Europos Sąjungos
oficialusis leidinys

LT
C serija

C/2024/4910

2024 8 7

Komisijos pranešimas

Perfluoralkilintų ir polifluoralkilintų medžiagų (PFAS) žmonėms vartoti skirtame vandenyje stebėsenos analizės metodų techninės gairės

(C/2024/4910)

Turinys

Puslapis

Santrumpos 1
1. Įvadas 3
2. GVD nuostatos dėl PFAS stebėsenos 3
2.1. *Parametrų vertės* 3
2.2. *Aptikimo ribos (kiekybinio nustatymo riba)* 3
2.3. *Ėminių ėmimo dažnumas* 4
3. Parametro „PFAS suma“ stebėsenos analizės metodai 4
3.1. *Metodų taikymo sritis* 4
3.2. *Analizės metodai* 5
3.3. *Analizės metodų veiksmingumo kriterijai* 6
3.3.1. Kiekybinio nustatymo riba 6
3.3.2. Matavimo neapibrėžtis 6
4. Parametro „PFAS iš viso“ stebėsenos analizės metodai 6
4.1. *Metodų taikymo sritis* 6
4.2. *Analizės metodai* 6
4.2.1. Pakaitiniai parametro „PFAS iš viso“ stebėsenos metodai 7
4.2.2. Parametro „PFAS iš viso“ analitinės ataskaitos 8
5. Nuorodos 8

Santrumpos ([1])

PFAS	Perfluoralkilintos ir polifluoralkilintos medžiagos

Anijoninės PFAS

PFAA	Perfluoralkilo rūgštys
PFCA	Perfluoralkilo karboksirūgštys
TFA	Trifluoracetatas, taip pat dažna trifluoracto rūgšties (TFAA) santrumpa
PFPrA	Perfluorpropano rūgštis
PFBA	Perfluorbutano rūgštis
PFPeA	Perfluorpentano rūgštis
PFHxA	Perfluorheksano rūgštis

([1]) PFAS buvo taikoma OECD (2021 m.) [2] pateikta nomenklatūra, kiek taikytina.

PFHpA	Perfluorheptano rūgštis
PFOA	Perfluoroktano rūgštis
PFNA	Perfluornonano rūgštis
PFDA	Perfluordekano rūgštis
PFUnDA	Perfluorundekano rūgštis
PFDoDA	Perfluordodekano rūgštis
PFTrDA	Perfluortridekano rūgštis
PFSA	Perfluoralkilsulfonrūgštys
TFMS	Trifluormetansulfonrūgštis
PFEtS	Perfluoretansulfonrūgštis
PFPrS	Perfluorpropansulfonrūgštis
PFBS	Perfluorbutansulfonrūgštis
PFPeS	Perfluorpentansulfonrūgštis
PFHxS	Perfluorheksansulfonrūgštis
PFHpS	Perfluorheptansulfonrūgštis
PFOS	Perfluoroktansulfonrūgštis
PFNS	Perfluornonansulfonrūgštis
PFDS	Perfluordekansulfonrūgštis
PFUnDS	Perfluorundekansulfonrūgštis
PFDoDS	Perfluordodekansulfonrūgštis
PFTrDS	Perfluortridekansulfonrūgštis

Kiti sutrumpinimai

CIC	Deginimas atliekant jonų chromatografiją
GVD	Geriamojo vandens direktyva (Direktyva (ES) 2020/2184)
EK	Europos Komisija
EFSA	Europos maisto saugos tarnyba
EOF	Ekstrahuojamas organinis fluoras
GC	Dujų chromatografija
HRMS	Didelės skyros masių spektrometrija
ISO	Tarptautinė standartizacijos organizacija
LC	Skysčių chromatografija
LOD	Aptikimo riba
LOQ	Kiekybinio nustatymo riba
MS	Masės spektrometrija
MS/MS	Dviguboji masių spektrometrija
KFE	Kietafazė ekstrakcija
TOP tyrimas	Bendras oksiduojamųjų pirmtakų tyrimas

