C/2024/4910

7.8.2024

Komission tiedonanto

Ihmisten käyttöön tarkoitetussa vedessä olevien per- ja polyfluorattujen alkyyliyhdisteiden (PFAS) seurannassa käytettäviä analyysimenetelmiä koskevat tekniset suuntaviivat

(C/2024/4910)

Sisältö

Sivu

Lyhenteet 1
1. Johdanto 3
2. Juomavesidirektiivin säännökset PFAS-aineiden seurannasta 3
2.1. *Muuttujien arvot* 3
2.2. *Toteamisrajat (määritysraja)* 3
2.3. *Näytteenottotiheys* 4
3. ”PFAS-aineiden summan” seurannassa käytettävät analyysimenetelmät 4
3.1. *Menetelmien soveltamisala* 4
3.2. *Analyysimenetelmät* 5
3.3. *Analyysimenetelmien suoritusarvot* 6
3.3.1. Määritysraja 6
3.3.2. Mittausepävarmuus 6
4. Analyysimenetelmät muuttujan ”PFAS:t yhteensä” seurantaa varten 6
4.1. *Menetelmien soveltamisala* 6
4.2. *Analyysimenetelmät* 6
4.2.1. Suuntaa antavat menetelmät (proxy-menetelmät) muuttujaa ”PFAS:t yhteensä” varten 7
4.2.2. Muuttujan ”PFAS:t yhteensä” analyyttinen raportointi 8
5. Viitteet 8

Lyhenteet ([1])

PFAS	Per- ja polyfluoratut alkyyliyhdisteet

Anioniset PFAS-yhdisteet

PFAA	Perfluoroalkyylihapot
PFCA	Perfluoroalkyylikarboksyylihapot
TFA	Trifluoriasetaatti, myös yleinen lyhenne trifluorietikkahaposta (TFAA)
PFPrA	Perfluoropropaanihappo
PFBA	Perfluorobutaanihappo
PFPeA	Perfluoropentaanihappo
PFHxA	Perfluoroheksaanihappo

([1]) PFAS-yhdisteiden osalta käytettiin soveltuvin osin OECD:n raporttiin (2021) [2] sisältyvää nimikkeistöä.

PFHpA	Perfluoroheptaanihappo
PFOA	Perfluoro-oktaanihappo
PFNA	Perfluorononaanihappo
PFDA	Perfluorodekaanihappo
PFUnDA	Perfluoroundekaanihappo
PFDoDA	Perfluorododekaanihappo
PFTrDA	Perfluorotridekaanihappo
PFSA	Perfluoroalkyylisulfonihapot
TFMS	Trifluorimetaanisulfonihappo
PFEtS	Perfluoroetaanisulfonihappo
PFPrS	Perfluoropropaanisulfonihappo
PFBS	Perfluorobutaanisulfonihappo
PFPeS	Perfluoropentaanisulfonihappo
PFHxS	Perfluoriheksaanisulfonihappo
PFHpS	Perfluoroheptaanisulfonihappo
PFOS	Perfluoro-oktaanisulfonihappo
PFNS	Perfluorononaanisulfonihappo
PFDS	Perfluorodekaanisulfonihappo
PFUnDS	Perfluoroundekaanisulfonihappo
PFDoDS	Perfluorododekaanisulfonihappo
PFTrDS	Perfluorotridekaanisulfonihappo

Muut lyhenteet

CIC	Polttoionikromatografia
Juomavesidirektiivi	Direktiivi (EU) 2020/2184
EC	Euroopan komissio
EFSA	Euroopan elintarviketurvallisuusviranomainen
EOF	Uuttuva orgaanisesti sitoutunut fluori
GC	Kaasukromatografia
HRMS	Korkean erotuskyvyn massaspektrometria
ISO	Kansainvälinen standardoimisjärjestö
LC	Nestekromatografia
LOD	Toteamisraja
LOQ	Määritysraja
MS	Massaspektrometria
MS/MS	Tandem-massaspektrometria
SPE	Kiinteäfaasiekstraktio
TOP assay	Analyysi hapetettavissa olevien lähtöaineiden kokonaispitoisuudesta (TOP Assay -analyysi)

