Úradný vestník
Európskej únie

SK
Séria C

C/2024/4910

7.8.2024

Oznámenie Komisie

Technické usmernenia týkajúce sa metód analýzy na monitorovanie perfluóralkylovaných a polyfluóralkylovaných látok (PFAS) vo vode určenej na ľudskú spotrebu

(C/2024/4910)

Obsah

Strana

Skratky 1

1. Úvod 3

2. Ustanovenia smernice o pitnej vode týkajúce sa monitorovania PFAS 3

2.1. *Parametrické hodnoty* 3

2.2. *Limity detekcie (limit kvantifikácie)* 3

2.3. *Frekvencia odberu vzoriek* 4

3. Metódy analýzy na monitorovanie parametra „súčet PFAS“ 4

3.1. *Rozsah metód* 4

3.2. *Metódy analýzy* 5

3.3. *Výkonnostné kritériá pri metódach analýzy* 6

3.3.1. Limit kvantifikácie 6

3.3.2. Neistota merania 6

4. Metódy analýzy na monitorovanie parametra „PFAS spolu“ 6

4.1. *Rozsah metód* 6

4.2. *Metódy analýzy* 6

4.2.1. Metódy používané ako zástupné metódy v prípade parametra „PFAS spolu“ 7

4.2.2. Predkladanie analytických správ o parametri „PFAS spolu“ 8

5. Referenčné dokumenty 8

Skratky ([1])

PFAS	perfluóralkylované a polyfluóralkylované látky

Aniónové PFAS

PFAA	perfluóralkylované kyseliny
PFCA	perfluóralkylované karboxylové kyseliny
TFA	trifluóracetát, takisto často používaná skratka kyseliny trifluóroctovej (TFAA)
PFPrA	kyselina perfluórpropiónová
PFBA	kyselina perfluórbutánová
PFPeA	kyselina perfluórpentánová
PFHxA	kyselina perfluórhexánová

([1]) V prípade PFAS sa v čo najväčšej možnej miere použilo názvoslovie uvedené v OECD (2021) [2].

PFHpA	kyselina perfluórheptánová
PFOA	kyselina perfluóroktánová
PFNA	kyselina perfluórnonánová
PFDA	kyselina perfluórdekánová
PFUnDA	kyselina perfluórundekánová
PFDoDA	kyselina perfluórdodekánová
PFTrDA	kyselina perfluórtridekánová
PFSAs	perfluóralkylované sulfónové kyseliny
TFMS	kyselina trifluórmetánsulfónová
PFEtS	kyselina perfluóretánsulfónová
PFPrS	kyselina perfluórpropánsulfónová
PFBS	kyselina perfluórbutánsulfónová
PFPeS	kyselina perfluórpentánsulfónová
PFHxS	kyselina perfluórhexánsulfónová
PFHpS	kyselina perfluórheptánsulfónová
PFOS	kyselina perfluóroktánsulfónová
PFNS	kyselina perfluórnonánsulfónová
PFDS	kyselina perfluórdekánsulfónová
PFUnDS	kyselina perfluórundekánsulfónová
PFDoDS	kyselina perfluórdodekánsulfónová
PFTrDS	kyselina perfluórtridekánsulfónová

Ostatné skratky

CIC	spaľovacia iónová chromatografia
DWD	smernica o pitnej vode [smernica (EÚ) 2020/2184]
EC	Európska komisia
EFSA	Európsky úrad pre bezpečnosť potravín
EOF	extrahovateľný organicky viazaný fluór
GC	plynová chromatografia
HRMS	hmotnostná spektrometria s vysokým rozlíšením
ISO	Medzinárodná organizácia pre normalizáciu
LC	kvapalinová chromatografia
LOD	limit detekcie
LOQ	limit kvantifikácie
MS	hmotnostná spektrometria
MS/MS	tandemová hmotnostná spektrometria
SPE	extrakcia tuhou fázou
Skúška TOP	skúška celkového oxidovateľného prekurzora

1. Úvod

Smernicou Európskeho parlamentu a Rady (EÚ) 2020/2184 zo 16. decembra 2020 o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu (prepracované znenie) ([2]) (ďalej len „smernica“ alebo „smernica o pitnej vode“), ktorá nadobudla účinnosť 12. januára 2021, sa zaviedli parametre a parametrické hodnoty pre perfluóralkylované a polyfluóralkylované látky (PFAS). V prípade parametra „*PFAS spolu*“ je stanovená hodnota 0,50 µg/l (500 ng/l) a v prípade parametra „*súčet PFAS*“, ktorý zahŕňa zoznam 20 PFAS, je stanovená hodnota 0,10 µg/l (100 ng/l) ([3]). Členské štáty sú povinné dosiahnuť súlad s týmito parametrami do 12. januára 2026 ([4]). Na účely transpozície tejto smernice môžu vo svojich vnútroštátnych právnych predpisoch zahrnúť prísnejšie hodnoty alebo doplňujúce parametre.

