



CONF SERVIZI
CISPEL Lombardia

OCF

ORDINE INTERPROVINCIALE
DEI CHIMICI E DEI FISICI
DELLA LOMBARDIA

padania  acque s.p.a

PFAS nelle acque: metodi analitici e tecnologie di rimozione

Dott. Chim. Matteo Carlo Dal Conte

LAB Italia
19 giugno 2024

Cosa sono i PFAS?

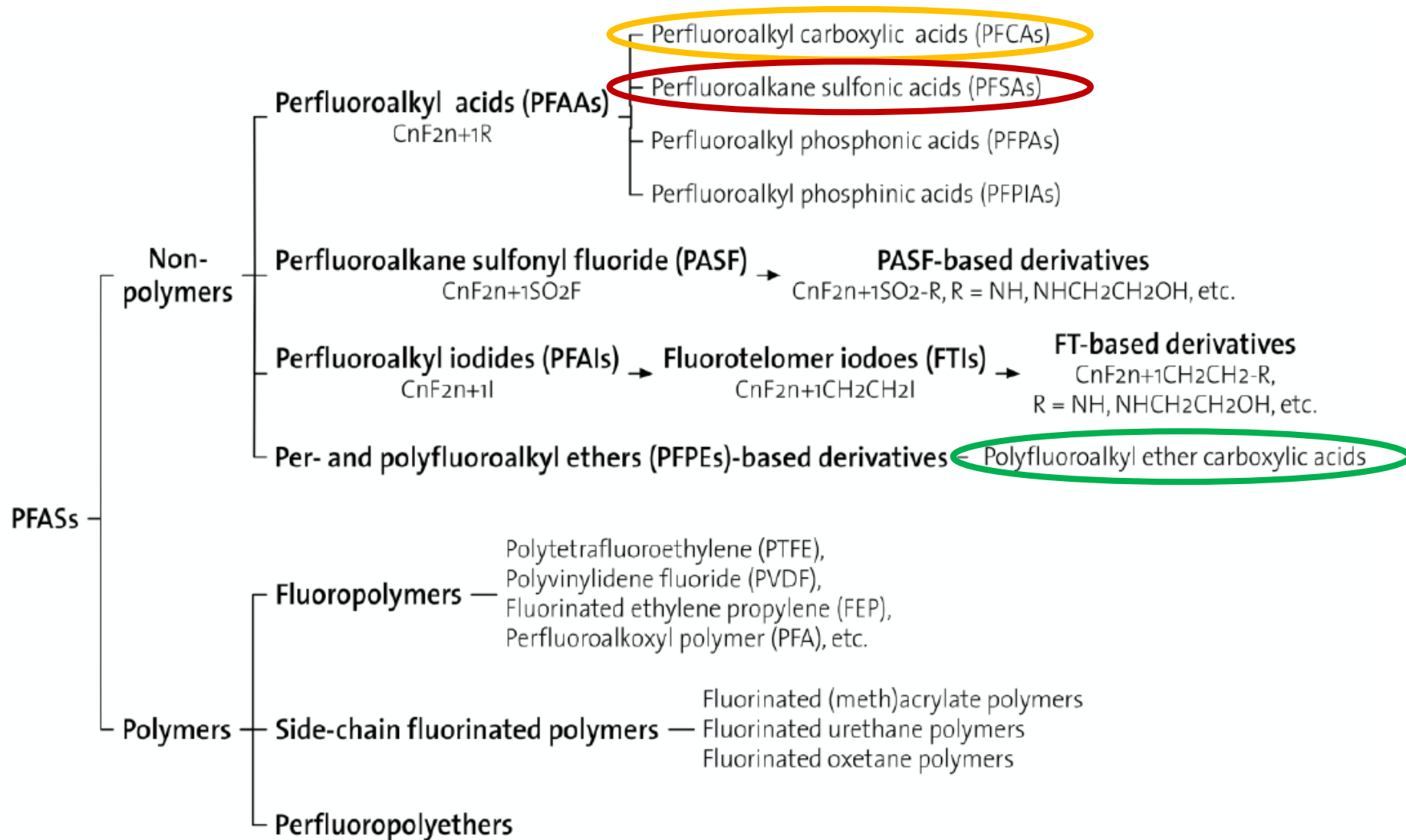
PFAS = Per- and Poli Fluoro Alkyl Substances
(Sostanze Per- e Polifluoroalchiliche)

Famiglia di composti chimici costituiti da catene di atomi di carbonio a lunghezza variabile, lineari o ramificate, legate ad atomi di fluoro e, in alcuni casi, ad altri gruppi funzionali.

Secondo l'OCSE, sono noti almeno 4730 PFAS distinti con almeno tre atomi di carbonio perfluorurati. Un database sulla tossicità dell'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente degli Stati Uniti (EPA), DSSTox, elenca 14735 PFAS, PubChem addirittura circa 6 milioni.