1. **Johdanto**

Ihmisten käyttöön tarkoitetun veden laadusta 16. joulukuuta 2020 annettu Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU) 2020/2184, (uudelleenlaadittu) ([2]), jäljempänä 'direktiivi' tai "juomavesidirektiivi", tuli voimaan 12. tammikuuta 2021, ja siinä otettiin käyttöön muuttujat ja muuttujien arvot per- ja polyfluorattuja alkyyliyhdisteitä (PFAS) varten. Nämä muuttujien arvot ovat 0,50 µg/l (500 ng/l) muuttujalle "*PFAS:t yhteensä*" ja 0,10 µg/l (100 ng/l) muuttujalle "*PFAS-aineiden summa*", joka kattaa 20 PFAS-yhdistettä ([3]). Jäsenvaltioiden on noudatettava näitä 12. tammikuuta 2026 mennessä ([4]). Kun jäsenvaltiot saattavat direktiivin osaksi kansallista lainsäädäntöään, ne voivat ottaa käyttöön tiukempia arvoja tai lisämuuttujia.

Juomavesidirektiivin 13 artiklan 7 kohdan mukaisesti ja jäsenvaltioiden laajan kuulemisen perusteella tässä asiakirjassa esitetään **tekniset suuntaviivat analyysimenetelmistä uudelleenlaaditussa direktiivissä esitettyihin muuttujiin "*PFAS:t yhteensä*" ja "*PFAS-aineiden summa*" sisältyvien PFAS-yhdisteiden seurantaa varten**. Näissä teknisissä suuntaviivoissa esitetään kyseisten muuttujien seurantaa varten analyysimenetelmät ja lähestymistavat, jotka teknisen ja sosioekonomisen arvioinnin [3] perusteella on katsottu sopivimmiksi.

Muuttujaan "*PFAS-yhdisteiden summa*" sisältyvät aineet luetellaan direktiivin liitteessä III olevan B osan 3 kohdassa.

Direktiivin liitteessä I olevan määritelmän mukaan "*PFAS:t yhteensä*" tarkoittaa per- ja polyfluoroalkyylien kokonaismäärää.

Makeassa vedessä, myös juomavedessä, esiintyy kaikkialla EU:ssa yhä useammin suuria määriä PFAS-yhdisteitä. Sen vuoksi Euroopan komissio kehottaa jäsenvaltioita noudattamaan näitä suuntaviivoja nopeasti, jotta voidaan vauhdittaa PFAS-aineiden seurantaa ja suunnitella toimenpiteitä, joilla varmistetaan juomavesidirektiivissä esitettyjen muuttujien noudattaminen.

2. **Juomavesidirektiivin säännökset PFAS-aineiden seurannasta**

Direktiivin 13 artiklan 7 kohdan mukaan *komissio vahvistaa tekniset suuntaviivat analyysimenetelmistä muuttujiin ""AS:t yhteensä" ja""FAS-aineiden summa" sisältyvien per- ja polyfluoroalkyylien seurantaa varten, mukaan lukien toteamisrajat, muuttujien arvot ja näytteenottotiheys.*

Jäljempänä esitetään toteamisrajoja, muuttujien arvoja ja näytteenottotiheyttä koskevat vaatimukset.

2.1. ***Muuttujien arvot***

Muuttujien arvot esitetään direktiivin liitteessä I olevassa B osassa:

— "*PFAS:t yhteensä*"	= 0,50 µg/l
— "*PFAS-aineiden summa*"	= 0,10 µg/l

Näitä muuttujien arvoja on noudatettava direktiivin 6 artiklassa vahvistetussa vaatimustenmukaisuuden määrittelykohdassa viimeistään 12. tammikuuta 2026.

2.2. ***Toteamisrajat (määritysraja)***

Määritysrajan (LOQ) vähimmäisarvo on enintään 30 prosenttia asianomaisesta muuttujan arvosta. Tämä vaatimus vahvistetaan direktiivin liitteessä III olevassa B osassa, jossa viitataan komission direktiivin 2009/90/EY [4] 2 artiklan 2 alakohdassa esitettyyn määritysrajan määritelmään.

([2]) Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivi (EU) 2020/2184, annettu 16 päivänä joulukuuta 2020, ihmisten käyttöön tarkoitetun veden laadusta (uudelleenlaadittu) (EUVL L 435, 23.12.2020, s. 1).

([3]) PFAS-yhdisteitä koskevat muuttujat ja muuttujien arvot esitetään juomavesidirektiivin liitteessä I olevassa B osassa. Luettelo muuttujaan "*PFAS-yhdisteiden summa*" sisältyvistä PFAS-aineista esitetään liitteessä III olevan B osan 3 kohdassa.