1. Įvadas

2020 m. gruodžio 16 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyvoje (ES) 2020/2184 dėl žmonėms vartoti skirto vandens kokybės (nauja redakcija) ([2]) (toliau – Direktyva arba GVD), įsigaliojusioje 2021 m. sausio 12 d., nustatyti perfluoralkilintų ir polifluoralkilintų medžiagų (PFAS) parametrai ir parametrų vertės. Parametro „PFAS iš viso“ vertė yra 0,50 µg/l (500 ng/l), o 20 PFAS medžiagų ([3]) apimančio parametro „PFAS suma“ vertė yra 0,10 µg/l (100 ng/l). Reikalaujama, kad valstybės narės užtikrintų atitiktį šiems parametrams iki 2026 m. sausio 12 d. ([4]). Į nacionalinę teisę perkeldamos šią direktyvą jos gali įtraukti griežtesnes vertes arba papildomus parametrus.

Pagal GVD 13 straipsnio 7 dalį ir remiantis išsamiomis konsultacijomis su valstybėmis narėmis, šiame dokumente nustatomos **PFAS stebėsenos pagal naujos redakcijos GVD nustatytus parametrus „PFAS iš viso“ ir „PFAS suma“ analizės metodų techninės gairės**. Šiose techninėse gairėse pateikiami analizės metodai ir metodai, kurie, remiantis techniniu ir socialiniu bei ekonominiu vertinimu, laikomi tinkamiausiais šiems parametrams stebėti [3].

Į parametrą „PFAS suma“ įtrauktos medžiagos išvardytos Direktyvos III priedo B dalies 3 punkte.

Parametras „PFAS iš viso“ Direktyvos I priede apibrėžiamas kaip „perfluoralkilintų ir polifluoralkilintų cheminių medžiagų iš viso“.

ES vis dažniau nustatomi atvejai, kai gėlame vandenyje, įskaitant geriamąjį vandenį, aptinkama didelė PFAS koncentracija. Todėl Europos Komisija ragina valstybes nares nedelsiant imtis veiksmų pagal šias gaires, kad būtų paspartinta PFAS stebėsena ir parengtos priemonės, kuriomis būtų užtikrinta atitiktis GVD parametrams.

2. GVD nuostatos dėl PFAS stebėsenos

Direktyvos 13 straipsnio 7 dalyje nustatyta, kad „Komisija parengia technines gaires dėl analizės metodų, skirtų perfluoralkilintų ir polifluoralkilintų cheminių medžiagų pagal parametrus „PFAS suma“ ir „PFAS iš viso“ stebėsenai, įskaitant aptikimo ribines vertes, parametrų vertes ir mėginių ėmimo dažnumą“.

Toliau išsamiai aprašomi aptikimo ribų, parametrų verčių ir ėminių ėmimo dažnumo reikalavimai.

2.1. *Parametrų vertės*

Parametrų vertės nustatytos Direktyvos I priedo B dalyje:

— *PFAS iš viso*	= 0,50 µg/l
— *PFAS suma*	= 0,10 µg/l

Atitiktis šių parametrų vertėms atitikties vietoje, kaip nustatyta Direktyvos 6 straipsnyje, turi būti užtikrinta ne vėliau kaip 2026 m. sausio 12 d.

2.2. *Aptikimo ribos (kiekybinio nustatymo riba)*

Mažiausias kiekybinio nustatymo ribos (LOQ) kriterijus yra ne daugiau kaip 30 proc. parametro vertės. Šis reikalavimas nustatytas Direktyvos III priedo B dalyje, atsižvelgiant į Komisijos direktyvos 2009/90/EB [4] 2 straipsnio 2 dalyje pateiktą LOQ apibrėžtį.

([2]) 2020 m. gruodžio 16 d. Europos Parlamento ir Tarybos direktyva (ES) 2020/2184 dėl žmonėms vartoti skirto vandens kokybės (nauja redakcija) (OL L 435, 2020 12 23, p. 1).