General classification of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)



I PFAS nel D.Lgs.18/2023

PFAS Totale	0,50	µg/l	<p>Per «PFAS — totale» si intende la totalità delle sostanze per- e polifluoroalchiliche. Tale valore di parametro si applica esclusivamente dopo l'elaborazione di orientamenti tecnici per il monitoraggio di tale parametro in conformità dell'articolo 12, comma 9. Le regioni e province autonome possono quindi decidere di utilizzare uno o entrambi i parametri «PFAS — totale» o «Somma di PFAS».</p> <p>L'Autorità sanitaria locale preposta al controllo della qualità delle acque destinate al consumo umano, sentita l'autorità sanitaria regionale e l'ISS, può adottare valori più restrittivi in specifiche circostanze territoriali, tenuto conto in particolare dell'esposizione pregressa alle sostanze per- e polifluoroalchiliche della popolazione interessata.</p>
Somma di PFAS	0,10	µg/l	<p>Per «somma di PFAS» si intende la somma di tutte le sostanze per- e polifluoroalchiliche ritenute preoccupanti per quanto riguarda le acque destinate al consumo umano di cui all'allegato III, Parte B, punto 3. Si tratta di un sottoinsieme di sostanze «PFAS — totale» contenenti un Gruppo perfluoroalchilico con tre o più atomi di carbonio (vale a dire $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) o un Gruppo perfluoroalchilitero con due o più atomi di carbonio (vale a dire $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n e $m \geq 1$).</p> <p>L'Autorità sanitaria locale preposta al controllo della qualità delle acque destinate al consumo umano, sentita l'autorità sanitaria regionale e l'ISS può adottare valori più restrittivi in specifiche circostanze territoriali, tenuto conto in particolare dell'esposizione pregressa alle sostanze per- e polifluoroalchiliche della popolazione interessata.</p>



I PFAS nel D.Lgs.18/2023

3. Somma di PFAS

Le seguenti sostanze sono analizzate sulla base delle summenzionate linee guida tecniche che la Commissione prevede di stabilire entro il 12 gennaio 2024:

- acido perfluorobutanoico (PFBA)
- acido perfluoropentanoico (PFPeA)
- acido perfluoroesanoico (PFHxA)
- acido perfluoroeptanoico (PFHpA)
- acido perfluorooctanoico (PFOA)
- acido perfluorononanoico (PFNA)
- acido perfluorodecanoico (PFDA)
- acido perfluorundecanoico (PFUnDA)
- acido perfluorododecanoico (PFDoDA)
- acido perfluorotridecanoico (PFTrDA)

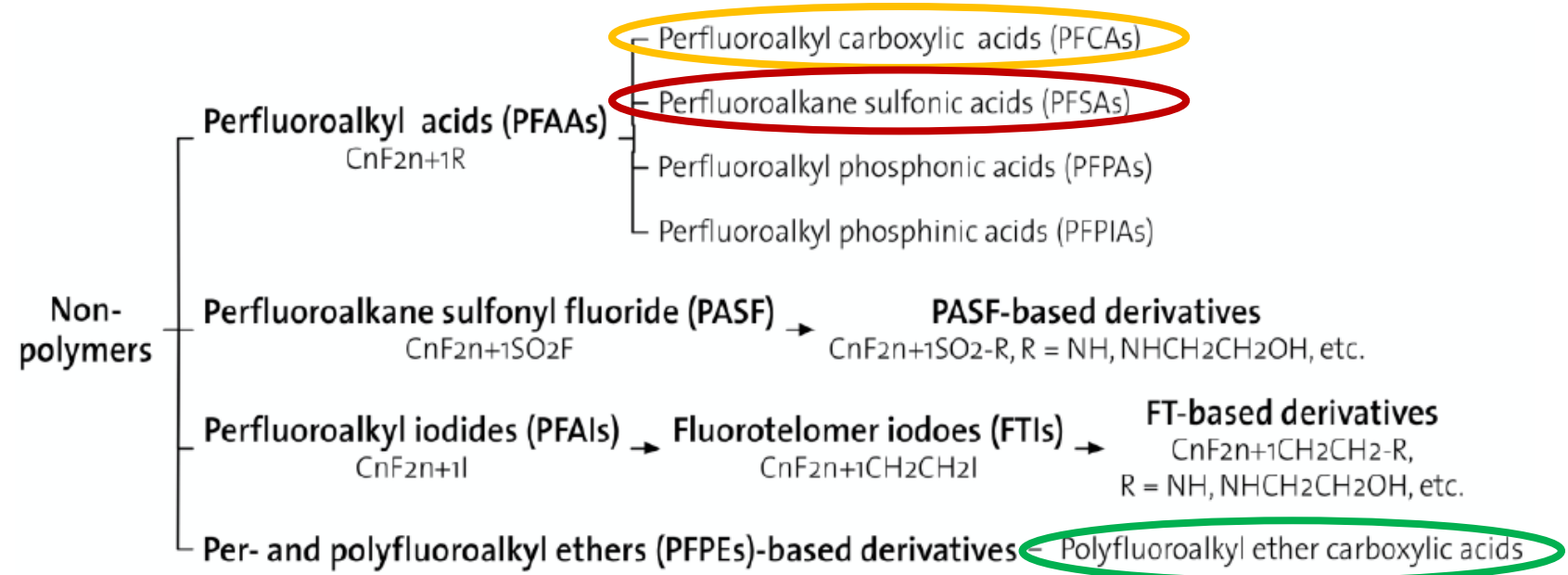
- acido perfluorobutanosolfonico (PFBS)
- acido perfluoropentansolfonico (PFPeS)
- acido perfluoroesansolfonico (PFHxS)
- acido perfluoroeptansolfonico (PFHpS)
- acido perfluorooctansolfonico (PFOS)
- acido perfluorononansolfonico (PFNS)
- acido perfluorodecansolfonico (PFDS)
- acido perfluoroundecansolfonico (PFUnDS)
- acido perfluorododecansolfonico (PFDoDS)
- acido perfluorotridecansolfonico (PFTrDS)