([4]) Uudelleenlaaditun juomavesidirektiivin 25 artikla.

Tämä tarkoittaa, että määritysrajan olisi oltava enintään 30 ng/l (0,03 µg/l) muuttujan ”*PFAS-aineiden summa*” osalta ja enintään 150 ng/l (0,15 µg/l) muuttujan ”*PFAS:t yhteensä*” osalta. Komission direktiivin 2009/90/EY 2 artiklan 2 alakohdan määritelmän mukaan määritysrajalla ”tarkoitetaan ilmoitettua toteamisrajan monikertaa sellaisella määritettävän yhdisteen pitoisuudella, joka voidaan kohtuullisesti määrittää hyväksyttävällä tarkkuudella ja täsmällisyydellä. Määritysraja voidaan laskea käyttämällä sopivaa normia tai näytettä, ja määritysrajaksi voidaan ottaa kalibrointikäyrän alhaisin kalibrointipiste; nollanäytettä ei oteta huomioon.”

Määritysraja (tai toteamisraja) voidaan kohtuullisesti laskea vain yksittäisille aineille. Koska PFAS-aineita koskevat muuttujien arvot muuttujalle ”*PFAS-aineiden summa*” edustavat 20 yksittäisen aineen summaa, suositellaan, että määritysraja yksittäisille aineille on enintään 1,5 ng/l, jotta havaittujen aineiden kokonaismäärälle 20 PFAS-aineen ([5]) osalta saadaan merkityksellinen luku. PFHxS:n, PFOA:n, PFOS:n ja PFNA:n (huolta aiheuttavia PFAS-yhdisteitä EFSAn vuoden 2020 arvioinnin mukaan [5]) osalta tavoitemääritysrajan olisi oltava selvästi alle 1,5 ng/l, jotta voidaan vähentää mahdollisia haitallisia vaikutuksia ja ottaa huomioon näiden neljän aineen suuri toksikologinen merkitys.

2.3. *Näytteenottotiheys*

Näytteenoton ja analyysien vähimmäistiheys vahvistetaan direktiivin liitteessä II olevan B osan taulukossa 1. Näytteiden määrä riippuu tietyllä vedenjakelualueella päivittäin toimitettavan tai tuotettavan juomaveden määrästä.

Muut näytteenottotiheydet voivat osoittautua tarpeellisiksi direktiivin 8 artiklan mukaisesti tehtyjen vedenmuodostumisalueiden riskinarviointien ja 9 artiklan mukaisesti tehtyjen toimitusjärjestelmien riskinarviointien perusteella.

3. **”PFAS-aineiden summan” seurannassa käytettävät analyysimenetelmät**

3.1. *Menetelmien soveltamisala*

Direktiivin liitteessä I olevassa B osassa määritelty ”*PFAS-aineiden summa*” on 20 yksittäisen huolta aiheuttavan PFAS-aineen (kohteen) alaryhmä monista mahdollisista PFAS-aineista (*”PFAS:t yhteensä”*). Nämä 20 yksittäistä ainetta luetellaan direktiivin liitteessä III olevan B osan 3 kohdassa.

Ryhmään ”*PFAS-aineiden summa*” kuuluu aineita, jotka sisältävät kolmen tai useamman hiilen perfluoroalkyyli-ryhmiä (–CnF_2n–, n ≥ 3) tai kahden tai useamman hiilen perfluoroalkyylieetteri-ryhmiä (–CnF_2nOCmF_2m–, n ja m ≥ 1). Ketjun kokonaispituus on 4–13 hiiliatomia, joissa on 10 perfluoroalkyylikarboksyylihappoa (PFCA) ja 10 perfluoroalkyylisulfonihappoa (PFSA). Taulukossa 1 esitetään yleiskatsaus 20 yksittäisestä PFAS-aineesta. Muuttujan arvo kaikkien 20 aineen summalle on 0,10 µg/l.

Tämän direktiivissä annetun määritelmän vuoksi 2 tai 3 hiiliatomia sisältävät ultralyhytketjuiset PFAS-yhdisteet jäävät muuttujan ”*PFAS-aineiden summa*” ulkopuolelle. Tämä koskee erityisesti trifluorietikkahappoa (TFA) ja perfluoropropaanihappoa (PFPrA) sekä trifluorimetaanisulfonihappoa (TFMS), perfluoroetaanisulfonihappoa (PFEtS) ja perfluoropropaanisulfonihappoa (PFPrS).