([3]) PFAS parametrai ir parametrų vertės pateikti GVD I priedo B dalyje. PFAS medžiagų, kurias apima parametras „PFAS suma“, sąrašas pateiktas III priedo B dalies 3 punkte.

([4]) Naujos redakcijos GVD 25 straipsnis.

Tai reiškia, kad parametro „PFAS suma“ kiekybinio nustatymo riba turėtų būti ne didesnė kaip 30 ng/l (0,03 µg/l), o parametro „PFAS iš viso“ – ne didesnė kaip 150 ng/l (0,15 µg/l). Komisijos direktyvos 2009/90/EB 2 straipsnio 2 dalyje kiekybinio nustatymo (įvertinimo) riba apibrėžiama kaip „nustatytas aptikimo ribos kartotinis esant tokiai tiriamosios medžiagos koncentracijai, kurią galima tinkamai nustatyti pakankamu tikslumo ir preciziškumo lygiu. Kiekybinio nustatymo ribą galima skaičiuoti naudojant atitinkamą standartą ar ėminį, ir ji gali būti nustatyta pagal žemiausią kalibravimo kreivės kalibravimo tašką, išskyrus tuščiąjį ėminį“.

Kiekybinio nustatymo riba (arba aptikimo riba – LOD) tinkamai gali būti apskaičiuota tik atskiroms medžiagoms. Kadangi „PFAS suma“ PFAS parametrų vertės yra 20 atskirų medžiagų suma, rekomenduojama, kad atskirų medžiagų kiekybinio nustatymo riba būtų 1,5 ng/l arba mažesnė, kad būtų gauta reikšminga visų aptiktų 20 PFAS skaitinė reikšmė ([5]). PFHxS, PFOA, PFOS ir PFNA (didelį susirūpinimą keliančios PFAS pagal 2020 m. EFSA vertinimą [5]) siektina kiekybinio nustatymo riba turėtų būti gerokai mažesnė nei 1,5 ng/l, kad būtų sumažintas galimas neigiamas poveikis ir būtų atsižvelgta į didelę šių keturių medžiagų toksikologinę svarbą.

2.3. *Ėminių ėmimo dažnumas*

Minimalus ėminių ėmimo ir analizės dažnumas nustatytas Direktyvos II priedo B dalies 1 lentelėje. Ėminių skaičius priklauso nuo toje vandens tiekimo teritorijoje per dieną paskirstomo arba pagaminamo geriamojo vandens tūrio.

Atsižvelgiant į atitinkamai pagal Direktyvos 8 ir 9 straipsnius atliktus vandens baseino ir tiekimo sistemos rizikos vertinimus, gali prireikti ėminius imti kitu dažnumu.

3. **Parametro „PFAS suma“ stebėsenos analizės metodai**

3.1. *Metodų taikymo sritis*

Direktyvos I priedo B dalyje apibrėžtas parametras „PFAS suma“ yra 20 atskirų susirūpinimą keliančių PFAS medžiagų (tikslinių medžiagų) iš daugelio galimų PFAS (PFAS iš viso) pogrupis. Šios 20 atskirų medžiagų yra išvardytos Direktyvos III priedo B dalies 3 punkte.

„PFAS suma“ cheminių medžiagų sudėtyje yra perfluoralkilinta trijų arba daugiau kaip trijų anglies atomų dalis (t. y. –CnF_2n–, n ≥ 3) arba perfluoroalkileterio dviejų arba daugiau kaip dviejų anglies atomų dalis (t. y. –CnF_2nOCmF_2m–, n ir m ≥ 1). Bendrą grandinės ilgį sudaro 4–13 anglies atomų su 10 perfluoralkilo karboksirūgščių (PFCA) ir 10 perfluoralkilsulfonrūgščių (PFSA). **1 lentelėje** pateikta 20 atskirų PFAS apžvalga. Visų 20 medžiagų sumos parametro vertė yra 0,10 µg/l.