- acido 2,3,3,3-tetrafluoro-2-(eptafluoropropossi)propanoico (HFPO-DA o GenX)

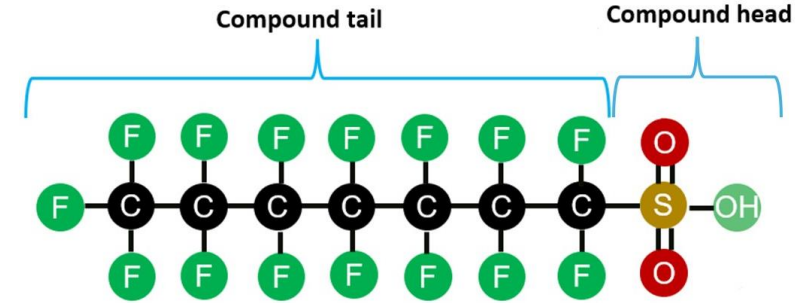
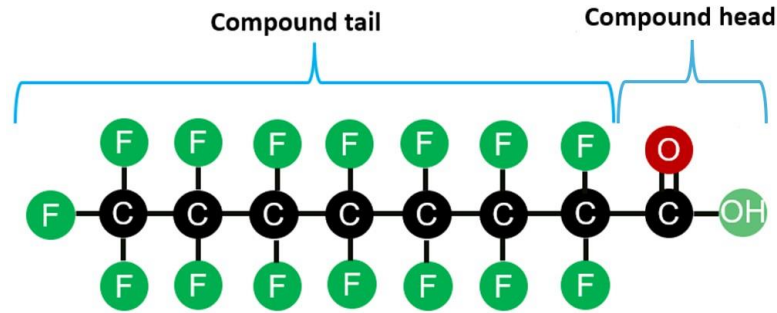
- acido dodecafluoro-3H-4,8-diossanonanoico (ADONA)

- fluorotelomero solfonato (6:2 FTS)

- acido difluoro{[2,2,4,5-tetrafluoro-5-(trifluorometossi)-1,3-diossolan-4-yl]ossi}acetico (C₆O₄)



Lunghezza delle catene e caratteristiche chimico-fisiche



La definizione delle catene dei composti Perfluoroalchilici non è univocamente stabilita!!

PFAS a catena corta

PFCA - Perfluoroalkyl Carboxylic Acids: n° di atomi di carbonio < 7

PFSA - Perfluoroalkyl Sulfonic Acids: n° di atomi di carbonio < 6

PFAS a catena lunga

PFCA - Perfluoroalkyl Carboxylic Acids: n° di atomi di carbonio ≥ 7

PFSA - Perfluoroalkyl Sulfonic Acids: n° di atomi di carbonio ≥ 6

Tutti i PFAS con caratteristiche surfattanti presentano una coda idrofobica e una testa idrofilica. I PFAS a catena lunga presentano maggiormente un carattere idrofobico (scarsa affinità con l'acqua), mentre i PFAS a catena corta mostrano un maggiore carattere idrofilico.

I PFAS a catena corta presentano di conseguenza una marcata solubilità in acqua; la solubilità aumenta con il diminuire del numero di atomi di carbonio che compongono la molecola.

Viceversa, all'aumentare del numero di atomi di carbonio della coda idrofobica nella molecola si assiste ad una minore solubilità in acqua e ad un aumento della tendenza di adsorbimento sulle superfici di contatto.



Analisi dei PFAS

RAPPORTI ISTISAN 19|7

ISS.CBA.051.REV00

COMPOSTI PERFLUOROALCHILICI:
METODO LC-HRMS (INIEZIONE DIRETTA)



Preparazione dei campioni:

- centrifugazione del campione per l'eliminazione di eventuali solidi sospesi;
- aggiunta del 50% di metanolo, necessaria per analizzare gli analiti con n° di atomi di C > 10, e lo 0,1% di Acido Acetico.

Per ottenere una risposta degli analiti più stabile nel tempo, vengono utilizzati PFAS marcati al ^{13}C come Standard Interni.



