

Analisi dei PFAS volatili nell'aria mediante OTM-50 con GC-MS/MS

ALS ha recentemente introdotto l'analisi dei PFAS volatili nell'aria secondo il più recente metodo standard dell'EPA statunitense per i PFAS atmosferici, pubblicato per la prima volta nel gennaio 2024 e denominato Other Test Method 50 (OTM-50). L'OTM-50 utilizza il campionamento con contenitori e l'analisi GC-MS ed è stato progettato per monitorare le emissioni dei camini di impianti quali gli inceneritori di rifiuti per rilevare la presenza di intermedi di degradazione dei PFAS volatili che non sono suscettibili di essere analizzati con altri metodi disponibili. Questo tipo di test ha lo scopo di garantire che i PFAS siano completamente eliminati (mineralizzati) prima che le emissioni dei camini entrino nell'atmosfera. Mentre la distruzione dei contaminanti PFAS precursori è fattibile a temperature più basse, la completa distruzione degli intermedi, che sono anch'essi per lo più composti organo-fluorurati, richiede una temperatura molto più elevata. Se non si ottiene la completa mineralizzazione, l'incenerimento o altre tecnologie di distruzione possono semplicemente trasformare e riciclare i PFAS nell'ambiente attraverso l'atmosfera in altre forme.

Il test delle emissioni con il metodo OTM-50 aiuta a garantire che i processi di distruzione siano ottimizzati per l'eliminazione completa dei PFAS, al fine di interrompere il ciclo di trasferimento dei PFAS nell'atmosfera e ridurre il carico globale di PFAS e organo-fluorurati sugli ambienti acquatici e terrestri.



Presenza e fonti dei PFAS nell'atmosfera

Le illustrazioni grafiche del ciclo dei PFAS nell'ambiente identificano solitamente l'atmosfera come un compartimento chiave del ciclo. Tra le potenziali fonti, molta attenzione è stata dedicata agli impianti di produzione di sostanze fluorochimiche, anche se collettivamente gli impianti di produzione che utilizzano PFAS, le discariche, gli impianti di trattamento delle acque reflue, l'incenerimento dei rifiuti e dei fanghi di depurazione, l'uso di schiume antincendio e un'ampia gamma di prodotti per la casa e la cura personale trattati con PFAS rappresentano le fonti più significative di PFAS nell'atmosfera globale.



Figura 1 (sopra) Immagine illustrativa e Figura 2 fonti comuni di PFAS nell'atmosfera

È urgente comprendere meglio il ciclo di trasporto e deposito atmosferico dei PFAS e i mezzi per interromperlo. Migliorare i test sui PFAS nell'aria e nelle emissioni è un primo passo! Fino a poco tempo fa, non erano disponibili metodi di analisi affidabili per i PFAS volatili nell'aria e, di conseguenza, i PFAS nell'atmosfera sono stati studiati molto meno rispetto a quelli presenti nel suolo, nell'acqua, nel biota e negli esseri umani.

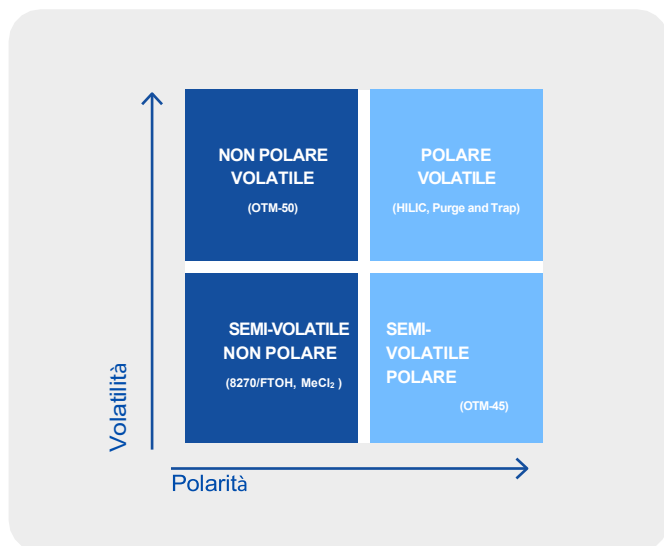


Figura 3: Raggruppamenti atmosferici dei PFAS in base alle proprietà e alla tecnica analitica

Raggruppamenti dei PFAS atmosferici

Gli studi atmosferici condotti negli ultimi anni hanno identificato diversi nuovi contaminanti PFAS, insieme a molti dei PFAS tradizionali che non considereremmo volatili, ma che raggiungono l'atmosfera agganciandosi al particolato e ad altri aerosol. L'EPA statunitense ha suddiviso i PFAS atmosferici in quattro grandi gruppi in base alla polarità e alla volatilità, come mostrato nella Figura 3. A causa delle loro proprietà dissimili, per ciascuno di questi gruppi sono necessarie tecnologie di analisi diverse.