Näissä teknisissä suuntaviivoissa direktiivin liitteessä III olevan B osan 3 kohdassa mainittujen 20 aineen (ks. taulukko 1) katsotaan sisältävän suoraketjuiset ja haarautuneet isomeerit. Direktiivin mukaisesti ilmoitettujen massapitoisuuksien olisi sisällettävä kaikkien isomeerien summa.

Taulukko 1

Direktiivin liitteessä III olevan B osan 3 kohdassa luetellut PFAS-aineet, jotka on analysoitava muuttujan *”PFAS-aineiden summa”* arvon ilmoittamista varten (* lyhennettä ei mainita direktiivissä)

Hiiliketjun pituus	Perfluoroalkyylikarboksyylihapot (PFCA)	Perfluoroalkyylisulfonihapot (PFSA)
4	Perfluorobutaanihappo (PFBA)	Perfluorobutaanisulfonihappo (PFBS)

([5]) On huomattava, että tällä hetkellä paras määritysraja, joka voidaan saavuttaa yksittäiselle PFAS-aineelle, on noin 0,1 ng/l tai jopa alempi (LC-MS/MS-menetelmällä väkevöinnin jälkeen, esim. käyttämällä standardia EN 17892, B osa).

Hiiliketjun pituus	Perfluoroalkyylikarboksyylihapot (PFCA)	Perfluoroalkyylisulfonihapot (PFSA)
5	Perfluoropentaanihappo (PFPA)	Perfluoropentaanisulfonihappo (PFPS)
6	Perfluoroheksaanihappo (PFHxA)	Perfluoroheksaanisulfonihappo(PFHxS)
7	Perfluoroheptaanihappo (PFHpA)	Perfluoroheptaanisulfonihappo (PFHpS)
8	Perfluoro-oktaanihappo (PFOA)	Perfluoro-oktaanisulfonihappo (PFOS)
9	Perfluorononaanihappo (PFNA)	Perfluorononaanisulfonihappo (PFNS)
10	Perfluorodekaanihappo (PFDA)	Perfluorodekaanisulfonihappo (PFDS)
11	Perfluoroundekaanihappo (PFUnDA)	Perfluoroundekaanisulfonihappo (PFUnDS) *
12	Perfluorododekaanihappo (PFDoDA)	Perfluorododekaanisulfonihappo (PFDoDS) *
13	Perfluorotridekaanihappo (PFTrDA)	Perfluorotridekaanisulfonihappo (PFTrDS) *

Analyyttisen arvioinnin tekemiseksi haihtumattomista yksittäisistä orgaanisista jäämistä (kohteista), joilla on PFAS-yhdisteiden kaltaisia kemiallisia ominaisuuksia, edistyneintä teknologiaa on nestekromatografia-tandemmassaspektrometria (LC-MS/MS) (ks. kohdassa 3.2 ”*Analyysimenetelmät*” luetellut menetelmät). Yleensä suodattamaton juomavesi analysoidaan käyttämällä sopivaa näytteenottomenetelmää.

Analyysimenetelmän soveltamisalaan voi sisältyä muita validoituja PFAS:n kaltaisia vaihtoehtoja ja PFAS:ta korvaavia aineita sekä samankaltaisia orgaanisia jäämiä, kuten fluoritelomeerisulfonihapot tai perfluorosulfonamidit. Menetelmän käyttäjä voi vapaasti sisällyttää siihen enemmän aineita, kunhan kukin mukaan otettu aine on validoitu asianmukaisesti, edellyttäen, että muuttujan ”*PFAS-aineiden summa*” analyysitulos sisältää ainoastaan direktiivin liitteessä III olevan B osan 3 kohdassa mainitut aineet.

3.2. ***Analyysimenetelmät***

Analyysimenetelmien olisi täytettävä direktiivin liitteessä III vahvistetut muuttujaa ”*PFAS*” koskevat yleiset ja erityiset vaatimukset. Muuttujaa ”*PFAS-aineiden summa*” varten suositellaan seuraavia analyysimenetelmiä:

— EN 17892:2024 osa A	(LC-MS, direct injection method (suora injektio))
— EN 17892:2024 osa B	(LC-MS, SPE enrichment method (kiinteäfaasiuutto, väkevöinti))

Standardin EN 17892 osat A ja B on suunniteltu ja validoitu kaikille 20:lle kohteena olevalle aineelle, jotka sisältyvät direktiivissä esitettyyn muuttujaan ”*PFAS-aineiden summa*”. EN 17892 on ensimmäinen standardimenetelmä, joka mahdollistaa täydellisen validoinnin eurooppalaisesta laboratorioiden välisestä vertailusta.

