los sectores industriales fueron: imprenta (1 sitio), electrónica (3), cuero, metales, papel (6), fotográfico y textiles (2). Los niveles de PFOS variaron de 0-2,5 µg/l (2,5 µg/l para cuero, 0,120 µg/l para metal, 0,140-1,2 µg/l en cuatro lugares de la industria del papel, 1,2 µg/l para la industria fotográfica, y no se los encontró en textiles ni en electrónica).

Se tomaron muestras del agua subterránea bajo una base de la fuerza aérea en Michigan, Estados Unidos (Moody *et al.*, 2003). Allí se habían utilizado espumas contra incendio con PFOS para ejercicios de entrenamiento desde la década de 1950 hasta 1993, en que la base fue desactivada. Se detectó contenido de PFOS en el agua subterránea, con niveles de 4 a 110 µg/l.

Se analizaron 16 muestras de agua de los Grandes Lagos (en ocho locaciones) para detectar perfluorooctanos tensioactivo. Todas las muestras contenían PFOS con un rango de concentraciones de 21 a 70 ng/l. En las muestras del agua se encontraron también tres precursores de PFOS. En casi todas las muestras había N-EtFOSA (4,2-11 ng/l) y PFOSA (0,6 -1,3 ng/l), en tanto en seis de las ocho locaciones se identificó PFOS (2,2-17 ng/l) (Boulanger *et al.*, 2004). Se detectó PFOS en el agua superficial como resultado de un derrame de espuma contra incendio del Aeropuerto Internacional de Toronto en el arroyo Etobicoke aledaño. Se detectaron concentraciones de PFOS entre <0,017 y 2210 µg.l-1 en las muestras de agua del arroyo tomadas durante un período de muestreo de 153 días. En el sitio de muestreo aguas arriba no se detectó PFOS (Moody *et al.*, 2003).

En diversos estudios en una cantidad de lugares en todo el mundo se han detectado PFOS y fluoroquímicos relacionados en animales. En general, las concentraciones más elevadas se encuentran en los superpredadores de las cadenas alimenticias que contienen peces. La mayor concentración de PFOS norteamericana o circumpolar en tejidos de mamíferos informada en la bibliografía publicada es de 59.500 µg.kg-1 de peso húmedo en el hígado de visones de los Estados Unidos (Kannan *et al.*, 2005a).

Martin *et al.*, (2004a) midieron los niveles de PFOS en muestras de tejido hepático de la biota del Ártico canadiense. En la gran mayoría de las muestras se encontró PFOS, y los mayores niveles se observaron en los animales al tope de la cadena alimentaria. Los mayores niveles se encontraron en osos polares, con una media de 3100 ng/g en siete animales (valor máximo > 4000 ng/g). Las concentraciones de PFOS en osos polares son entre 5 y 10 veces superiores a las concentraciones de todos los demás perfluoroalquilos, y superaron a todas las otras concentraciones de químicos organoclorados persistentes (por ejemplo, PCB, clordano o hexaclorociclohexano) previamente informadas en la grasa de osos polares (Martin *et al.*, 2004a). En la mayoría de las muestras se encontró también PFOSA, un precursor del PFOS. La concentración de PFOSA fue mayor que la de PFOS en los peces, pero no en los mamíferos. Esto podría indicar que el PFOSA se metabolizó en PFOS en los mamíferos, y que las altas concentraciones pueden ser el resultado de la exposición directa al PFOS y del metabolismo del PFOSA.

El PFOS se encuentra en aves en todo el mundo. En América del Norte se ha encontrado PFOS en águilas en los Grandes Lagos, en ánades reales del río Niágara, en gavias en el norte de Québec, en gaviotas en el Ártico y en especies migratorias canadienses en los Estados Unidos (por ejemplo, gavias comunes en Carolina del Norte). En especies migratorias de Canadá o de Canadá-EE.UU. se han medido concentraciones en hígado que van desde valores indetectables hasta 1780 ng/g (para gavias en el norte de Québec y águilas calvas en Michigan), en plasma desde <1 a 2220 ng/g en águilas calvas, y en huevos y yemas de huevo desde 21 a 220 ng/g en cormoranes de doble cresta en Manitoba. En varios estudios de control se observó que las aves acuáticas piscívoras presentaban algunas de las concentraciones de PFOS séricas y hepáticas más elevadas en

comparación con otras especies (Newsted *et al.*, 2005). En un estudio sobre aves en la región del río Niágara, las aves piscívoras (mergo mayor, porrón albeola) presentaban concentraciones de PFOS significativamente mayores que las aves no piscívoras (Sinclair *et al.*, 2006). Los datos preliminares sobre las tendencias cronológicas muestran un aumento en las concentraciones de PFOS en aves, en dos especies del Ártico canadiense (arao de pico ancho, fulmar boreal) de 1993 a 2004 (Butt *et al.*, 2005). Se destaca que se han informado concentraciones plasmáticas de PFOS, en águilas, gaviotas y cormoranes alrededor de los Grandes Lagos y en el Ártico noruego, que van desde <1 ng/g a 2220 ng/g.

Kannan y Giesy (2002b) han resumido los resultados de los análisis realizados en muestras de tejidos archivadas. Los tejidos analizados provenían de mamíferos marinos, aves, peces, reptiles y anfibios de todo el mundo, incluidos los océanos Ártico y Antártico. Se utilizaron muestras recolectadas en la década de 1990. Se analizaron alrededor de 170 muestras, y se determinaron las concentraciones en hígado, yema de huevo, músculo o plasma sanguíneo. El límite de detección varió de 1 ng/g a 35 ng/g de peso húmedo. El cuadro 5 muestra el resumen de los resultados.