Il gruppo dei PFAS polari semi-volatili comprende molti PFAS attualmente coperti dai metodi di analisi LC-MS/MS PFAS, come l'EPA 1633 statunitense. Le sostanze presenti nell'aria possono essere campionate utilizzando OTM-45.

Sebbene siano stati identificati pochi composti polari volatili rilevanti, questi richiederebbero test mediante gascromatografia utilizzando colonne polari.

I semi-volatili non polari includono alcoli fluorotelomerici, acido trifluoroacetico (TFA), ultrashort-Chain PFAS, sulfonammidi, etanoli sulfonammidici, acrilati e metacrilati, olefine fluorotelomeriche, acidi carbossilici insaturi, FOSAA (acidi sulfonamidoacetici), mono- e diPAP (mono- e diesteri fosforici fluorotelomerici) e ioduri, tra gli altri. Attualmente non esiste un metodo standard per l'analisi di queste sostanze nell'aria.

La misurazione delle sostanze volatili non polari è coperta dall'OTM-50. Questi composti sono costituiti in gran parte da refrigeranti e alcani e alcheni fluorurati. I refrigeranti possono essere rilasciati durante la loro produzione, durante l'uso e lo smaltimento di sistemi di refrigerazione, condizionamento dell'aria e pompe di calore, nonché da alcuni prodotti di consumo spray aerosol. Gli alcani e gli alcheni fluorurati possono essere prodotti di combustione incompleta (PIC) e sono tipicamente generati attraverso la perdita di un gruppo carbossilato o solfonato a causa del riscaldamento o di altre reazioni chimiche energetiche. L'EPA statunitense ha studiato approfonditamente questi processi durante le prove di incenerimento utilizzate nello sviluppo del metodo EPA OTM-50.

Rischi ambientali/sanitari e status normativo

C'è ancora molto da imparare sui rischi ambientali e sanitari dei PFAS presenti nell'aria e i limiti normativi sono in gran parte assenti, in parte a causa della storica mancanza di metodi di analisi sviluppati. L'esposizione umana avviene principalmente attraverso l'inalazione, sia di PFAS volatili gassosi che di PFAS a catena più lunga assorbiti dal particolato respirabile (PM10 e PM2,5). Per composti come gli alcoli fluorotelomerici (comunemente presenti nell'aria interna) e per il TFA, i PFAS a catena ultracorta e corta (comunemente presenti nell'aria esterna), le preoccupazioni sono più legate all'esposizione dovuta ai livelli elevati riscontrati in questi ambienti. Le preoccupazioni relative ai refrigeranti di vecchia generazione e agli alcani e alcheni fluorurati riguardano il potenziale di riscaldamento globale, poiché molti di essi sono potenti gas serra. Le preoccupazioni relative ai refrigeranti idrofluoroolefinici di nuova generazione riguardano la formazione di TFA. I rischi ecologici e per la salute umana sono poco conosciuti per la maggior parte di queste sostanze.

Nonostante la pubblicazione da parte dell'EPA di due metodi per il monitoraggio delle emissioni dai camini (OTM-50 e OTM-45), non esistono requisiti federali statunitensi per il loro utilizzo. A livello internazionale, attualmente non esistono standard di qualità dell'aria ambiente esterna o limiti numerici applicabili per i PFAS (ad esempio, OMS, UE, USA, Canada, Australia). Al momento non esistono nemmeno limiti di esposizione professionale OSHA o NIOSH, sebbene l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH) abbia pubblicato valori limite di soglia (TLV) di igiene industriale per alcuni derivati PFAS specifici. Come primo passo, diverse giurisdizioni a livello globale stanno sviluppando linee guida per lo screening e la gestione.