Myös muita vastaavia standardimenetelmiä voidaan käyttää, jos ne täyttävät direktiivin liitteessä III vahvistetut muuttujaa ”PFAS” koskevat yleiset ja erityiset vaatimukset.

3.3. ***Analyysimenetelmien suoritusarvot***

3.3.1. *Määritysraja*

Näissä suuntaviivoissa katsotaan, että direktiivin liitteessä III olevan B osan 1 kohdassa asetetulla vaatimuksella, jonka mukaan määritysraja on enintään 30 prosenttia muuttujan arvosta (0,10 µg/l), saavutetaan keskimääräinen määritysraja 1,5 ng/l kutakin 20 kohdeyhdistettä kohti siten, että voidaan mitata 30 prosenttia (30 ng/l) muuttujan ”*PFAS-aineiden summa*” arvosta.

Eurooppalaisten asiantuntijalaboratorioiden tutkimus [3] osoitti, että kaikkien 20 PFAS-kohteiden keskimääräinen määritysraja oli 1,38 ng/l (pyöristettynä 1,4 ng/l) suoran injektion menetelmässä (osa A) ja 1,28 ng/l (pyöristettynä 1,3 ng/l) kiinteäfaasiuuttomenetelmässä (osa B). Molempien menetelmien katsottiin periaatteessa olevan direktiivin liitteessä III olevan B osan mukaisia. Menetelmän käyttäjän olisi validoitava määritysrajojen vaatimustenmukaisuus tiettyjen omien olosuhteidensa osalta.

Tutkimus osoitti, että standardin EN 17892:2024 molemmilla osilla voidaan saavuttaa vaatimusten mukaiset määritysrajat, joiden keskiarvo on alle 1,5 ng/l. Kiinteäfaasiuuttomenetelmä on yleensä herkempi siihen kuuluvan väkevöintivaiheen vuoksi. Laboratorioiden olisi osoitettava riittävä herkkyys direktiivin vaatimusten ja käyttöön otetun laadunhallintajärjestelmän (esim. EN ISO/IEC 17025) mukaisesti. Optimaalisissa olosuhteissa olisi voitava saavuttaa määritysrajat, joka ovat noin 0,1 ng/l tai jopa alhaisemmat. Tällä erittäin pienten pitoisuuksien (ultra-trace) vaihteluvälillä ympäristö- ja laboratorio-olosuhteet ovat rajoittava tekijä erittäin alhaisten määritysrajojen saavuttamiselle.

3.3.2. *Mittausepävarmuus*

Sama eurooppalaisten asiantuntijalaboratorioiden tutkimus [3] osoitti myös, että yksittäiset laajennetut mittausepävarmuudet voivat hyvin olla alle direktiivissä asetetun 50 prosentin rajan. Muuttujaan ”*PFAS-aineiden summa*” kuuluvien 20 PFAS-yhdisteen keskimääräiset mittausepävarmuudet olivat 23–31 prosenttia ja keskihajonnat 10–16 prosenttia osan A (suora injektio) osalta. Osan B (kiinteäfaasiuutto, väkevöinti) osalta keskimääräiset mittausepävarmuudet olivat 18–39 prosenttia ja keskihajonnat 5–17 prosenttia. Menetelmän käyttäjän olisi validoitava epävarmuuksien vaatimustenmukaisuus tiettyjen omien olosuhteiden osalta.

4. **Analyysimenetelmät muuttujan ”PFAS:t yhteensä” seurantaa varten**

4.1. ***Menetelmien soveltamisala***

Muuttujaan ”*PFAS:t yhteensä*” sisältyvien aineiden valikoima määritellään direktiivissä *”per- ja polyfluoroalkyylien kokonaismääräksi*”. Direktiivissä ei määritellä muuttujaa tarkemmin.