Cuadro 5. Concentraciones máximas de PFOS en diversas especies, y frecuencia de detección. Basado en Kannan y Giesy (2002a)

Especie	Concentración máxima en ng/g de peso húmedo	Frecuencia de Detección
Mamíferos marinos	1520	77%
Visón y nutria	4900	100%
Aves	2570	60%
Peces	1000	38%

La presencia de PFOS fue detectable en la mayoría de las muestras, incluidas las provenientes de lugares marinos remotos, en concentraciones >1 ng/g. Los autores compararon los resultados de áreas remotas con los de ubicaciones más industriales, y advirtieron que el PFOS está ampliamente distribuido en regiones remotas, incluidas las regiones polares, pero que los niveles hallados en áreas más urbanas e industriales (por ejemplo, el Báltico, Grandes Lagos) son varias veces más elevados. Todos los tejidos de aves piscívoras en Canadá, Italia, Japón y Corea contenían niveles detectables de PFOS, lo que sugiere que están expuestos a través de los peces que consumen. En el cuadro 6 se muestra un resumen de varios estudios.

Cuadro 6. Niveles monitorizados de PFOS en animales (datos de estudios seleccionados, basados en OCDE, 2002)

Descripción	Referencia	Máximas concentraciones informadas (Máx, media)	Ubicación
Estudio de control mundial en mamíferos marinos (Florida, California, Alaska, norte del Mar Báltico, Mar Mediterráneo, Ártico, Isla Sable (Canadá))	A	Delfín de pico largo (hígado, n = 26): Máx: 1520 ng/g de peso húmedo Media: 420 ng/g de peso húmedo	Florida
		Foca anillada (hígado, n = 81): Máx: 1100 ng/g de peso húmedo Media: 240 ng/g de peso húmedo	Norte del Mar Báltico
Estudio de mamíferos, aves y peces en el Ártico canadiense	B	Oso polar (hígado, n =7): Máx: > 4000 ng/g de peso húmedo Media: 3100 ng/g de peso húmedo	Ártico canadiense
		Zorro ártico (hígado, n = 10): Máx: 1400 ng/g de peso húmedo Media: 250 ng/g de peso húmedo	
Estudio de peces (EE.UU., Europa, norte del océano Pacífico, Antártida)	C	Peces (músculo, n = 172): Máx: 923 ng/g de peso húmedo Media: 40 ng/g de peso húmedo	Estuario belga

Descripción	Referencia	Máximas concentraciones informadas (Máx, media)	Ubicación
		Carpa, n = 10): Máx: 296 ng/g de peso húmedo Media: 120 ng/g de peso húmedo	Grandes Lagos en EE.UU.
Estudio de aves piscívoras (EE.UU., Mar Báltico, Mar Mediterráneo, costa japonesa, costa coreana)	D	Águila calva (plasma, n = 42): Máx: 2570 ng/ml Media: 520 ng/ml	Medio Oeste de EE.UU.
Estudio de visones y nutrias de río en EE.UU.	E	Visón (hígado, n = 77): Máx: 4870 ng/g de peso húmedo Media: 1220 ng/g de peso húmedo	EE.UU.
		Nutria de río (hígado, n = 5): Máx: 994 ng/g de peso húmedo Media: 330 ng/g de peso húmedo	EE.UU.
Estudio de ostras en EE.UU. (Bahía de Chesapeake y Golfo de México)	F	Ostra (Cuerpo entero, n =77) Máx: 100 ng/g peso húmedo Media: 60 ng/g peso húmedo	EE.UU.
Muestras de peces aguas arriba y aguas abajo de la planta de 3M en Decatur, Alabama, EE.UU.	G	Peces (cuerpo entero): Media (aguas arriba): 59,1 µg/g peso húmedo Media (aguas abajo): 1332 µg/g de peso húmedo	Decatur, EE.UU.

Descripción	Referencia	Máximas concentraciones informadas (Máx, media)	Ubicación
Muestras de peces urbanos y de fondo en Suecia	H	Perca: 3 - 8 ng/g (sitios urbanos cerca de plantas municipales de tratamiento de aguas residuales); 20-44 ng/g en Lago Mälaren y cerca de Estocolmo	Suecia (Lago Mälaren)

Fuentes: A: 3M (2003a), B: Martin *et al.* (2004a); C: Giesy y Kannan (2001c) en 3M (2003a); D: Giesy y Kannan (2001b) en 3M (2003); E: Giesy y Kannan (2001d) en 3M (2003a); F: Giesy y Kannan (2001e) en 3M (2003); G: Giesy y Newsted (2001) en OCDE (2002); H: Holmström *et al.* (2003).

Se han medido retrospectivamente de 1968 a 2003 las concentraciones de PFOS en huevos de arao (*Uria aalge*) de Stora Karlsö en el Mar Báltico (Holmström *et al.*, 2005). Los resultados que aparecen en la Figura 2 muestran una tendencia a concentraciones crecientes desde 1968 (17 - 623 ng/g).

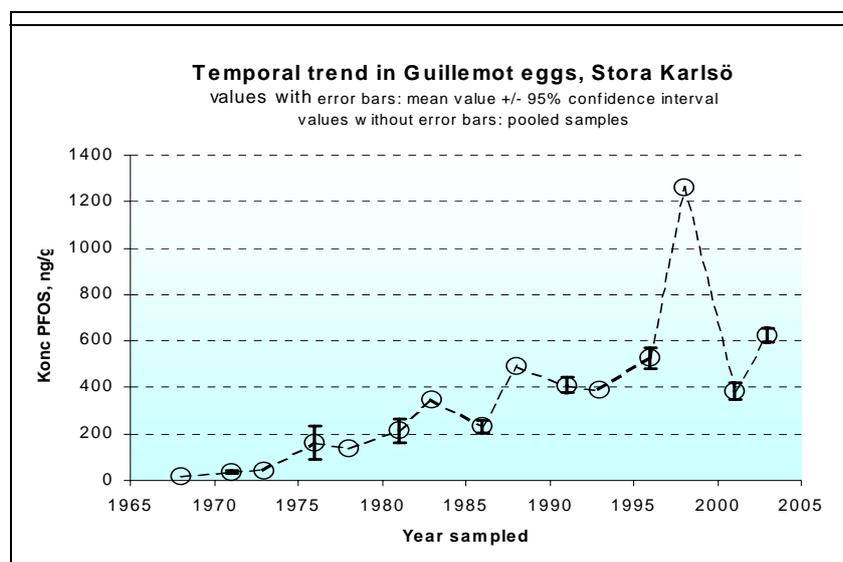


Figura 2. Concentraciones de PFOS medidas en muestras de huevos de arao (*Uria aalge*) recogidas en Stora Karlsö en el Mar Báltico entre los años 1968 y 2003. El gráfico se ha extraído del informe “Screening av perfluorerade ämnen” preparado por el Departamento de Evaluación Ambiental de la Agencia de Protección Ambiental de Suecia (2004).

