

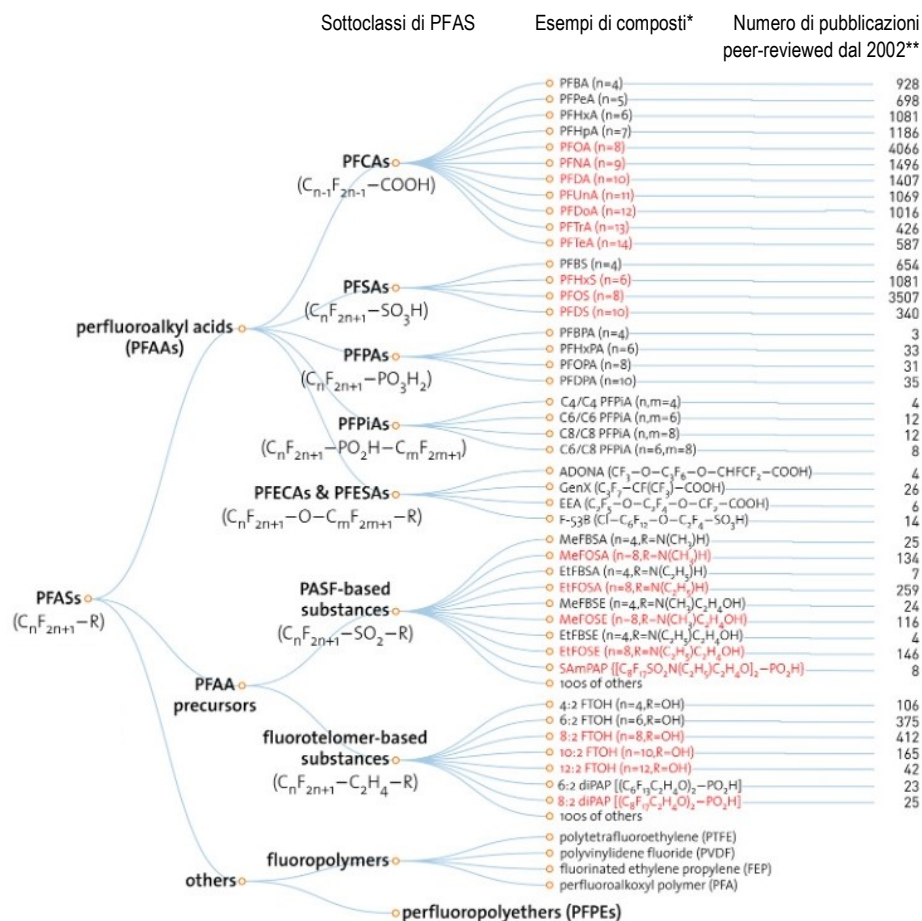
TOTAL OXIDIZABLE PRECURSOR ASSAY

Analisi un-targeted di composti precursori di alcuni PFAS

I composti per- e polifluoroalchilici (PFAS) sono una famiglia di sostanze chimiche largamente utilizzate in vari settori industriali, tra cui quello conciario, per le loro caratteristiche uniche di resistenza all'acqua, al grasso e alla temperatura. Questi composti, noti per la loro estrema persistenza nell'ambiente e nel corpo umano, sono diventati oggetto di crescente attenzione a causa dei potenziali rischi per la salute e l'ambiente.

Sono in commercio più di 4500 PFAS e alcuni di essi rientrano nell'ambito della regolamentazione normativa sia europea che internazionale. Ad esempio, i sali dell'acido perfluorottanoico (PFOA) e l'acido perfluorottansolfonico (PFOS) sono considerati persistenti, tossici e bioaccumulabili (ECHA, 2011; UE, 2010); quindi, la produzione e applicazione di PFOS e PFOA sono stati vietate in diversi paesi europei.

Dal punto di vista strutturale i PFAS rispecchiano la stessa vastità degli idrocarburi tradizionali, dai quali in molti casi sono ottenuti per fluorurazione e dei quali ereditano la versatilità di reattività ai fini di sintesi di nuove molecole. La figura seguente riporta una chiara classificazione delle diverse classi di composti organici fluorurati.