Analisi dei PFAS

Condizioni cromatografiche

- PFAS Delay Column: Hypersil GOLD (Thermo Scientific) 50 mm x 2,1 mm - 3 μm Particle Sz.
- Analytical Column: Hypersil GOLD (Thermo Scientific) 150 mm x 2,1 mm – 1,9 μm Particle Sz.
- Temperatura colonna: 45 °C
- Fase mobile A: H₂O
- Fase mobile B: MeOH
- Fase mobile C: 50% H₂O/50% MeOH + 125 mM Ammonio Acetato + 2,5% Acido Acetico
- Volume di iniezione: 75 μL
- Temperatura autocampionatore: 25 °C
- Strong Solvent Loop (Viper SST 1500 mm x 0,18 μm - post valvola di iniezione)
- Gradiente eluenti:

Time	Flow [ml/min]	%B	%C
0.000			
0.000	0.120	0.0	0.0
0.500	0.120	0.0	0.0
0.800	0.120	70.0	10.0
1.800	0.120	80.0	10.0
1.900	0.300	88.0	10.0
9.400	0.300	90.0	10.0
9.500	0.300	94.0	2.0
10.000	0.300	94.0	2.0
10.100	0.300	0.0	2.0
17.000	0.300	0.0	2.0
17.100	0.120	0.0	0.0
18.200	0.120	0.0	0.0



Analisi dei PFAS

Condizioni operative Sorgente H-ESI

Ion Source Properties	
Ion Source Type	H-ESI
Negative Ion (V)	1500
Gas Mode	Static
Sheath Gas (Arb)	35
Aux Gas (Arb)	10
Sweep Gas (Arb)	0
Ion Transfer Tube Temp (°C)	280
Vaporizer Temp (°C)	150

Condizioni operative acquisizione Full Scan

Full Scan Properties	
Orbitrap Resolution	60000
Scan Range (m/z)	110-800
RF Lens (%)	70
Data Type	Profile
Polarity	Negative



Analisi dei PFAS

Condizioni operative acquisizione Targeted MS² Scan

RAPPORTI ISTISAN 19|7

ISS.CBA.051.REV00

COMPOSTI PERFLUOROALCHILICI:
METODO LC-HRMS (INIEZIONE DIRETTA)