2.3.2 Biodisponibilidad

Los estudios en peces han demostrado que el PFOS tiene propiedades de bioconcentración. En estudios realizados en el pez luna de agallas azules (*Lepomis macrochirus*) y la trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) se estimaron factores de bioconcentración (FBC) de 2796 en el pez entero,

y de 2900 en hígado y 3100 en plasma respectivamente. Se cree que la principal vía de captación es a través de las branquias (Martin *et al.*, 2003).

Como el PFOS se libera al medio ambiente desde las plantas de tratamiento de aguas residuales, es decir, a través del agua, una de las principales vías de ingreso de PFOS a las cadenas alimenticias locales podría ser a través de los peces. En estudios en ratas, el PFOS ha mostrado una elevada captación por vía oral (95%) dentro de las 24 horas en el tracto gastrointestinal (OCDE, 2002). Si se considera todo esto en conjunto, podríamos estar frente al fundamento de los niveles muy elevados que se han observado en los superpredadores de las cadenas alimenticias que contienen peces.

Esto podría también ser corroborado por dos estudios de control independientes realizados en la población sueca, donde los niveles de PFOS en sangre resultaron ser superiores (27,2 ng/g, 3,0 – 67, n = 10) en las mujeres que mantenían un consumo elevado de pescado (Berglund, 2004), en comparación con las mujeres de la población general (17,8 (ng/g, 4,6 – 33, n = 26) (Kärman *et al.*, 2004).

En los seres humanos, las mayores concentraciones de PFOS se han detectado en los trabajadores de la planta de fabricación de fluoroquímicos de 3M en Decatur, EE.UU., donde los niveles séricos durante el último año de la medición (2000) abarcaron de 0,06 a 10,06 ug/g (n = 263, OCDE, 2002).

En un estudio realizado a la población general, se analizaron muestras de sangre de familias que incluían tres generaciones de habitantes de 12 países europeos para detectar un gran número de sustancias químicas, incluidos PFOS y PFOSA. Se encontró PFOS en 37 de las 38 muestras, con concentraciones entre 0,36 y 35,3 ng/g de sangre, en tanto en 36 de las 38 muestras se detectó presencia de PFOSA, con concentraciones entre 0,15 y 2,04 ng/g de sangre (Fundación Vida Silvestre, 2005).

Se analizaron las muestras combinadas de suero de 3802 residentes australianos, recogidas en 2002-2003 y divididas en relación con la edad, el género y la región, para detectar sulfonatos de perfluoroalquilos, carboxilatos de perfluoroalquilos y PFOSA (Kärman *et al.*, 2006). Se cuantificó la presencia de PFOS y PFOSA en la totalidad de las muestras combinadas de suero, con un rango total de 12,7-29,5 ng/ml (media 17,2 ng/ml) y 0,36-2,4 ng/ml (media 0,81 ng/ml), respectivamente. En el caso del PFOS se demostró una significativa correlación entre la edad y la concentración. No se hallaron diferencias sustanciales en los niveles de compuestos perfluorados entre las regiones urbanas y las rurales. En algunos de los grupos etarios se observaron ciertas diferencias según el género.

2.4 Evaluación de riesgo para las variables que sean motivo de preocupación

2.4.1 Toxicidad en mamíferos

Existen pruebas de la toxicidad del PFOS en mamíferos a raíz de exposiciones agudas, crónicas y subcrónicas en ratas, exposiciones subcrónicas en monos, y un estudio de dos generaciones en ratas. Hay resultados disponibles de estudios reproductivos y de teratogenicidad en ratas y conejos. Este documento no incluye los detalles de dichos estudios. Para más información se podrá consultar la evaluación realizada por la OCDE (2002). Los datos más relevantes para este gestión de riesgos son:

- Un estudio de 90 días realizado en monos Rhesus expuestos a sal de potasio de PFOS mediante alimentación por sonda nasogástrica, en dosis de 0, 0,5, 1,5 y 4,5 mg/kg de peso corporal por día. En dosis de 4,5 mg/kg/día todos los monos (4) murieron o fueron sacrificados en condiciones moribundas. No se observó ninguna muerte a dosis de 0,5 o 1,5 mg/kg de peso corporal por día,

pero presentaron signos de toxicidad gastrointestinal. No se pudo establecer el NOAEL (nivel sin efectos adversos observados) ya que la dosis menor correspondía al LOAEL (nivel con efectos mínimos observados) (Goldenthal *et al.*, 1978a).