Dettagli sul campionamento OTM-50

Il prelievo dei campioni per l'OTM-50 è relativamente semplice rispetto al metodo complementare OTM-45 dell'EPA. Un contenitore sottovuoto da 1,4 litri viene collegato alla porta di campionamento di un camino tramite un tubo sonda riscaldato dotato di un filtro antiparticolato. Dopo aver spurgato l'apparecchiatura, viene prelevato un campione con un tempo di campionamento che varia da pochi minuti a un'ora, fino a raggiungere una pressione finale nel contenitore compresa tra 5 e 8 pollici di mercurio. Si raccomanda di prelevare campioni di fondo e duplicati e, in caso di elevata umidità o gas acidi, potrebbe essere necessario un impinger intermedio. I contenitori e i raccordi sono forniti da ALS (puliti, collaudati e pronti all'uso), utilizzando refrigeratori dedicati per il trasporto al fine di eliminare la contaminazione incrociata da altri campioni.

Prova di laboratorio e metodo di analisi GC-MS/MS

In laboratorio tutti i contenitori e i raccordi vengono puliti e ispezionati con metodi che superano quelli specificati dalla norma OTM-50. Sebbene i certificati di analisi includano sempre i risultati dei test effettuati sul contenitore di prova del lotto associato alla campagna di campionamento, tutti i contenitori vengono controllati singolarmente dopo la pulizia e i risultati dei controlli specifici per ciascun contenitore sono disponibili su richiesta per la rendicontazione.

L'attrezzatura di laboratorio per questo test comprende la pressurizzazione dei contenitori e un sistema per spostare automaticamente i contenitori uno alla volta verso l'interfaccia di introduzione del campione. Il volume di campione richiesto viene quindi trasferito in una trappola assorbente dove viene concentrato. Successivamente, la trappola viene riscaldata per rilasciare i composti intrappolati sulla colonna cromatografica. Mentre l'OTM-50 specifica come requisito minimo per la strumentazione un'apparecchiatura GC-MS a quadrupolo singolo standard, ALS utilizza un sistema GC-MS/MS a triplo quadrupolo con transizioni in modalità a reazioni multiple (MRM) per una migliore eliminazione delle interferenze e una maggiore sensibilità. L'uso del GC-MS/MS fornisce limiti di rilevabilità sufficientemente bassi da supportare l'uso di questo metodo per il monitoraggio dell'aria ambiente o interna per l'elenco dei composti OTM-50.

Si prega di fare riferimento alla Tabella 1 per una sintesi dei dettagli chiave del metodo e alla Tabella 2 per un elenco completo dei parametri, dei nomi abbreviati, dei numeri CAS, dei limiti di segnalazione (LOR) e delle formule chimiche. I risultati dei test sono normalmente forniti con unità di misura sia in parti per miliardo in volume (ppbv) che in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 4. Campionatore da campo che assembla la sonda di campionamento e il filtro di ingresso per il campionamento con contenitore OTM-50



Figura 5. Strumentazione GC-MS/MS automatizzata per OTM-50



Tabella 1. Metodo di prova e dettagli di campionamento

Codici di test ALS	E695 (unità ppbv) EC695 (unità $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Metodo analitico	GC-MS/MS
Contenitori dei campioni Metodo di riferimento	Contenitori Silonite da 1,4 L US EPA OTM-50
Tempo di mantenimento	30 giorni

CONTATTI

ALS in Italia
Info.zpp@alsglobal.com
+39 04343 638 200
www.alsglobal.it | aslglobal.com

Riferimenti

De Silva, A.O. et al. (2021). Vie di esposizione ai PFAS per gli esseri umani e la fauna selvatica: una sintesi delle conoscenze attuali e delle principali lacune nella comprensione. *Tossicologia e chimica ambientale* 40, 3, 631–657. <https://doi.org/10.1002/etc.4935>

Sangkham, S. et al. (2025). Sostanze perfluoroalchiliche e polifluoroalchiliche (PFAS) specifiche legate al PM2,5 ambientale: un problema di rischio per la salute umana che merita attenzione? *Environ. Sci. Technol.* 59, 14780–14783. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5c07694>

Shields, E.P. (2023). Distruzione termica su scala pilota di sostanze per- e polifluoroalchiliche in una schiuma acquosa filmogena tradizionale. *ACS EST Engg.*, 3, 1308–1317. <https://doi.org/10.1021/acsestengg.3c00098>

EPA degli Stati Uniti (2024). Webinar sugli strumenti e le risorse dell'EPA: Metodi di misurazione delle emissioni atmosferiche di PFAS dell'EPA. Stephen R. Jackson, Centro per la misurazione e la modellizzazione ambientale, Ufficio di ricerca e sviluppo, 16 ottobre 2024.