Ainoa yleisesti hyväksytty PFAS-aineiden määritelmä, joka oli saatavilla, kun direktiivi annettiin, oli OECD:n tekninen määritelmä vuodelta 2018 [1]. Määritelmää tarkistettiin vuonna 2021 eli direktiivin hyväksymisen jälkeen [2]. Siihen sisältyy nyt trifluorietikkahappo (TFA). Trifluorietikkahappo on ultralyhytketjuinen PFAS sekä hydrofiilinen, kulkeutuva ja hitaasti hajoava aine, joka päätyy veden kiertoon erilaisten fluorattujen kemikaalien hajoamisen ja hajakuormituslähteiden kautta. Raakavesilähteissä on paljon mahdollisia trifluorietikkahappolähteitä, kuten torjunta-aineet, kylmäaineet, jäteveden käsittely ja teollisuuden pilaantuminen.

Käytettävissä olevat trifluorietikkahapon seurantatulokset raakavesilähteistä eri jäsenvaltioissa osoittavat, että trifluorietikkahapon pitoisuudet voivat vaatimustenmukaisuuden määrittelykohdassa ylittää merkittävästi direktiivissä asetetun muuttujan ”*PFAS:t yhteensä*” arvon.

Maailman terveysjärjestö (WHO) arvioi parhaillaan trifluorietikkahapon terveysvaikutuksia uusimman tieteellisen tiedon perusteella. Arvioinnin tuloksista riippuen WHO voisi antaa uusia suosituksia juomavedessä olevan trifluorietikkahapon pitoisuuksista.

Näihin teknisiin suuntaviivoihin sisältyy suosituksia siitä, miten trifluorietikkahappoa käsitellään muuttujan ”*PFAS:t yhteensä*” yhteydessä.

4.2. ***Analyysimenetelmät***

Analyysimenetelmissä olisi otettava huomioon sekä muuttujaa ”*PFAS*” koskevat yleiset että erityiset eritelmät, jotka on esitetty direktiivin liitteessä III (”*Muuttujien määritystä koskevat eritelmät*”).

4.2.1. *Suuntaa antavat menetelmät (proxy-menetelmät) muuttujaa "PFAS:t yhteensä" varten*

Tällä hetkellä millään yksittäisellä analyysimenetelmällä ei täysin kyetä kattamaan tai kvantifioimaan kaikkia mahdollisia valtavaan aineluokkaan kuuluvia aineita, joiden molekyylipainot vaihtelevat suuresti ja joilla on erilaisia kemiallisia ja rakenteellisia ominaisuuksia. Tässä suhteessa kaikilla orgaanisten jäämien analyysimenetelmillä on katsottava olevan oma laaja tai kapea "analyyttinen ikkuna". Muuttuja "*PFAS:t yhteensä*" on tyypillinen summamuuttuja, ja kaikki suositellut menetelmät voivat tuottaa hyödyllisiä tuloksia ja toimia suuntaa-antavana tapana sen mittaamiseksi. Lisätietoja on teknistä ja sosioekonomista arviointia koskevassa kertomuksessa [3].

Näissä suuntaviivoissa suositeltuja suuntaa-antavia menetelmiä muuttujan "*PFAS:t yhteensä*" mittaamiseksi ei tällä hetkellä ole standardoitu eikä yhdenmukaistettu. Suositukset kattavat analyysin periaatteet, mutta niissä ei anneta ohjeita näytteen valmistelemiseksi:

1. TOP assay -menetelmä (Analyysi hapetettavissa olevien lähtöaineiden kokonaispitoisuudesta)

2. EOF-CIC (polttoionikromatografia (CIC) fluorin (EOF) erottamisen jälkeen)

3. LC-HRMS-menetelmä, epäiltyjen ja muiden kuin kohdeaineiden analyysi (nestekromatografia ja korkean resoluution massaspektrometria)

1. **TOP assay -menetelmissä** käytetään hapetusta persulfaatilla emäksisessä liuoksessa. TOP assay -menetelmiä käytetään erityisesti niitä PFAS-yhdisteitä varten, jotka hapettuvat perfluoratuiksi karboksyylihapoiksi ja joihin liittyy hyvin pieni riski PFAS-kuormituksen yliarvioimisesta huolestuttavalla tasolla. Perfluoratut eetteriyhdisteet ja mahdollisesti muut luokat eivät hapetu perfluoratuiksi karboksyylihapoiksi. Yhdessä lähtöaineiden epätäydelliseen muuntumiseen liittyvien riskien kanssa on olemassa suuri riski siitä, että "*PFAS:t yhteensä*" aliarvioidaan. Kaikki hapetustuotteet on kvantifioitava ja vedettävä yhteen suuntaa antavassa analyysituloksessa, joka esitetään muuttujana ***"PFAS:t yhteensä*$_{\mathbf{TOP}}$" yksikössä ng/l**.