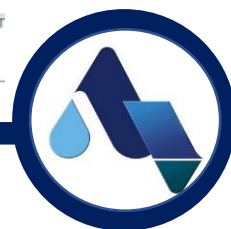
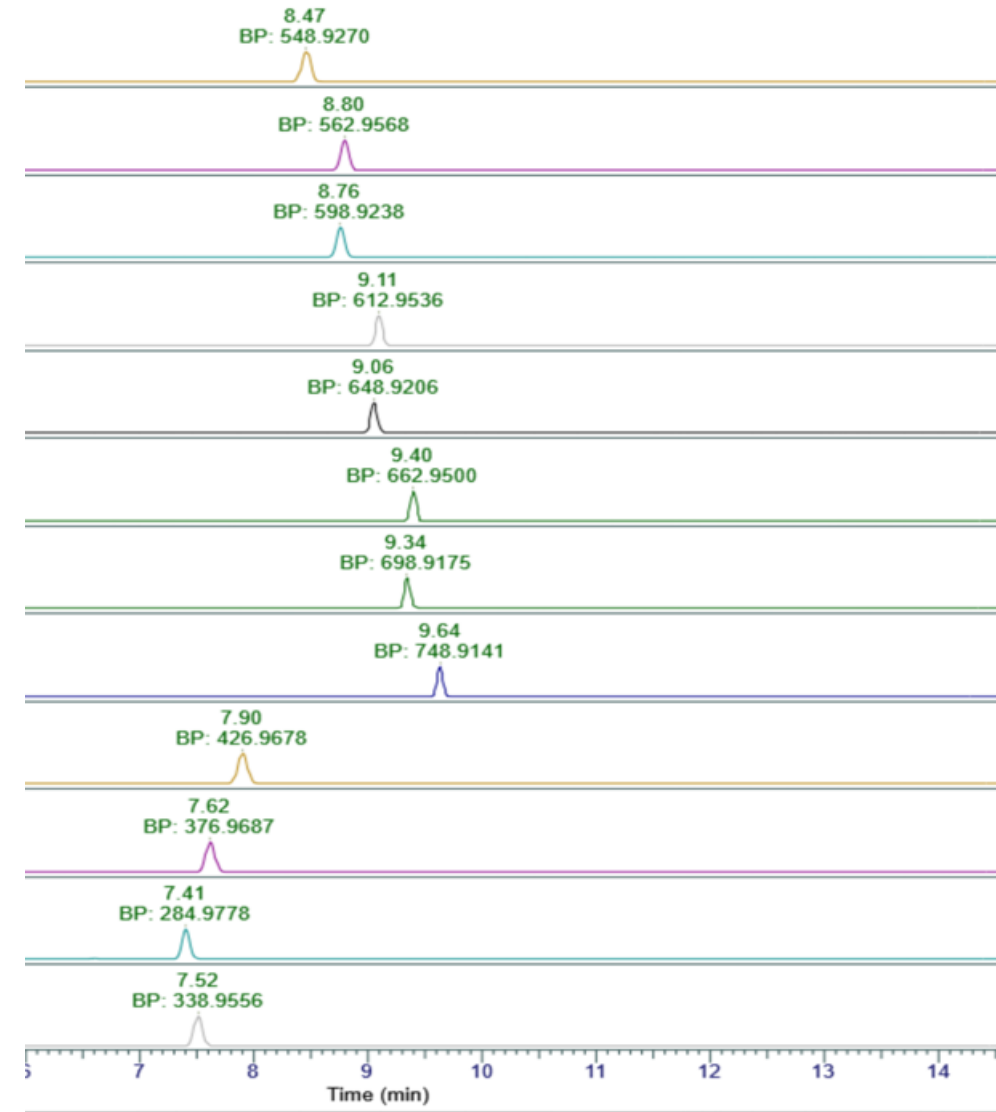
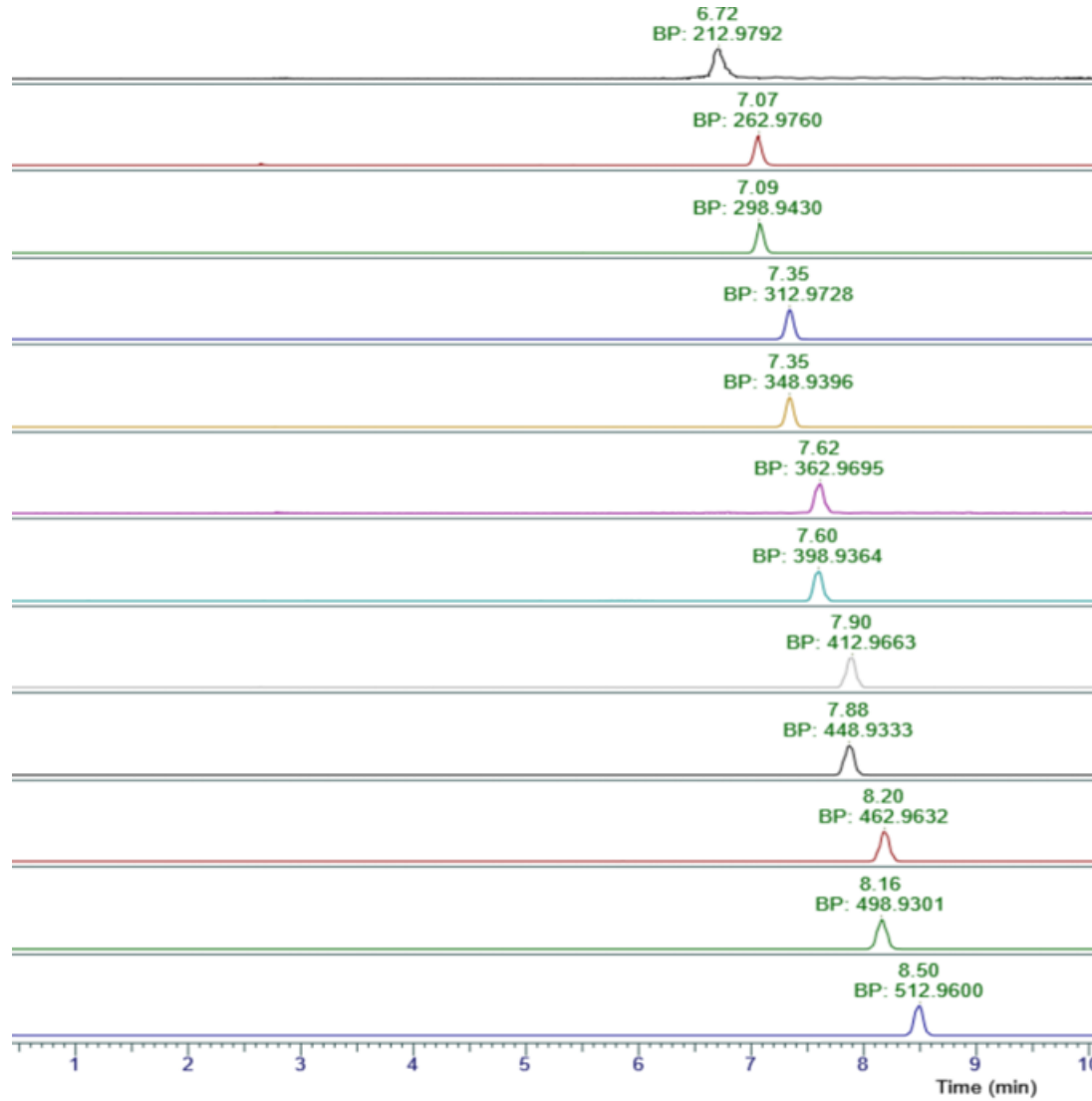
- presenza di almeno due ioni con rapporti massa carica (m/z) caratteristici, rispettivamente (preferibilmente) lo ione molecolare deprotonato e un suo frammento, entrambi con accuratezza di massa ≤ 5 ppm.