EPA degli Stati Uniti (2025). Altro metodo di prova 50 (OTM-50) Campionamento e analisi dei composti fluorurati volatili da fonti fisse utilizzando contenitori in acciaio inossidabile passivato, revisione 0, 14 gennaio 2025, Gruppo Tecnologie di Misurazione, Ufficio Pianificazione e Standard Qualità dell'Aria.

Wallace, M.A.G. et al. (2024). Una rassegna dei metodi di campionamento e analisi per rilevare le sostanze per- e polifluoroalchiliche nell'aria interna ed esterna. *Chemosphere* 358, 142129. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142129>

Wang, J. et al. (2022). Revisione critica della decomposizione termica delle sostanze per- e polifluoroalchiliche: meccanismi e implicazioni per i processi di trattamento termico. *Environ. Sci. Technol.* 56, 5355–5370. <https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02251>

Tabella 2. Elenco dei parametri ALS per OTM-50

Nome parametro	Nome abbreviato	ALS LOR <small>(ppbv)</small>	CAS #	Formula chimica
Clorodifluorometano	R-22	0,002	75-45-6	CHClF ₂
Clorotrifluorometano	R-13	0,002	75-72-9	CF ₃ Cl
Decafluorobutano	DFB	0,002	355-25-9	C ₄ F ₁₀
Difluorometano	R-32	0,002	75-10-5	CH ₂ F ₂
Dodecafluoropentano		0,002	678-26-2	C ₅ F ₁₂
Fluorometano	R-41	0,002	593-53-3	CH ₃ F
1H-Eptfluoropropano	R-227ea	0,002	2252-84-8	C ₃ HF ₇
Eterio di eptfluoropropile-1,2,2,2-tetrafluoroetile	E1	0,002	3330-15-2	C ₅ HF ₁₁ O
Esadecafluoroeptano		0,002	335-57-9	C ₇ F ₁₆
Esafluoroetano	R-116	0,002	76-16-4	C ₂ F ₆
Esafluoropropene	HFP	0,002	116-15-4	C ₃ F ₆
Esafluoropropilene ossido	HFPO	0,010	428-59-1	C ₃ F ₆ O
1H-Nonfluorobutano		0,002	375-17-7	C ₄ HF ₉
Ottadecafluoroottano		0,002	307-34-6	C ₈ F ₁₈
Octafluorociclobutano	R-C318	0,002	115-25-3	C ₄ F ₈
Octafluorociclopentene	FC-C1418	0,002	559-40-0	C ₅ F ₈
Octafluoropropano	R-218	0,002	76-19-7	C ₃ F ₈
Pentafluoroetano	R-125	0,002	354-33-6	C ₂ HF ₅
2H-Perfluoro-5-metil-3-6, dioxanonano	E2	0,002	3330-14-1	C ₈ HF ₁₇ O ₂
1H-Perfluoroeptano		0,002	375-83-7	C ₇ HF ₁₅
1H-Perfluoroesano		0,002	355-37-3	C ₆ HF ₁₃
1H-Perfluoroottano		0,002	335-65-9	C ₈ HF ₁₇
1H-Perfluoropentano		0,002	375-61-1	C ₅ HF ₁₁
Tetradecafluoroesano		0,002	355-42-0	C ₆ F ₁₄
1,1,1,2-tetrafluoroetano	R-134a	0,002	811-97-2	C ₂ H ₂ F ₄
Tetrafluoroetene	TFE	0,002	116-14-3	C ₂ F ₄
Tetrafluorometano	R-14	0,002	75-73-0	CF ₄
Triclorofluorometano	R-11	0,002	75-69-4	CCl ₃ F
1,1,1-trifluoroetano	R-143a	0,002	420-46-2	C ₂ H ₃ F ₃
Trifluorometano	R-23	0,002	75-46-7	CHF ₃