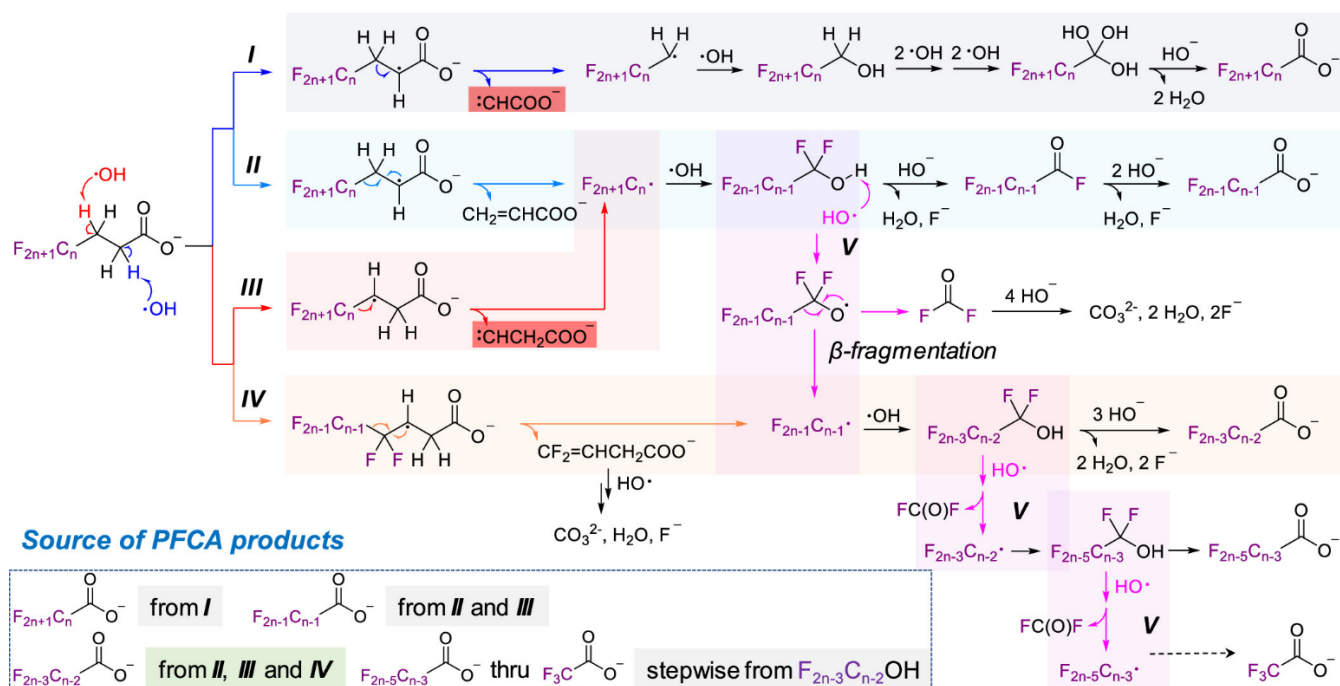


* I PFAS in rosso sono quelli soggetti a restrizioni in base a quadri normativi o volontari nazionali/regionali/globali, con o senza esenzioni specifiche (per dettagli, vedere OCSE (2015), Approcci di riduzione del rischio per PFAS. <http://oe.cd/IAN>).

** Il numero di articoli (relativi a tutti gli aspetti della ricerca) è stato recuperato da SciFinder® il 1° novembre 2016

Lo schema non può essere esaustivo di tutte le possibili articolazioni strutturali delle sostanze fluorurate. Infatti, oltre ai PFAS conosciuti ed utilizzati intenzionalmente, ci sono migliaia di precursori fluorochimici che risultano utilizzati in prodotti di consumo e industriali.

Per molte di queste sostanze poco si è potuto verificare delle caratteristiche intrinseche di pericolosità verso l'uomo e l'ambiente, per di più tante di esse possono, in determinate condizioni ambientali, sottostare a degradazioni che portano a composti con pericolosità conclamata. Queste reazioni sono verosimilmente innescate da composti radicalici, come i radicali ossidrilici. La figura seguente riporta alcuni meccanismi ipotizzati di degradazione di fluorotelomeri ad acidi carbossilici perfluoro-alchilici (PFCA) promossi da radicali.



Questo tipo di degradazioni fanno sì che il numero delle diverse sostanze fluorurate aumenti ancora di più e che ci possa essere inter-conversione tra sostanze di classi diverse.

Dal punto di vista analitico, ci sono diverse tecniche utilizzate per la determinazione di tutti questi composti. Ad esempio, i PFAA (acidi carbossilici perfluoro-alchilici) sono in genere analizzati mediante cromatografia liquida abbinata alla spettrometria di massa tandem (LC-MS/MS) mentre altre sostanze, più volatili e meno polari, sono determinate mediante gascromatografia accoppiata alla spettrometria di massa (GC-MS), anche in tandem (GC-MS/MS). Per la matrice cuoio la norma tecnica di riferimento per la determinazione dei PFAS è la ISO 23702-1:2023.

La numerosità dei diversi composti chimici che possono essere presenti nelle varie classi di precursori ne rende impraticabile una determinazione analitica esaustiva. Infatti, per avere una discreta certezza dei composti rilevati e, in più, raggiungere bassi limiti di quantificazione sono necessari materiali di riferimento non sempre disponibili in commercio.