Dėl šios Direktyvoje pateiktos apibrėžties į parametrą „PFAS suma“ neįtraukiami ultratrumposios grandinės PFAS junginiai, turintys du arba tris anglies atomus. Tai visų pirma susiję su trifluoracto rūgštimi (TFA) ir perfluorpropano rūgštimi (PFPrA), taip pat trifluormetansulfonrūgštimi (TFMS), perfluoretansulfonrūgštimi (PFEtS) ir perfluorpropansulfonrūgštimi (PFPrS).

Šiose gairėse laikoma, kad 20 medžiagų, nurodytų Direktyvos III priedo B dalies 3 punkte (žr. **1 lentelę**), apima linijinius ir šakotuosius izomerus. Pagal Direktyvą praneštos masės koncentracijos turėtų apimti visų izomerų sumą.

1 lentelė.

Direktyvos III priedo B dalies 3 punkte išvardytos PFAS, kurios turi būti analizuojamos pranešant apie parametro „PFAS suma“ vertę (* Direktyvoje nepaminėta santrumpa)

Anglies grandinės ilgis	Perfluoralkilo karboksirūgštys (PFCA)	Perfluoralkilsulfonrūgštys (PFSA)
4	Perfluorbutano rūgštis (PFBA)	Perfluorbutansulfonrūgštis (PFBS)

([5]) Pažymėtina, kad šiuo metu geriausia pasiektina atskiros PFAS medžiagos kiekybinio nustatymo riba yra maždaug 0,1 ng/l arba dar mažesnė (taikant LC-MS/MS po koncentravimo, pvz., pagal standarto EN 17892 B dalį).

Anglies grandinės ilgis	Perfluoralkilo karboksirūgštys (PFCA)	Perfluoralkilsulfonrūgštys (PFSA)
5	Perfluorpentano rūgštis (PFPA)	Perfluorpentansulfonrūgštis(PFPS)
6	Perfluorheksano rūgštis (PFHxA)	Perfluorheksansulfonrūgštis(PFHxS)
7	Perfluorheptano rūgštis (PFHpA)	Perfluorheptansulfonrūgštis(PFHpS)
8	Perfluoroktano rūgštis (PFOA)	Perfluoroktansulfonrūgštis (PFOS)
9	Perfluornonano rūgštis (PFNA)	Perfluornonansulfonrūgštis (PFNS)
10	Perfluordekano rūgštis (PFDA)	Perfluordekansulfonrūgštis (PFDS)
11	Perfluorundekano rūgštis (PFUnDA)	Perfluorundekansulfonrūgštis (PFUnDS) *
12	Perfluordodekano rūgštis (PFDoDA)	Perfluordodekansulfonrūgštis (PFDoDS) *
13	Perfluortridekano rūgštis (PFTrDA)	Perfluortridekansulfonrūgštis (PFTrDS) *

Siekiant atlikti pavienių nelakiųjų organinių likutinių medžiagų (tikslinių medžiagų), kurių cheminės savybės panašios į PFAS savybes, analitinį vertinimą, pažangiausia technologija yra skysčių chromatografija ir dviguboji masių spektrometrija (LC-MS/MS) (žr. 3.2 punkte „Analizės metodai“ išvardytus metodus). Paprastai nefiltruotas geriamasis vanduo analizuojamas paėmus ėminį pagal tinkamą ėminių ėmimo procedūrą.

Analizės metodas gali apimti kitas patvirtintas į PFAS panašias alternatyvas ir PFAS pakaitalus bei panašias organines likutines medžiagas, pavyzdžiui, fluortelomersulfonrūgštis arba perfluorsulfonamidus. Metodo taikytojas gali įtraukti daugiau medžiagų, tinkamai patvirtinęs kiekvieną integruojamą medžiagą, suprasdamas, kad parametro „PFAS suma“ analizės rezultatas apima tik Direktyvos III priedo B dalies 3 punkte nurodytas medžiagas.

3.2. ***Analizės metodai***

Analizės metodai turėtų atitikti bendruosius ir konkrečius parametrui „PFAS“ taikomus reikalavimus, nustatytus Direktyvos III priede. Rekomenduojami parametro „PFAS suma“ analizės metodai:

— standarto EN 17892:2024 A dalis	(LC-MS po tiesioginio injekavimo);
— standarto EN 17892:2024 B dalis	(LC-MS po KFE koncentravimo).