- Un estudio de 90 días sobre toxicidad en dosis repetidas, en ratas a las que se alimentó con dietas con 0, 30, 100, 300, 1000 y 3000 mg de sal de potasio de PFOS por kg de peso corporal. Al ser alimentadas con dietas de 300 mg/kg de PFOS y más (equivalentes a 18 mg/kg de peso corporal por día y más), todas las ratas murieron. A niveles de 100 mg/kg (6 mg/kg de peso corporal por día), murió el 50% (5/10) de los animales. Todas las ratas que recibieron dietas con 30 mg/kg de PFOS (2,0 mg/kg/día) sobrevivieron hasta el final del estudio, pero se informaron pequeños cambios en el peso de órganos y cuerpo. Como la dosis menor analizada correspondía al LOAEL, no se pudo establecer el NOAEL (Goldenthal *et al.*, 1978b).
- Un estudio de toxicidad reproductiva en dos generaciones de ratas alimentadas con sal de potasio de PFOS por sonda nasogástrica en dosis de 0,1, 0,4, 1,6 y 3,2 mg/kg de peso corporal por día. Con las dosis de 1,6 y 3,2 mg/kg de peso corporal por día se observó una reducción significativa de la viabilidad de la generación F1. En el grupo de 1,6 mg/kg de peso corporal por día, el 34% (86/254) de las crías F1 murieron dentro de los cuatro días posteriores al nacimiento. En el grupo de 3,2 mg/kg de peso corporal por día, el 45% (71/156) de las crías F1 murieron dentro del día posterior al parto. Ninguna de las crías sobrevivió después del día 4. La toxicidad materna con las dosis de 1,6 y 3,2 mg/kg de peso corporal por día se manifestó en la reducción del consumo de alimentos, aumento del peso corporal y de peso corporal terminal. También se observó alopecia localizada a dosis de 3,2 mg/kg de peso corporal por día. En este estudio, el LOAEL fue 0,4 mg/kg de peso corporal por día, sobre la base de reducciones significativas en el aumento de peso de las crías en los animales de la generación F1. El NOAEL fue 0,1 mg/kg de peso corporal por día (Christian *et al.*, 1999). Un nuevo estudio realizado por Luebker y otros (2005) respalda estos resultados.
- En monos *Cynomolgus* a los que se administró PFOS durante 26 semanas se observó atrofia del timo (hembras) y reducción de lipoproteínas de alta densidad, colesterol, triiodotironina y niveles de bilirrubina total (machos) (Covance Laboratories, Inc. 2002a). La dosis LOEL fue de 0,03 mg.kg⁻¹ de peso corporal por día, a la cual las concentraciones medias promedio en hembras y machos en suero e hígado fueron de 19,8 µg.ml⁻¹ y 14,5 µg.g⁻¹, respectivamente.
- Un estudio dietario de 2 años en ratas, en el cual se observaron efectos histopatológicos en el hígado en machos y hembras, con ingestas tan bajas como 0,06–0,23 mg de PFOS por kg de peso corporal por día, y 0,07–0,21 mg de PFOS por kg de peso corporal por día, respectivamente (Covance Laboratories, Inc. 2002b). Se determinaron valores promedio para machos y hembras para establecer el LOEL de 40,8 µg/g en hígado y 13,9 mg/l en suero.

Un estudio realizado por Grasty y otros (2003), concluyó que la exposición de ratas preñadas en estado avanzado de gestación, a 25 mg/kg de PFOS mediante alimentación nasogástrica el día 17 a 20 de la gestación o 50 mg/kg de PFOS el día 19 a 20 de la gestación, es suficiente para inducir la mortalidad del 100% de las crías, y que el factor de causalidad puede ser la inhibición de la maduración pulmonar. No obstante, en un estudio posterior realizado por Grasty y otros (2005), no se pudo establecer el mecanismo por el cual se producía la muerte de las crías.

2.4.2 Ecotoxicidad

Los datos de toxicidad ambiental para el PFOS se observan principalmente para organismos acuáticos, como peces, invertebrados y algas, y para aves.

El PFOS ha mostrado una toxicidad aguda moderada en los peces. El nivel mínimo de CL50 con efectos observables (96 horas) se calculó en 4,7 mg/l en el piscardo (*Pimephales promelas*) expuesto a la sal de litio del PFOS. El menor valor de NOEC (concentración sin efectos observados), 0,3 mg/l, se observó en *Pimephales promelas* con una exposición prolongada (42 días) y se basó en la mortalidad (OCDE, 2002). La menor CL50 (96 horas) para invertebrados acuáticos se observó en el camarón místico (*Mysidopsis bahia*) y se calculó en 3,6 mg/l. El menor valor de NOEC se observó en *Mysidopsis bahia* a 0,25 mg/l (OCDE, 2002).

En un estudio realizado por Macdonald y otros (2004) se notificó una NOEC de 10 días de 0,0491 mg/l para el crecimiento y supervivencia de la mosquilla acuática (*Chironomus tentans*). Los autores llegaron a la conclusión de que el PFOS es entre 2 y 3 veces más tóxico para los quironómidos que para otros organismos acuáticos, posiblemente debido a algún tipo de interacción con la hemoglobina, que se encuentra en todos los niveles de oxígeno disuelto (OD) en los quironómidos y no en los dáfnidos, en los que la hemoglobina se produce solamente en respuesta a una disminución en los niveles de OD.

El alga más sensible parece ser el alga verde *Pseudokirchnerilla subcapitata*, con una CI50 (96 horas, densidad celular) de 48,2 mg/l. En el mismo estudio se determinó el menor valor de NOEC para las algas correspondiente a la *Pseudokirchnerilla subcapitata*, 5,3 mg/l (Boudreau *et al.*, 2003).

Se expusieron ánades y codornices comunes a PFOS en los alimentos por un máximo de 21 semanas y se examinaron diversas variables, incluidos cambios en el peso de órganos y cuerpo en adultos, tasa de consumo de alimentos, fertilidad, incubabilidad y supervivencia de las crías. Con una dosis de 10 mg/kg de dieta de PFOS, los efectos en los ánades reales macho (*Anas platyrhynchos*) incluyeron la reducción de tamaño de los testículos y la disminución de la espermatogénesis (3M, 2003b). A este nivel de dosis, las concentraciones de PFOS en el suero y el hígado fueron de 87,3 µg/ml y 60,9 µg/g, respectivamente (3M, 2004). Para las codornices (*Colinus virginianus*), a 10 mg/kg en la dieta se observaron efectos menores en adultos, que incluyeron un aumento en el peso del hígado (hembras), un aumento en la incidencia de tamaño pequeño de testículos (machos), y una reducción en la capacidad de supervivencia de las crías en porcentaje de la nidada. La concentración en el suero e hígado de las codornices hembra adultas fue de 84 µg.ml⁻¹ de suero (semana 5, fase pre-reproductiva) y de 8,7 µg.ml⁻¹ de suero (semana 21), y de 4,9 µg.kg⁻¹ de hígado peso húmedo; en los machos adultos, las concentraciones fueron de 141 µg.ml⁻¹ de suero y de 88,5 µg.g⁻¹ de hígado peso húmedo (3M, 2003c).

3 SÍNTESIS DE LA INFORMACIÓN

El sulfonato de perfluorooctano (PFOS) es un anión totalmente fluorado, que generalmente se emplea en forma de sal en ciertas aplicaciones, o se incorpora a polímeros de moléculas de mayor tamaño. Debido a sus propiedades tensioactivas, históricamente ha sido utilizado en una amplia gama de aplicaciones, que típicamente incluyen las espumas contra incendio y los productos repelentes/resistentes al aceite, el agua, la grasa o la suciedad para superficies. El PFOS se puede formar por degradación de un grupo más amplio de sustancias conexas, llamadas sustancias relacionadas con el PFOS (véase la definición en la página 5).