Targeted MS ² Scan Properties	
Multiplex Ions	<input type="checkbox"/>
Isolation Window (m/z)	2
Collision Energy Type	Normalized
Orbitrap Resolution	15000
Scan Range Mode	Auto
RF Lens (%)	70
Polarity	Negative

Mass List Table								
	Compound	Formula	Adduct	m/z	z	RT Time (min)	Window (min)	HCD Collision Energies (%)
1	PFBA	C4HF7O2	-H	212.9792	1	6.65	4	20
2	PFPeA	C5HF9O2	-H	262.976	1	7.06	2	20
3	PFHxA	C6HF11O2	-H	312.9728	1	7.33	2	20
4	PFHpA	C7HF13O2	-H	362.9696	1	7.6	2	20
5	PFOA	C8HF15O2	-H	412.9664	1	7.88	2	20
6	PFNA	C9HF17O2	-H	462.9632	1	8.17	2	20
7	PFDA	C10HF19O2	-H	512.96	1	8.47	2	20
8	PFUnDA	C11HF21O2	-H	562.9568	1	8.77	2	20
9	PFDoDA	C12HF23O2	-H	612.9537	1	9.07	2	20
10	PFTTrDA	C13HF25O2	-H	662.9505	1	9.4	2	20
11	PFBS	C4F9HO3S	-H	298.943	1	7.08	2	60
12	PFPeS	C5HF11O3S	-H	348.9398	1	7.33	2	60
13	PFHxS	C6HF13O3S	-H	398.9366	1	7.6	2	60
14	PFHpS	C7HF15O3S	-H	448.9334	1	7.86	2	60
15	PFOS	C8HF17O3S	-H	498.9302	1	8.15	2	60
16	PFNS	C9HF19O3S	-H	548.927	1	8.44	2	60
17	PFDS	C10HF21O3S	-H	598.9238	1	8.73	2	60
18	PFUnDS	C11HF23O3S	-H	648.9206	1	9.02	2	60
19	PFDoDS	C12HF25O3S	-H	698.9174	1	9.3	2	60
20	PFTTrDS	C13HF27O3S	-H	748.9142	1	9.6	2	60
21	ADONA	C7H2F12O4	-H	376.9689	1	7.61	2	20
22	GenX	C6HF11O3	-H	328.9677	1	7.34	2	20
23	6:2 FTS	C8H5F13O3S	-H	426.9679	1	7.89	2	40
24	C6O4	C6HF9O6	-H	338.9557	1	7.5	2	20