Standarto EN 17892 A ir B dalys yra skirtos ir patvirtintos visoms 20 tikslinių medžiagų, įtrauktų į Direktyvos parametrą „PFAS suma“. Standartas EN 17892 yra pirmasis standartinis metodas, kuriuo užtikrinamas visiškas Europos tarplaboratorinio tyrimo patvirtinimas.

Galima taikyti kitus lygiaverčius standartinius metodus, jei jie atitinka bendruosius ir konkrečius Direktyvos III priede nustatytus parametrui „PFAS“ taikomus reikalavimus.

3.3. ***Analizės metodų veiksmingumo kriterijai***

3.3.1. *Kiekybinio nustatymo riba*

Šiose gairėse laikoma, kad pagal Direktyvos III priedo B dalies 1 punkte nustatytą 30 proc. parametro vertės (0,10 µg/l) kiekybinio nustatymo ribos reikalavimą vidutinė kiekvieno iš 20 tikslinių junginių kiekybinio nustatymo riba yra 1,5 ng/l, kad būtų galima išmatuoti 30 proc. (30 ng/l) parametro „PFAS suma“ vertės.

Europos ekspertinių laboratorijų tyrimas [3] parodė, kad visų 20 tikslinių PFAS medžiagų vidutinė kiekybinio nustatymo riba buvo 1,38 ng/l (suapvalinus – 1,4 ng/l) taikant tiesioginio injekavimo metodą (A dalis) ir 1,28 ng/l (suapvalinus – 1,3 ng/l) taikant kietafazę ekstrakciją (KFE) (B dalis). Atlikus tyrimą paaiškėjo, kad abu metodai iš esmės atitinka Direktyvos III priedo B dalies reikalavimus. Metodo taikytojas turėtų patvirtinti kiekybinio nustatymo ribų atitiktį konkrečioms vidaus sąlygoms.

Tyrimas parodė, kad taikant abi standarto EN 17892:2024 dalis galima užtikrinti reikalavimus atitinkančias kiekybinio nustatymo ribas, kurių vidutinė vertė yra mažesnė nei 1,5 ng/l. KFE metodas pasižymi didesniu jautriu dėl po to atliekamo koncentravimo etapo. Laboratorijos turėtų įrodyti pakankamą jautrį pagal Direktyvos reikalavimus ir įdiegtą kokybės valdymo sistemą (pvz., standartą EN ISO/IEC 17025). Optimaliomis sąlygomis turėtų būti galima užtikrinti maždaug 0,1 ng/l ar net mažesnes kiekybinio nustatymo ribas. Šiame itin mažų koncentracijų intervale siekiant labai mažų kiekybinio nustatymo ribų ribojamasis veiksnys yra aplinkos ir laboratorijos sąlygos.

3.3.2. *Matavimo neapibrėžtis*

Tas pats Europos ekspertinių laboratorijų tyrimas [3] taip pat parodė, kad atskiros išplėstinės matavimo neapibrėžtys gali būti gerokai mažesnės nei Direktyvoje nurodyta 50 proc. riba. Taikant A dalį (tiesioginis injekavimas), vidutinės 20 PFAS parametro „PFAS suma“ matavimo neapibrėžtys siekė 23–31 proc., o standartiniai nuokrypiai siekė 10–16 proc. Taikant B dalį (po KFE atliekamo koncentravimo metodas), vidutinės matavimo neapibrėžtys siekė 18–39 proc., o standartiniai nuokrypiai siekė 5–17 proc. Metodo taikytojas turėtų patvirtinti neapibrėžties atitiktį konkrečioms vidaus sąlygoms.

4. **Parametro „PFAS iš viso“ stebėsenos analizės metodai**

4.1. ***Metodų taikymo sritis***

Į parametrą „PFAS iš viso“ įtrauktų medžiagų grupė Direktyvoje apibrėžiama kaip „perfluoralkilintų ir polifluoralkilintų cheminių medžiagų iš viso“. Direktyvoje nepateikiama konkretesnė parametro apibrėžtis.