Per queste difficoltà si usa un approccio indiretto per la quantificazione dei composti organo-fluorurati, cioè la determinazione del fluoro totale (TF). La procedura prevede diverse fasi:

1. Combustione del campione in ambiente ossidativo a temperature superiori a 900°C
2. Conversione di tutti i composti fluorurati in acido fluoridrico
3. Assorbimento dei gas di combustione in una soluzione alcalina
4. Analisi del fluoruro mediante cromatografia ionica o elettrodi ione-selettivi

Il TF indica la quantità totale di fluoro presente nel campione. Questo valore è un importante indicatore di screening, permettendo di valutare il carico complessivo di sostanze fluorurate, inorganiche ed organiche, inclusi sia i composti PFAS noti che quelli non identificabili mediante analisi target. Quando il TF indica

presenza notevole tenore di fluoro nel campione, si procede alla caratterizzazione delle singole sostanze mediante l'analisi LC o GC con rivelatori di massa con le annesse criticità accennate prima.

Come si intuisce, il fluoro totale, essendo un indicatore indiretto, racchiude in sé il fluoro proveniente da tutte le fonti presenti nel campione, le quali possono essere varie e non necessariamente legate a composti pericolosi come i PFAS. Questo aspetto aumenta notevolmente le criticità nella valutazione di conformità o meno di prodotti rispetto alla normativa o ai requisiti di capitolati tecnici di prodotto.

Un ulteriore elemento informativo di supporto alla valutazione può derivare da un approccio analitico, il cosiddetto Total Oxidizable Precursor assay, o TOP assay.

Il TOP assay rappresenta un approccio innovativo indirizzato prioritariamente alla rilevazione di precursori dei PFAS e si basa proprio su tipologie di reazioni di degradazione come quelle viste sopra. Esso permette di valutare l'effetto che i precursori presenti in un campione possono avere sulla presenza di sostanze perfluorurate a pericolosità nota e più facilmente analizzabili, come gli acidi carbossilici perfluoro-alchilici (PFCA), che da essi possono essere generati per degradazione ambientale.

Il protocollo si articola in diverse fasi:

a) Preparazione del campione:

- Addizione di persolfato di potassio come agente ossidante
- Regolazione del pH in ambiente alcalino
- Aggiunta di standard interni per la valutazione dell'efficacia di ossidazione come il ^{13}C -6:2 FTS.

b) Ossidazione:

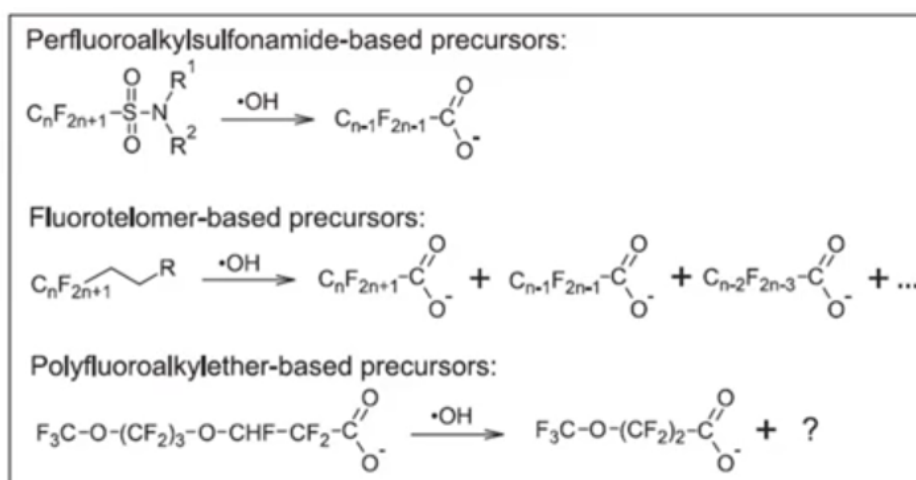
- Riscaldamento controllato a 85°C per 6 ore
- Conversione dei precursori in PFAA (acidi perfluoroalchilici)

c) Analisi post-ossidazione:

- Neutralizzazione del campione mediante HCl
- Determinazione dei PFAA mediante LC-MS/MS

Viene effettuata anche un'analisi parallela di un campione non sottoposto a trattamento di ossidazione e la differenza tra la concentrazione di PFAA prima e dopo l'ossidazione fornisce una stima della quantità di precursori presenti nel campione.

Mediante questo approccio si riduce la varietà di sostanze, eventualmente presenti in un campione, da dover andare a determinare, portandole tutte, a prescindere dalla varietà di struttura iniziale (vedi figura 3), a sostanze per le quali la determinazione analitica è più robusta e consolidata.



Riferimenti

1. Wang et al., A Never-Ending Story of Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFASs)?, *Environ. Sci. Technol.*, 2017, 51(5) 2508-2518
2. ISO 23702-1:2023 - Leather - Per- and polyfluoroalkyl substances - Part 1: Determination of non-volatile compounds by extraction method using liquid chromatography
3. Lange et al., *Trends in Env. Anal. Chem.*, 2024, 44 e00242
4. Liu et al., *Environ. Sci. Technol.*, 2021, 55, 7052-7062