2. **EOF-CIC-menetelmät** ovat direktiivin mukaisesti inklusiivisia ja kvantitatiivisia muuttujalle "*PFAS:t yhteensä*", ja PFAS-kuormituksen aliarvioimisen riski huolestuttavalla tasolla on vähäinen. Tämänhetkiset EOF-menetelmät sisältävät muita kuin PFAS-aineita, mukaan lukien CF-ryhmät ja epäorgaaniset aineet, esim. PF_6^-, BF_4^- ja mahdollisesti muut F^-lajit. Kvantitatiivisten tulosten perusteella saadaan uuttuvia fluoripitoisuuksia (**ng/l F**), jotka on muunnettava suuntaa-antavaksi PFAS-massapitoisuudeksi (suositellaan PFOA:n massaekvivalentteja) ja joita verrataan muuttujan arvoon. Muuntamiskerroin, jolla $PFOA_{eq}$ saadaan fluorimassapitoisuudesta, on 1,45 ([6]). Massapitoisuus 345 ng/l F vastaa massapitoisuutta 500 ng/l $PFOA_{eq}$. Muiden mahdollisten F-yhdisteiden taustaa ei ole tutkittu hyvin, ja tämä voi aiheuttaa muuttujan arvon 0,50 µg/l (500 ng/l) ylittymisen. Suuntaa-antavassa analyysituloksessa tulokset esitetään muuttujana "***PFAS:t yhteensä*$_{\mathit{EOF\text{-}CIC,PFOA_{eq}}}$" yksikössä ng/l $\mathbf{PFOA_{eq}}$**.

3. **LC-HRMS-analyysi** epäiltyjen ja muiden kuin kohdeaineiden analyysinä, jossa käytetään nestekromatografiaa (LC) ja korkean resoluution massaspektrometriaa ((HR)MS), ei riipu yksittäisten analyyttisten standardien saatavuudesta, joten sillä voidaan havaita huomattavasti suurempi määrä yhdisteitä kuin kohdeanalyysissä (laaja analyyttinen ikkuna). Se on tehokas tapa käsitellä tuntematonta kontaminaatiota, mutta tällä hetkellä käytettävissä olevat menetelmät perustuvat osittain tieteeseen ja osittain asiantuntija-arvioihin ja tuottavat vain semikvantitatiivisia tuloksia. Epäiltyjä ja muita kuin kohdeaineita koskevien menetelmien selektiivisyys riippuu HRMS-tietojen prosessinkulusta, ja spesifisyyden taso on alhaisempi kuin kohdeanalyysissä. Väärien negatiivisten ja positiivisten tulosten riski riippuu siitä, missä määrin havaitut signaalit voidaan ilmoittaa vahvistettuina PFAS-aineina. Suuntaa-antavassa analyysituloksessa tulokset esitetään muuttujana "***PFAS:t yhteensä*$_{\mathit{HRMS}}$" yksikössä ng/l**.

Yhdelläkään näistä kolmesta suuntaa-antavasta menetelmästä ei voida määrittää tarkasti muuttujaa "*PFAS:t yhteensä*", mutta niiden avulla voidaan tehdä suuntaa-antavia mittauksia. Kaikissa kolmessa menetelmässä näytteen esikäsittely on ratkaisevan tärkeää. Joissakin tapauksissa tähän vaiheeseen on kiinnitettävä erityistä huomiota, jotta yhdenmukaistamisen ja validoinnin varmistamista jatketaan tulevaisuudessa.

([6]) $PFOA_{eq}$ = [Pitoisuus F / (n_F * MW_F)] x MW_{PFOA} = Pitoisuus F * 1.45 (jossa n_F =15, MW_F = 19 g/mooli ja MW_{PFOA} = 414 g/mooli).

Kolmea suuntaa-antavaa menetelmää ei ole täysin validoitu ultralyhytketjuisille PFAS-aineille (esim. TFA) ja muille orgaanisille fluorikemikaaleille, kuten fluoratut lääkeaineet, fluoratut torjunta-aineet sekä niiden fluoratut hajoamistuotteet, joissa on ainakin yksi -CF_3- tai -CF_2-ryhmä. Erityisesti TFA:n saanto voi vaihdella huomattavasti riippuen näytteen esikäsittelystä. Sen vuoksi on suositeltavaa tarkistaa ja dokumentoida TFA:n saanto. Massapitoisuus 500 ng/l TFA:n osalta vastaa noin pitoisuutta 250 ng/l F, kun se lasketaan käyttämällä fluorispesifistä menetelmää, kuten EOF-CIC-menetelmää, edellyttäen, että TFA:n sataprosenttinen saanto saavutetaan. Yksityiskohtaisempia analyyttisiä lisätietoja on teknistä ja sosioekonomista arviointia koskevassa kertomuksessa [3].