Vienintelė plačiai sutarta PFAS apibrėžtis, kuri buvo turima priimant Direktyvą, buvo 2018 m. EBPO techninė apibrėžtis [1]. Ta apibrėžtis buvo peržiūrėta 2021 m., t. y. po to, kai buvo priimta Direktyva [2]; dabar ji apima trifluoracto rūgštį (TFA). TFA, ultratrumposios grandinės PFAS, yra hidrofilinė, mobili ir patvari medžiaga, kuri į vandens ciklą pirmiausia patenka skylant įvairioms fluorocheminėms medžiagoms ir iš pasklidosios taršos šaltinių. Neapdoroto vandens šaltiniuose yra daug įvairių galimų TFA šaltinių, įskaitant pesticidus, aušalus, nuotekų valymą ir pramoninę taršą.

Turimi TFA iš neapdoroto vandens šaltinių stebėsenos visose valstybėse narėse rezultatai rodo, kad TFA koncentracija atitikties vietoje gali gerokai viršyti Direktyvoje nustatytą parametro „PFAS iš viso“ vertę.

TFA poveikį sveikatai šiuo metu vertina Pasaulio sveikatos organizacija (PSO), remdamasi naujausiomis mokslo žiniomis. Atsižvelgdama į šio vertinimo rezultatus, PSO galėtų pateikti naujų rekomendacijų dėl TFA koncentracijos geriamajame vandenyje.

Šiose techninėse gairėse pateikiamos rekomendacijos, kaip traktuoti stebėti TFA pagal parametrą „PFAS iš viso“.

4.2. ***Analizės metodai***

Analizės metodais turėtų būti atsižvelgiama tiek į bendrąsias, tiek į konkrečias specifikacijas, susijusias su parametru „PFAS“ ir nustatytas Direktyvos III priede „Parametrų analizės specifikacijos“.

4.2.1. *Pakaitiniai parametro „PFAS iš viso“ stebėsenos metodai*

Šiuo metu nė vienu analizės metodu negalima visiškai aprėpti ar kiekybiškai įvertinti visų galimų medžiagų, priklausančių didžiulei medžiagų klasei, pasižyminčiai įvairiomis molekulinėmis masėmis ir cheminėmis bei struktūrinėmis savybėmis. Šiuo atžvilgiu turi būti laikoma, kad kiekvienas organinių liekanų analizės metodas turi savo – platesnį arba siauresnį – analitinį intervalą. Parametras „PFAS iš viso“ yra tipinis suminis parametras, ir visi rekomenduojami metodai gali duoti naudingų rezultatų ir būti pakaitiniai jo matavimo būdai. Daugiau informacijos pateikiama išsamioje techninio ir socialinio bei ekonominio vertinimo ataskaitoje [3].

Šiuo metu šiose gairėse rekomenduojami metodai, kuriuos galima naudoti kaip pakaitinius parametro „PFAS iš viso“ matavimo būdus, nėra nei standartizuoti, nei suderinti; rekomendacijose aptariami analizės principai, tačiau nepateikiama gairių, kaip paruošti ėminį:

1. TOP tyrimas (bendras oksiduojamųjų pirmtakų tyrimas);

2. EOF-CIC (ekstrahuojamo organinio fluoro (EOF) nustatymas taikant deginimą atliekant jonų chromatografiją (CIC));

3. įtariamų ir netikslinių junginių LC-HRMS analizė (taikant skysčių chromatografijos ir didelės skyros masių spektrometrijos metodą).