Debido a sus propiedades intrínsecas, el PFOS y sus sustancias relacionadas han sido utilizados en una amplia gama de aplicaciones. Si bien históricamente el PFOS y sus sustancias relacionadas han sido utilizados en ocho sectores diferentes, como se muestra en la Sección 2.1.2 precedente, el uso actual en los países industrializados parece estar limitado a cinco sectores (véase el apartado 2.1.2.). Se desconoce si esto es un reflejo del uso mundial.

El PFOS y sus sustancias relacionadas pueden ser liberados al medio ambiente al momento de su fabricación, durante la utilización en aplicaciones industriales y domésticas, y a partir del desecho de las sustancias químicas o de los productos o artículos que las contienen, una vez utilizados.

En gran medida se desconoce la velocidad y el grado de formación de PFOS a partir de las sustancias químicas relacionadas. La falta de datos dificulta estimar la contribución neta de la transformación de cada una de las sustancias relacionadas con el PFOS a las cargas ambientales de PFOS. Sin embargo, en función de su extrema estabilidad se estima que el PFOS probablemente será el producto final de la degradación de todas las sustancias relacionadas con él.

El PFOS es extremadamente persistente. No ha demostrado ninguna degradación en los ensayos de hidrólisis, fotólisis o biodegradación, en ninguna de las condiciones ambientales sometidas a ensayos. La única condición conocida en la cual el PFOS se degrada es a través de la incineración a altas temperaturas.

Con respecto al potencial de bioacumulación, el PFOS satisface el criterio del anexo D en función de que se han encontrado concentraciones muy elevadas en superpredadores como el oso polar, la foca, el águila calva o el visón. Sobre la base de las concentraciones halladas en sus presas, se han estimado valores elevados de biomagnificación para estos predadores. Los valores del factor de bioconcentración en peces, si bien son (bastante) altos, por sí mismos no satisfacen los criterios numéricos específicos. Sin embargo, debido a las propiedades del PFOS, que preferentemente se une a las proteínas de los tejidos no lipídicos, para el PFOS tal vez no sea apropiada la aplicación de los criterios numéricos para FBC o FBA, cuyos valores se derivan de mediciones basadas en las sustancias que se particionan en lípidos. Más notables y alarmantes son las elevadas concentraciones de PFOS encontradas en animales del Ártico, alejados de las fuentes antropogénicas. Se ha detectado PFOS en predadores y biota de nivel trófico más alto, como peces, aves piscívoras, visones y biota ártica. Además, se ha demostrado que las especies predatoras, como por ejemplo las águilas, acumulan mayores concentraciones de PFOS que las aves de niveles tróficos inferiores. Incluso con la reducción de la fabricación de PFOS por parte de algunos productores, los animales silvestres como las aves pueden seguir estando expuestos a sustancias persistentes y bioacumulativas como el PFOS, simplemente en virtud de su persistencia y acumulación a largo plazo.

Según los datos disponibles, el PFOS satisface los criterios para el transporte potencial a grandes distancias. Esto es evidente en los datos de control que muestran niveles muy elevados de PFOS en diversas partes del hemisferio norte. Es particularmente notorio en la biota del Ártico, alejada de las fuentes antropogénicas. EL PFOS cumple también los criterios para el período de semidesintegración atmosférica.

EL PFOS cumple con los criterios previstos para los efectos adversos. Ha demostrado toxicidad para los mamíferos en estudios de dosis repetidas subcrónicas y bajas concentraciones, al igual que toxicidad reproductiva en ratas, con mortalidad de las crías en un breve lapso tras el nacimiento. El PFOS es tóxico para los organismos acuáticos; los organismos más sensibles son el camarón mísido y el *Chironomus tentans*.

Cuadro 7. Características de COP del PFOS (salvo indicación en contrario, los estudios fueron realizados con la sal de potasio del PFOS).

Criterio	Satisface el criterio (Sí/No)	Observaciones
Persistencia	Sí	Extremadamente persistente. Sin registros de degradación en ensayos químicos ni biológicos
Bioacumulación	Sí	Presente en concentraciones muy elevadas en superpredadores. FBM hipotéticas calculadas = 22 - 160. FBC en peces = 2796 - 3100.
Potencial de transporte a gran distancia en el medio ambiente	Sí	Semivida atmosférica > 2 días (valor estimado sobre la base de semivida fotolítica > 3.7 años)
Toxicidad	Sí	Exposición subcrónica: mortalidad en monos a 4,5 mg/kg de peso corporal por día. Toxicidad reproductiva: mortalidad en crías de rata a 1.6 mg/kg de peso corporal por día Toxicidad aguda para camarón místico (Mysidopsis bahia): CL50 (96 hs) = 3,6 mg/l Toxicidad aguda para peces, piscardos (Pimephales promelas): CL50 = 4,7 mg/l

¹ El compuesto del estudio fue la sal de litio del PFOS

Se ha llevado a cabo un análisis de cociente de riesgo del PFOS para la vida silvestre en Canadá, donde las exposiciones conocidas o potenciales se integran con los efectos adversos ambientales conocidos o potenciales (Environment Canada, 2006). Los resultados indican que los mamíferos del nivel trófico superior pueden estar en riesgo ante las concentraciones ambientales actuales de PFOS.

En los análisis de cociente de riesgo para osos polares, la mayor concentración se encontró en el sur de la Bahía de Hudson, con una concentración máxima de 3,77 µg.g-1 de hígado peso húmedo (rango 2,00-3,77 µg.g-1, media 2,73 µg.g-1 de hígado peso húmedo, Smithwick y otros 2005). Al compararse los 3,77 µg.g-1 de hígado peso húmedo de PFOS en osos polares con un valor de toxicidad crítica de 40,8 µg.g-1 de hígado peso húmedo para los efectos histopatológicos en el hígado de ratas (estudio de 2 años, Covance Laboratories, Inc. 2002), la diferencia es solamente de

alrededor de un factor 10. Utilizando un factor de aplicación de 100², como el usado en el informe *Canadian Ecological Screening Assessment*, se calculó un cociente de riesgo de 9,2, en el cual los valores por encima de 1 indican riesgo. También se calcularon cocientes de riesgo con respecto a las variables toxicológicas de otros estudios en ratas y monos, pero con la misma concentración de exposición máxima de los osos polares del sur de la Bahía de Hudson, que muestran cocientes de riesgo de 2,1 a 19.