Useimpien edellä mainittujen menetelmien osalta ei edelleenkään ole luotettavaa tietoa mittausten epävarmuudesta ja määritysrajasta. Tämä tarkoittaa, ettei ole vielä mahdollista varmistaa, että direktiivin liitteessä III olevassa B osassa vahvistettuja analyyttisiä suoritusvaatimuksia noudatetaan muuttujan *"PFAS:t yhteensä"* osalta. Sen vuoksi on suositeltavaa käyttää suuntaa-antavia menetelmiä laboratorioidenvälisten testien yhteydessä sekä kehittää esikäsittelyjä ja niihin liittyviä tietoja PFAS-aineiden poistamiseksi. On myös suositeltavaa asettaa tavoitteita, joilla saavutetaan liitteen III vaatimusten noudattaminen muuttujan *"PFAS:t yhteensä"* osalta.

4.2.2. *Muuttujan "PFAS:t yhteensä" analyyttinen raportointi*

Muuttujaa *"PFAS:t yhteensä"* koskevien tulosten analyyttisessä raportoinnissa olisi arvioitava ultralyhytketjuisen PFAS-aineen TFA:n vaikutusta ihmisten käyttöön tarkoitetussa vedessä, koska TFA-pitoisuus voi (merkittävästi) ylittää direktiivissä säädetyn muuttujan *"PFAS:t yhteensä"* arvon.

Komissio suosittelee seuraavaa lähestymistapaa muuttujan *"PFAS:t yhteensä"* -analyysitulosten ilmoittamiseen:

Vaihe 1:	Määritetään analyysitulos muuttujalle *"PFAS:t yhteensä"* ([PFAS:t yhteensä]) käyttämällä yhtä kolmesta suositellusta suuntaa-antavasta analyysimenetelmästä ja ilmoitetaan, mitä menetelmää on käytetty ([PFAS:t yhteensä$_{TOP}$], [PFAS:t yhteensä$_{EOF\text{-}CIC\ PFOAeq}$] vai [PFAS:t yhteensä$_{HRMS}$]).
Vaihe 2:	Määritetään aineen TFA ([TFA]) analyysitulos kohdennetulla analyysimenetelmällä. Kohdennetun menetelmän olisi oltava direktiivin liitteessä III vahvistettujen vaatimusten ja erityisesti sen B osan vaatimusten mukainen muuttujan *"PFAS:t yhteensä"* osalta.
Vaihe 3:	Analyysiraporttiin sisältyy muuttujia [PFAS:t yhteensä], [TFA] ja [PFAS:t yhteensä] – [TFA] koskeva raportointi ja tiedot siitä, mitä suuntaa-antavaa menetelmää ja kohdennettua menetelmää on käytetty.
Vaihe 4:	Jos [PFAS:t yhteensä] – [TFA] on alle 0, on suositeltavaa ilmoittaa vaiheessa 3, että analyysitulokset eivät ole selkeitä.

5. **Viitteet**

[1] **OECD (2018)**: TOWARD A NEW COMPREHENSIVE GLOBAL DATABASE OF PER- AND POLYFLUOROALKYL SUBSTANCES (PFASs): Summary report on updating the OECD 2007 list of per- and polyfluoroalkyl substances. Edited by OECD Publishing. Paris (OECD Series on Risk Management, 39).

[2] **OECD (2021)**: Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance. Edited by OECD Publishing. Paris (OECD Series on Risk Management, 61).

[3] Final report on the support for developing and drafting technical guidelines on PFAS substances under the recast Drinking Water Directive, Service contract No 090202/2023/890359/SER/ENV.C.2

[4] **KOMISSION DIREKTIIVI 2009/90/EY**, annettu 31 päivänä heinäkuuta 2009, veden tilaa koskevan kemiallisen analysoinnin ja seurannan teknisten eritelmien määrittämisestä Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin 2000/60/EY mukaisesti (EUVL L 201, 1.8.2009, s. 36).

[5] **EFSA (2020):** Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food (europa.eu)