1. Taikant **bendro oksiduojamųjų pirmtakų (TOP) tyrimo metodus**, atliekama oksidacija persulfatu šarminiame tirpale. Bendro oksiduojamųjų pirmtakų (TOP) tyrimo metodai taikomi būtent toms PFAS, kurios oksiduojasi į perfluorintas karboksirūgštis ir kelia labai nedidelę riziką, kad bus nustatyta per didelė susirūpinimą keliančio lygio PFAS apkrova. Perfluorinti eterių junginiai ir galimai kitos klasės nesioksiduoja į perfluorintas karboksirūgštis. Kartu su nevisiškos pirmtakų konversijos rizika esama didelės rizikos, kad parametras „PFAS iš viso“ bus nepakankamai įvertintas. Visi oksidacijos produktai turi būti kiekybiškai įvertinti ir apibendrinti pakaitinės analizės rezultatuose, pateikiamuose kaip **„PFAS iš viso$_{TOP}$“ ng/l.**

2. Pagal Direktyvą **EOF-CIC metodai** parametro „PFAS iš viso“ atžvilgiu yra įtraukūs ir kiekybiniai, todėl rizika, kad susirūpinimą keliančio lygio PFAS apkrova bus nepakankamai įvertinta, yra nedidelė. Dabartiniai EOF metodai apima ne PFAS, įskaitant CF grupes ir neorganines medžiagas, pvz., PF_6^-, BF_4^- ir galimai kitas F^- rūšis. Kiekybiniuose rezultatuose pateikiama ekstrahuojamo fluoro koncentracija (**ng/l F**), kurią reikia konvertuoti į pakaitinę PFAS masės koncentraciją (rekomenduojama naudoti PFOA masės ekvivalentus), kad galima būtų palyginti su parametro verte. Konversijos koeficientas, kurį taikant pagal fluoro masės koncentraciją apskaičiuojama $PFOA_{ekv}$ vertė, yra 1,45 ([6]). 345 ng/l F masės koncentracija atitinka 500 ng/l $PFOA_{ekv}$ masės koncentraciją. Kitų galimų F junginių poveikis nėra pakankamai ištirtas, todėl gali būti viršyta 0,50 µg/l (500 ng/l) parametro vertė. Pakaitiniai analizės rezultatai pateikiami kaip „**PFAS iš viso$_{EOF\text{-}CIC,PFOAekv}$“ ng/l $PFOA_{ekv}$**.

3. **LC-HRMS analizė**, kaip įtariamų ir netikslinių PFAS analizė naudojant skysčių chromatografijos ir didelės skyros masių spektrometrijos metodą, nepriklauso nuo to, ar yra atskirų analizės standartų, todėl ją taikant galima aptikti gerokai daugiau junginių nei taikant tikslinę analizę (platus analizės intervalas). Tai veiksmingas metodas, padedantis spręsti nežinomos taršos problemą, tačiau kol kas turimi metodai yra iš dalies grindžiami mokslu ir iš dalies ekspertų vertinimu, todėl rezultatai yra tik pusiau kiekybiniai. Įtariamų ir netikslinių junginių analizės metodų selektyvumas priklauso nuo didelės skyros masių spektrometrijos duomenų apdorojimo proceso eigos, todėl jais užtikrinamas žemesnis specifiškumo lygis nei taikant tikslinę analizę. Klaidingai neigiamų ir klaidingai teigiamų rezultatų rizika priklauso nuo reikšmingumo lygio, kuriuo apie aptiktus signalus galima pranešti kaip apie patvirtintas PFAS. Pakaitiniai analizės rezultatai pateikiami kaip „**PFAS iš viso$_{HRMS}$“ ng/l**.

Nė vienu iš šių trijų pakaitinių metodų negalima tiksliai kiekybiškai įvertinti parametro „PFAS iš viso“, tačiau juos taikant galima pateikti pakaitinius jo matavimus. Taikant visus tris metodus, parengiamasis ėminių apdorojimas yra labai svarbus. Kai kuriais atvejais šiam etapui reikia skirti daug dėmesio, kad ateityje būtų užtikrintas tolesnis derinimas ir patvirtinimas.

([6]) $PFOA_{ekv}$ = [F koncentracija / (n_F *MW_F)] x MW_{PFOA} = F koncentracija * 1,45 (kai n_F = 15, MW_F = 19 g/mol. ir MW_{PFOA} = 414 g/mol.).