Analisi dei PFAS



Prestazioni del metodo

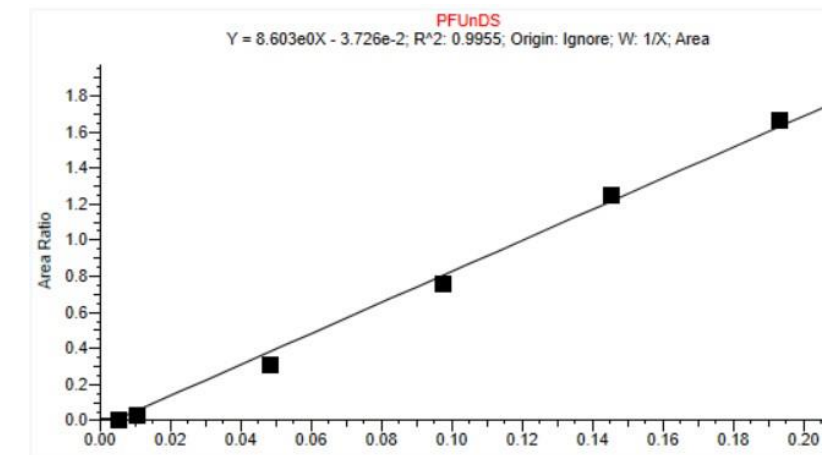
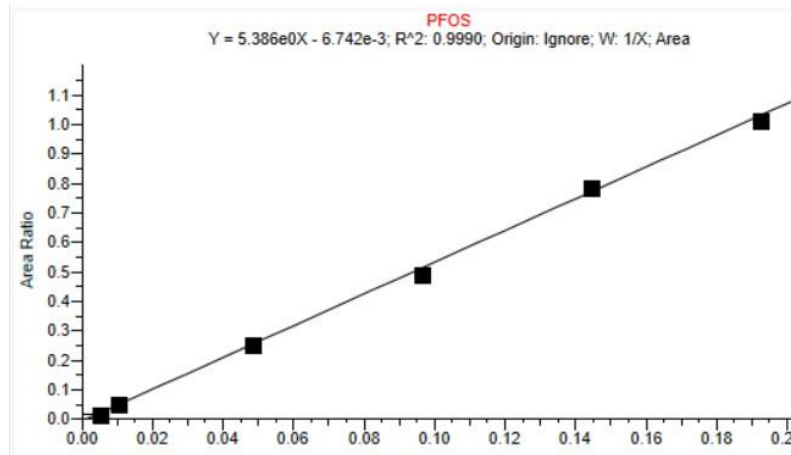
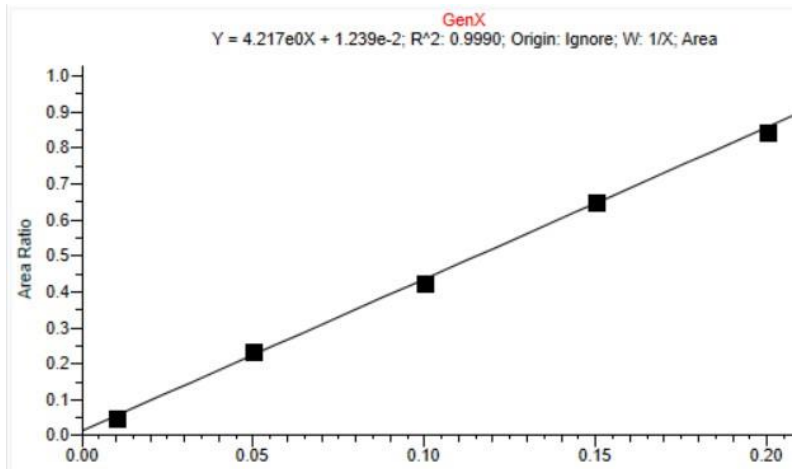
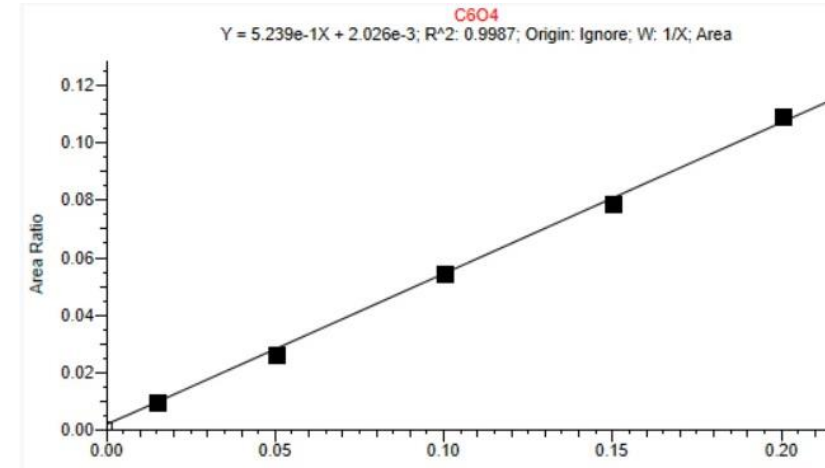
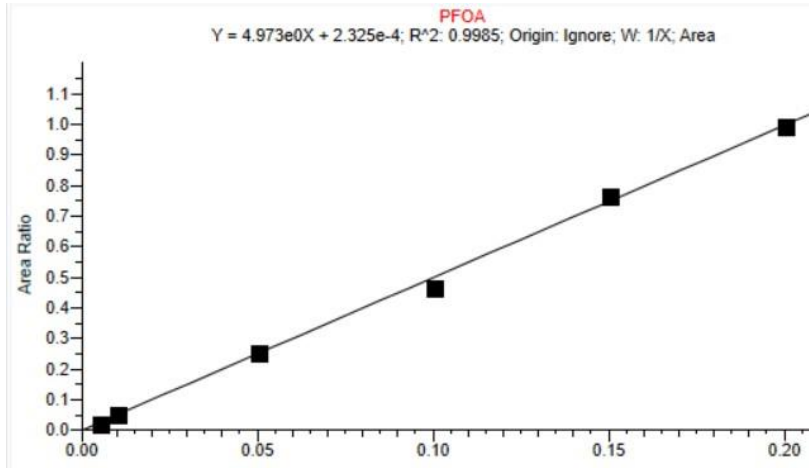
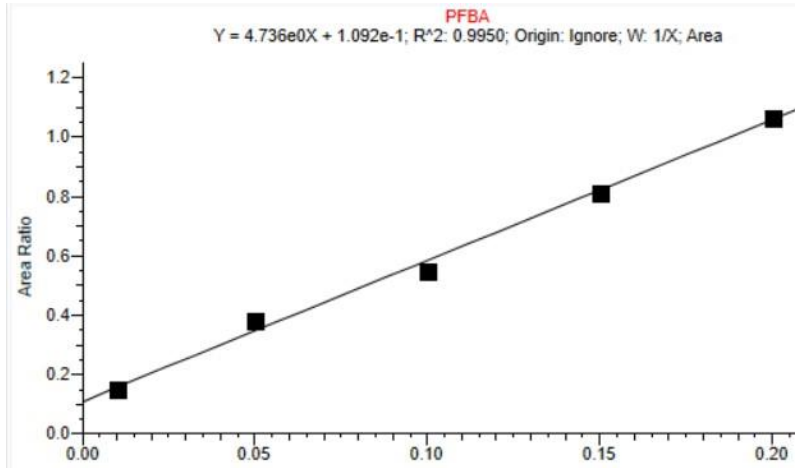
Tabella 1 - Caratteristica di prestazione minima «Incertezza di misura»

Parametri	Incertezza di misura (cfr. nota 1) % del valore di parametro
Nitriti	20
Ossidabilità	50
Antiparassitari	30
PFAS	50

Incertezza estesa del risultato, tenendo conto di tutti i contributi, inferiore al 40% per ogni analita.