Las concentraciones en los osos polares del Ártico canadiense se encuentran entre las más altas en los osos polares de todo el mundo, pero las concentraciones por exposición no se consideran una anomalía dadas las concentraciones similares en osos polares de otras locaciones de América del Norte y el Ártico europeo, y las concentraciones elevadas en otros animales silvestres en el mundo, como se expone en párrafos anteriores.

También se calcularon cocientes de riesgo para diversas especies de aves nativas de Canadá, entre las que se incluyen muchas aves piscívoras y especies migratorias. El rango de los cocientes de riesgo se encuentra por encima o cerca del valor que indica un potencial de nocividad en las concentraciones observadas en especies nativas, incluidas las especies migratorias (Environment Canada, 2006)

4 CONCLUSIÓN

El PFOS es una sustancia sintética de origen antropogénico que no se produce naturalmente. En consecuencia, puede concluirse que la presencia de PFOS y sus precursores en el medio ambiente es el resultado de actividades antropogénicas, y que la presencia de PFOS en áreas remotas, alejadas de las posibles fuentes, ha sido originada por el transporte a gran distancia en el medio ambiente. Si bien las sustancias relacionadas con el PFOS pueden degradarse a PFOS, el PFOS en sí es extremadamente persistente en todos los medios, y puede bioacumularse y biomagnificarse en mamíferos y aves piscívoras.

El cese gradual voluntario de la producción de PFOS por parte del principal productor de los EE.UU. ha llevado a una disminución en el uso actual de sustancias relacionadas con PFOS. Sin embargo, se puede afirmar que todavía se produce en algunos países y que se sigue utilizando en muchos. Dadas las propiedades inherentes al PFOS³, junto con las concentraciones ambientales demostradas o potenciales que pueden exceder los niveles de efecto para ciertas biotas de mayor nivel trófico, como mamíferos y aves piscívoras; dada la extendida presencia de PFOS en las biotas, incluidas las de áreas remotas; y dado que los precursores del PFOS pueden contribuir a la presencia generalizada de PFOS en el medio ambiente, se concluye que, como resultado del transporte ambiental a gran distancia, es probable que el PFOS tenga efectos adversos para el medio ambiente y para la salud humana de una magnitud tal que se justifica la adopción de medidas de carácter mundial.

² Se aplicó un factor de aplicación de 100 para la extrapolación de las condiciones de laboratorio a las de campo, para las variaciones intra e interespecie en sensibilidad, y para la extrapolación del nivel de efectos observados al nivel sin efectos.

³ Se ha aplazado la adopción de una decisión con respecto a la inclusión de los precursores de PFOS hasta tanto el Comité no haya evaluado la información que se presenta de conformidad con el anexo F.

Referencias:

- 3M, 1999. The science of organic fluorochemistry.
- 3M, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects (AR226-0545). 3M Company, St Paul, MN.
- 3M, 2001a. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and liver samples of Crl:CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-001, Laboratory Request No. U2103, 3M Reference No. T-6316.1
- 3M, 2001b. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and liver samples of Crl:CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-002, Laboratory Request No. U2104, 3M Reference No. T-6316.1
- 3M, 2002. Final report, perfluorooctanesulfonate, potassium salt (PFOS): A flow-through bioconcentration test with bluegill (*Lepomis macrochirus*). Project Number 454A-134. Study conducted for 3M. Wildlife International Ltd., St. Paul, MN.
- 3M, 2003a. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J Moore (Hollyhouse Inc.), J Rodericks and D Turnbull (Environ Corp.) and W Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.). August 2003.
- 3M, 2003b. Final Report PFOS: A Pilot Reproduction Study with the Mallard Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1738
- 3M, 2003c. Final Report PFOS: A Reproduction Study with the Northern Bobwhite Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1831.
- 3M, 2004. Final Report: PFOS – A Dietary LC50 Study with Mallard. Wildlife International Ltd., Project No. 454-102. US EPA OPPT AR226-1735.
- 3M, 2000. Final report, Sulfonated Perfluorochemicals: U.S. Release Estimation -1997. Part 1: Life-cycle Waste Stream Estimates.
- Ankley G.T., Kuehl D.W., Kahl M.D., Jensen K.M., Linnum A., Leino R.L., Villeneuve D.A., 2005. Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Toxicol Chem.* **24** (9):2316-24.
- Berglund M., Personal communication. Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet.
- Bossi R., Riget F.F., Dietz R., Sonne C., Fauser P., Dam M., Vorkamp K., 2005a. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environ Pollut.* **136** (2): 323-9.
- Bossi, R.; Riget, F. F.; Dietz, R., 2005b. Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in ringed seal (*Phoca hispida*) from Greenland. *Environ. Sci. Technol.* **39**:7416-7422
- Boudreau, T.M., Sibley, P.K., Mabury, S.A., Muir, D.C.G. and Solomon, K.R., 2003a. Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 307-313.

Boulanger B., Vargo J., Schnoor J.L., and Hornbuckle K.C., 2004. Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water. *Environ Sci Technol.* 38 (15): 4064-4070.

Butt, C.M., Stock., N.L., Mabury, S.A., Muir, D.C.G. and Breune, B.M., 2005. Spatial and temporal trends of perfluorinated alkyl substances in ringed seals and seabirds (Northern fulmar and Thick-billed Murre) from the Canadian Arctic. Presentation at the International Symposium on Fluorinated Alkyl Organics in the Environment. Toronto, Ontario, Canada, August 18-20.