Trys pakaitiniai metodai nebuvo visiškai patvirtinti ultratrumposios grandinės PFAS (pvz., TFA) ir kitoms organinėms fluoro cheminėms medžiagoms, pavyzdžiui, fluorintiems vaistams, fluorintiems pesticidams ir jų fluorintiems skilimo produktams, turintiems bent vieną $-CF_3$ arba $-CF_2-$ grupę, matuoti. Konkrečiai, TFA regeneravimas gali labai skirtis priklausomai nuo ėminio paruošiamojo apdorojimo. Todėl TFA regeneravimą rekomenduojama patikrinti ir dokumentuoti. 500 ng/l TFA masės koncentracija atitinka apie 250 ng/l F koncentraciją, apskaičiuotą taikant fluorui būdingą metodą, pvz., EOF-CIC, jei regeneruojama 100 proc. TFA. Išsamesnė analitinė informacija pateikiama išsamioje techninio ir socialinio bei ekonominio vertinimo ataskaitoje [3].

Vis dar trūksta patikimų duomenų apie matavimo neapibrėžtį ir kiekybinio nustatymo ribą taikant daugumą pirmiau minėtų metodų. Tai reiškia, kad dar neįmanoma užtikrinti atitikties Direktyvos III priedo B dalyje nustatytiems analitinio veiksmingumo reikalavimams, taikomiems parametrui „PFAS iš viso“. Todėl rekomenduojama pakaitinius metodus derinti su tarplaboratoriniais tyrimais, taip pat tobulinti parengiamąjį apdorojimą ir susijusius duomenis, kad būtų pašalintos PFAS. Taip pat rekomenduojama įtraukti tikslines medžiagas, kad būtų užtikrinta atitiktis III priedo reikalavimams, taikomiems parametrui „PFAS iš viso“.

4.2.2. *Parametro „PFAS iš viso“ analitinės ataskaitos*

Rengiant parametro „PFAS iš viso“ rezultatų analitines ataskaitas, turėtų būti įvertintas ultratrumposios grandinės PFAS TFA kiekis žmonėms vartoti skirtame vandenyje, nes TFA koncentracija galėtų (gerokai) viršyti Direktyvoje nustatytą parametro „PFAS iš viso“ vertę.

Komisija rekomenduoja pranešant apie parametro „PFAS iš viso“ analizės rezultatus taikyti toliau nurodytą metodą:

1 etapas.	Nustatomas parametro „PFAS iš viso“ ([PFAS iš viso]) analizės rezultatas, taikant vieną iš trijų rekomenduojamų pakaitinių analizės metodų, nurodant, kuris metodas buvo taikytas ([PFAS iš $viso_{TOP}$], [PFAS iš $viso_{EOF\text{-}CIC\ PFOAekv}$] arba [PFAS iš $viso_{HRMS}$]).
2 etapas.	Nustatomas TFA analizės rezultatas, taikant tikslinį analizės metodą. Tikslinis metodas turėtų atitikti Direktyvos III priede nustatytus reikalavimus, visų pirma B dalies reikalavimus dėl parametro „PFAS iš viso“.
3 etapas.	Analitinė ataskaita apima [PFAS iš viso], [TFA] bei [PFAS iš viso] ir [TFA] ataskaitas, nurodant, kuris pakaitinis metodas ir tikslinis metodas buvo taikyti.
4 etapas.	Jei [PFAS iš viso] ir [TFA] < 0, rekomenduojama 3 etape nurodytus analizės rezultatus pažymėti kaip negalutinius.

5. **Nuorodos**

[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] Galutinė ataskaita dėl paramos kuriant ir rengiant PFAS medžiagų technines gaires pagal naujos redakcijos Geriamojo vandens direktyvą, Paslaugų sutartis Nr. 090202/2023/890359/SER/ENV.C.2.

[4] 2009 m. liepos 31 d. **Komisijos direktyva 2009/90/EB**, kuria pagal Europos Parlamento ir Tarybos direktyvą 2000/60/EB nustatomos vandens cheminės analizės ir vandens būklės stebėsenos techninės specifikacijos (OL L 201, 2009 8 1, p. 36).

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