	RSD%		REC %		LOQ
	15 ng/L	100 ng/L	15 ng/L	100 ng/L	
PFBA	6,7	3,8	97,4	101,5	10 ng/L
PFPeA	9,6	2,6	97,8	93,6	10 ng/L
PFHxA	6,4	2,1	111,7	93,6	5 ng/L
PFHpA	3,8	2,4	121,5	105,8	5 ng/L
PFOA	5,4	2	101,3	97	5 ng/L
PFNA	5,4	2,8	103,9	95	5 ng/L
PFDA	5,4	2,9	96,5	99,1	5 ng/L
PFUnDA	5,3	4,6	109,8	94,5	5 ng/L
PFDODA	6,1	7,7	112,8	98,9	10 ng/L
PFTTrDA	9,7	7,6	121,5	93,5	10 ng/L
PFBS	5	2,9	117	104,4	5 ng/L
PFPeS	5,2	1,7	97,4	91,5	5 ng/L
PFHxS	4,7	2,4	103,4	100,1	5 ng/L
PFHpS	4,6	2,4	99,3	96,8	5 ng/L
PFOS	4,4	3,5	96,4	89,1	5 ng/L
PFNS	5,3	4,5	96,8	92,7	5 ng/L
PFDS	5,2	4,8	114,3	105,5	5 ng/L
PFUnDS	6	6	117,6	98,6	5 ng/L
PFDODS	7,2	4,3	115,8	99,4	10 ng/L
PFTTrDS	7,9	5,1	87,5	91	10 ng/L
6:2 FTS	4,9	3,6	95,4	88,1	5 ng/L
ADONA	5,2	2,8	102,6	94,5	5 ng/L
GenX	7,5	4,1	90,2	94,7	10 ng/L
C ₆ O ₄	12,6	10,1	80,1	84,7	15 ng/L
min	3,8	1,7	87,5	88,1	5 ng/L
max	12,6	10,1	121,5	105,8	15 ng/L



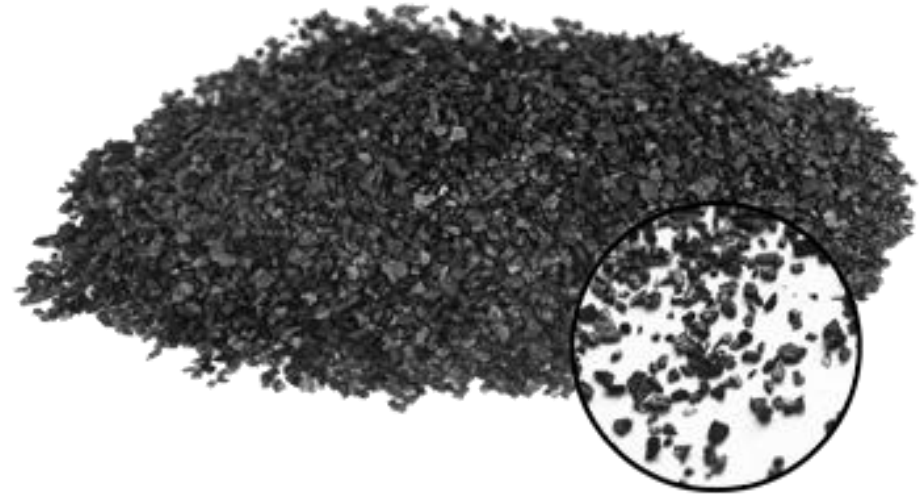


Possibili metodiche di rimozione dei PFAS



Carbone Attivo

Il carbone attivo è un materiale contenente principalmente carbonio amorfo di origine vegetale o minerale e avente una struttura altamente porosa ed elevata area specifica (cioè elevata area superficiale per unità di massa).



Per quanto riguarda la forma e la struttura del carbone attivo abbiamo le seguenti tipologie:

- GAC (Granular Activated Carbon). Carbone attivo in granuli con dimensione comprese tra 0,5 e 3mm. A particelle più grandi corrisponde una superficie specifica per unità di massa minore e pori con dimensioni più grandi.
- PAC (Powder Activated Carbon). Carbone attivo in polvere con dimensioni da 10 a 50 micron. A particelle più piccole corrisponde una superficie specifica per unità di massa maggiore e pori con dimensioni più piccole.



Carbone Attivo per la rimozione dei PFAS

I GAC sono la tecnica maggiormente utilizzata per la rimozione dei PFAS nel trattamento delle acque.

Tipologie di GAC differenti (ottenuti da diversi materiali di partenza o attivati con procedure diverse) possono esibire una efficienza di rimozione eterogenea in base al tipo di PFAS da rimuovere.

I PFAS a catena lunga generalmente sono più facilmente rimossi dai GAC.

I PFAS a catena corta vengono rimossi dai GAC, ma presentano maggiori difficoltà di gestione del processo di rimozione, con tempistiche di saturazione dei filtri di solito molto rapide.

La tipologia di carbone attivo da utilizzare e le tempistiche di sostituzione dei filtri GAC vanno valutate sperimentalmente in base al tipo di PFAS presenti nell'acqua da trattare.





GRAZIE!



CONFSERVIZI
CISPEL Lombardia



**ORDINE INTERPROVINCIALE
DEI CHIMICI E DEI FISICI
DELLA LOMBARDIA**