Caliebe, C., Gerwinski, W., Hühnerfuss, H. and Theobald, N., 2004. Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea. . *Organohalogen compounds* 66: 4074-4078

Christian, M.S., Hoberman, A.M., and York, R.G. 1999. Combined Oral (Gavage) Fertility, Developmental and Perinatal/Postnatal Reproduction Toxicity Study of PFOS in Rats. Argus Research Laboratories, Inc. Protocol Number: 418-008, Sponsor Study Number: 6295.9, (8EHQ-0200-00374).

Covance Laboratories, 2002a. Final report: 104-week dietary chronic toxicity and carcinogenicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS; T-6295) in rats. Study No. 6239-183, Madison, Wisconsin.

Covance Laboratories, 2002b. 26-week capsule toxicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS T-6295) in cynomolgus monkeys. #6329-223.

D'eon J.D., Hurley M.D., Wallington T.J. and Mabury S.A. 2006. Atmospheric Chemistry of N-methyl Perfluorobutane Sulfonamidoethanol, C₄FSO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH: Kinetics and Mechanism of Reaction with OH, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, No. 6, pp 1862-1868.

Dimitrov, S., Kamenska V., Walker J.D., Windle W., Purdy R., Lewis M. and Mekenyan O., 2004. Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using CATABOL, SAR and QSAR. *Environ. Res.*15(1): 69–82.

Dinglasan-Panlilio M.J.A. and Mabury S.A., 2006, Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials, *Environmental Science and Technology*, 40(5):1447-1453. Environment Agency, 2004. Environmental Risk Evaluation Report: (PFOS). D Brooke, A Footitt, T A Nwaogu. Research Contractor: Building Research Establishment Ltd. Risk and Policy Analysts Ltd

Environment Canada, 2006. Environmental Screening Assessment Report on Perfluorooctane Sulfonate, Its Salts and Its Precursors that Contain the C₈F₁₇SO₂ or C₈F₁₇SO₃ Moiety.

European Union, 2006. Restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonate. European Parliament legislative resolution on the proposal for a directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates (amendment of Council Directive 76/769/EEC) (COM (2005)0618 – C6 – 0418/2005 – 2005/0244(COD)).

Fire Fighting Foam Coalition, 2004. "Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States". Prepared by Robert L. Darwin and available in the US electronic docket system, www.regulations.gov, at document number EPA-HQ-OPPT-2003-0012-0714

Furdui, V., Crozier, P., Marvin, C., Reiner, E., Wania, F., and Mabury, S., 2005. Temporal Study of Perfluorinated Alkyl Substances in Niagara River Suspended Sediments. Presentation at SETAC 2005, Baltimore, Maryland, November 2005.

Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Env. Sci. Tech*, 35, 1339 – 1342.

- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001a. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in marine mammals. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001b. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish-eating water birds. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001c. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish tissues. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001d. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in mink and river otters. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, JP and Kannan, K (2001e). Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in oyster, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and Chesapeake Bay. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Newsted, J.L., 2001. Selected Fluorochemicals in the Decatur, Alabama Area. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.
- Giesy, J.P. and K. Kannan., 2002. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 36: 147A–152A.
- Goldenthal, E.I., Jessup, D.C., Geil, R.G. and Mehring, J.S., 1978a. Ninety-day Subacute Rhesus Monkey Toxicity Study. Study No. 137-092, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378.
- Goldenthal, E.I., Jessup, D.C., Geil, R.G., Jefferson, N.D. and Arceo, R.J., 1978b. Ninety-day Subacute Rat Study. Study No. 137-085, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378
- Grasty, R.C., Grey, B.E., Lau, C.S., Rogers, J.M., 2003. Prenatal Window of Susceptibility to Perfluorooctanesulfonate-Induced Neonatal Mortality in the Sprague-Dawley Rat. *Birth Defects Research (Part B)*: 68, 465 – 471.
- Grasty R.C., Bjork J.A., Wallace K.B., Lau C.S., Rogers J.M., 2005. Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat *Birth Defects Res B Dev Reprod Toxicol.* 74 (5) 405-16. Erratum in: *Birth Defects Res (Part B). Dev Reprod Toxicol.* 2006 Feb;77(1):87.
- Gulkowska, A., Falandysz, J., Taniyasu, S., Bochentin, I., So, M.K., Yamashita, N., 2005. Perfluorinated chemicals in blood of fishes and waterfowl from the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. Presentation at International Symposium on Fluorinated Organics in the Environment, Toronto, Ontario, Canada, August 18-20, 2005.
- Hekster, F.M., P. de Voogt, A.M., Pijnenburg C.M and Laane R.W.P.M., 2002. Perfluoroalkylated substances — aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043. Prepared at the University of Amsterdam and RIKZ (The State Institute for Coast and Sea), July 1, 2002. 99 pp.
- Hoff, P.T, Scheirs, J., Van de Vijver, K., Van Dongen, W., Esmans, E.L, Blust, R., De Coen, W., 2004. Biochemical Effect Evaluation of Perfluorooctane Sulfonic Acid-Contaminated Wood Mice. *Environmental Health Perspectives*, 112 (6):681 – 686.

Holmström K. E., Järnberg U. and Bignert A., 2005. Temporal Trends of PFOS and PFOA in Guillemot Eggs from the Baltic Sea, 1968 – 2003. *Env. Sci. Tech.*, **39** (1):80-84.

Holmström K.E., Järnberg, U., Berggren, D., Johansson, C., Balk, L., 2003. Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish urban and background fish samples. (abstract).

Hohenblum, P., Scharf, S. and Sitka, A., 2003. Perfluorinated anionic surfactants in Austrian industrial effluents. *Vom Wasser*, **101**:155-164.

Houde, M., Bujas, T.A.D., Small, J., Wells, R., Fair, P., Bossart, G.D., Solomon, K.R., and Muir, D.C.G., 2006. Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.*, **40** (13), 4138 -4144, 2006 (Web release date: May 25, 2006)

Jones P.D., Hu W., De Coen W., Newsted J.L. and Giesy J.P., 2003. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ Toxicol Chem.* **22**(11):2639-49.

Kannan, K. and Giesy, J.P., 2002a. Global distribution and bioaccumulation of perfluorinated hydrocarbons. *Organohalogen Compounds*, **59**:267-270.

Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. and Giesy, J.P., 2002b. Perfluorooctanesulfonate and related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas *Environ. Sci. Technol.*, **36**:3210 – 3216.

Kannan K., Tao L., Sinclair E., Pastva S.D., Jude D.J. and Giesy J.P., 2005. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Arch Environ Contam Toxicol.* **48** (4): 559-66.

Kerstner-Wood, C., Coward, L. and Gorman, G., 2003. Protein Binding of perfluorbutane sulfonate, perfluorohexanesulfonate, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate to plasma (human, rat, monkey), and various human-derived plasma protein fractions. Southern Research Corporation, Study 9921.7. Unpublished report. Available on USEPA Administrative Record AR-226.

Kärman A., Van Bavel, B., Hardell, L., Järnberg, U., and Lindström, G., 2004. Perfluoroalkylated compounds in whole blood and plasma from the Swedish population. Report to Swedish EPA, HÄMI 215 0213, dnr 721-4007-02 Mm.

Kärman A., Mueller J.F., van Bavel B., Harden F., Toms L-M. L. and Lindström G., 2006. Levels of 12 Perfluorinated Chemicals in Pooled Australian Serum, Collected 2002-2003, in Relation to Age, Gender, and Region. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3742-3748

Loewen M., Halldorson T., Wang F., Tomy G., 2005. Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Env. Sci Tech.* **39** (9) 2944-51.

Luebker D.J., Case M.T., York R.G., Moore J.A., Hansen K.J. and Butenhoff J.L., 2005. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats. *Toxicology.* **215** (1-2): 126-48.

Luebker D.J., Hansen K.J., Bass N.M., Butenhoff J.L. and Secat A.M., 2002. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology*, **15** (3): 175-85.

MacDonald, M.M., Warne, A.L., Stock, N.L., Mabury, S.A., Soloman, K.R. and Sibley, P.K., 2004. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry.* **23** (9): 2116-2123

- Martin, J.W., Muir, D.C.G., Moody, C.A., Ellis, D.A., Kwan, W.C., Solomon, K.R., and Mabury, S.A., 2002. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gaschromatography/chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **74**, 584-590
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Muir D.C.G., 2003. Bioconcentration and Tissue Distribution of Perfluorinated Acids in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Env. Tox. Chem.*, **22** (1), 196-204.
- Martin, J.W., Smithwick, M.M., Braune, B.M., Hoekstra, P.F., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A., 2004a. Identification of long chain perfluorinated acids in biota from the Canadian arctic. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 373-380.
- Martin J.W., Whittle D.M., Muir D.C.G., and Mabury S.A., 2004b. Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.*: **38**, 5379-5385.
- MPCA , 2006. Investigation of perfluorochemical contamination in Minnesota: Phase one Report to Senate Environment Committee. Minnesota Pollution Control Agency.
- Moody C.A., Hebert G.N., Strauss S.H. and Field J.A., 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J Environ. Monit.*, **5**:341-345.
- Morikawa A, Kamei N, Harada K, Inoue K, Yoshinaga T, Saito N, and Koizumi A., 2005. The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reevesii*): An Ai river ecological study in Japan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Jul 22; [Epub ahead of print]
- Newsted J.L., Jones P.D., Coady K. and Giesy, J.P., 2005. Avian Toxicity Reference Values for Perfluorooctane Sulfonate. *Environ Sci Technol.* **139**(23):9357-62.
- OECD, 2002. Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, November 21, 2002.
- OSPAR (2002). Grouping of Perfluorinated Substances, Presented by the United Kingdom and Sweden, at the Meeting of the Working Group on Priority Substances (SPS), Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-east Atlantic (OSPAR), Arona, October 21-25.
- Posner S. (IFP-research), Järnberg U. (Institute of Applied Environmental Research). Personal communication.
- RIKZ, 2002. Perfluoroalkylated Substances - Aquatic Environmental Assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043.
- RPA and BRE, 2004. Risk & Policy Analysts Limited in association with BRE Environment, Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales.
- SIA, 2006. Note to the Secretariat of the Stockholm Convention by Chuck Fraust, Semiconductor Industry Association, USA.

Shoeib M., Harner T., Ikonomonu M. and Kannan K., (2004). Indoor and Outdoor Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38(5):1313-1320.

Sinclair E., Mayack D.T., Roblee K., Yamashita N. and Kannan, K., 2006. Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50: 398-410.

Smithwick M., Mabury S.A., Solomon K., Sonne C., Martin J.W., Born E. W., Dietz R., Derocher A.E., Letcher R.J., Evans T.J., Gabrielsen G., Nagy J., Stirling I., Taylor M. and Muir D.C.G., 2005. Circumpolar study of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Science and Technology* 39: 5517-5523.

Stock N.L., Lau F.K., Ellis D.A., Martin J.W., Muir D.C.G. and Mabury S.A., 2004. Perfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38(4):991-996. Swedish EPA, 2004. Slutligt PM för screening av perfluorerade ämnen.

Taniyasu S., Kannan K., Horii Y. and Yamashita N., 2002. The first environmental survey of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related compounds in Japan. *Organohalogen Compounds*, 59:311-314.

Tomy G.T., Budakowski W., Halldorson T., Helm P.A., Stern G. A.; Freisen K.; Pepper K., Tittlemier S. A. and Fisk A. T., 2004a. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web. *Environ.Sci Technol.*, 38, 6475-6481

Tomy G. T., Tittlemier S. A., Palace V. P., Budakowski W. R., Braekevelt E., Brinkworth, L. and Friesen K., 2004b. Biotransformation of *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamide by rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver microsomes. *Environ. Sci. Technol.* , 38, 758-762

US-EPA, 2002. Perfluorooctyl Sulfonates-Proposed Significant New Use Rule. 40 CFR 721, U.S. Federal Register: Vol 67 (No 47), March 11, 2002.

US-EPA, 2006. PFAS-Proposed Significant New Use Rule, 40CFR721. U.S. Federal Register: Vol 71 (No 47), March 10, 2006.

WWF, 2005. Generation X, results of WWF's European family biomonitoring survey.

Yamashita N., Kurunthachalam K., Taniyasu S., Horii Y., Petrick G., and Gamo, T., 2005. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 51: 658-668