V súlade s článkom 13 ods. 7 smernice o pitnej vode a na základe dôkladnej konzultácie s členskými štátmi sa v tomto dokumente určujú **technické usmernenia k metódam analýzy na monitorovanie PFAS v rámci parametrov „*PFAS spolu*“ a „*súčet PFAS*“ stanovených v prepracovanom znení smernice o pitnej vode**. Tieto technické usmernenia zahŕňajú výber analytických metód a prístupov, ktoré sa považujú za najvhodnejšie na monitorovanie uvedených parametrov, na základe technického a sociálno-hospodárskeho posúdenia [3].

Látky zahrnuté v parametri „*súčet PFAS*“ sú uvedené v časti B ods. 3 prílohy III k smernici.

Parameter „*PFAS spolu*“ sa v prílohe I k smernici vymedzuje ako „*súčet všetkých perfluóralkylovaných a polyfluóralkylovaných látok*“.

V celej EÚ sa zvyšuje počet prípadov vysokých koncentrácií PFAS v sladkej vode vrátane pitnej vody. Európska komisia preto nabáda členské štáty, aby bezodkladne konali podľa týchto usmernení s cieľom urýchliť monitorovanie PFAS a navrhli opatrenia na dosiahnutie súladu s parametrami podľa smernice o pitnej vode.

2. Ustanovenia smernice o pitnej vode týkajúce sa monitorovania PFAS

V článku 13 ods. 7 smernice sa stanovuje, že „*Komisia vypracuje technické usmernenia týkajúce sa metód analýzy monitorovania perfluóralkylovaných a polyfluóralkylovaných látok v parametroch ‚PFAS spolu‘ a ‚súčet PFAS‘ vrátane detekčných limitov, parametrických hodnôt a frekvencie odberu vzoriek*“.

Ďalej sa uvádzajú požiadavky na limity detekcie, parametrickú hodnotu a frekvenciu odberu vzoriek.

2.1. *Parametrické hodnoty*

Parametrické hodnoty sú stanovené v časti B prílohy I k smernici:

— „*PFAS spolu*“	= 0,50 µg/l
— „*Súčet PFAS*“	= 0,10 µg/l

Tieto parametrické hodnoty musia byť splnené v mieste zhody, ako sa stanovuje v článku 6 smernice, do 12. januára 2026.

2.2. *Limity detekcie (limit kvantifikácie)*

Minimálne kritérium pre limit kvantifikácie (LOQ) je 30 % parametrickej hodnoty alebo menej. Táto požiadavka je stanovená v časti B prílohy III k smernici s odkazom na vymedzenie LOQ v článku 2 bode 2 smernice Komisie 2009/90/ES [4].

([2]) Smernica Európskeho parlamentu a Rady (EÚ) 2020/2184 zo 16. decembra 2020 o kvalite vody určenej na ľudskú spotrebu (prepracované znenie) (Ú. v. EÚ L 435, 23.12.2020, s. 1).

([3]) Parametre a parametrické hodnoty pre PFAS sú uvedené v časti B prílohy I k smernici o pitnej vode. Zoznam PFAS zahrnutých v parametri „*súčet PFAS*“ je uvedený v časti B ods. 3 prílohy III.

([4]) Článok 25 prepracovaného znenia smernice o pitnej vode.

Znamená to, že LOQ by mal mať v prípade parametra „*súčet PFAS*“ hodnotu 30 ng/l (0,03 µg/l) alebo nižšiu a v prípade parametra „*PFAS spolu*“ hodnotu 150 ng/l (0,15 µg/l) alebo nižšiu. V článku 2 bode 2 smernice Komisie 2009/90/ES sa LOQ vymedzuje ako „stanovený násobok limitu detekcie pri hodnote koncentrácie determinantu, ktorý sa dá primerane určiť s prijateľnou presnosťou a precíznosťou. Limit kvantifikácie sa dá vypočítať s použitím príslušnej normy alebo vzorky a dá sa získať na základe najnižšieho kalibračného bodu na kalibračnej krivke s výnimkou slepej vzorky“.

LOQ [alebo limit detekcie (LOD)] sa dá primerane určiť len v prípade jednotlivých látok. Keďže parametrické hodnoty PFAS pre parameter „*súčet PFAS*“ predstavujú súčet 20 jednotlivých látok, s cieľom získať zmysluplný údaj pre všetkých 20 zistených PFAS sa pri jednotlivých látkach odporúča hodnota LOQ 1,5 ng/l alebo nižšia ([5]). V prípade látok PFHxS, PFOA, PFOS a PFNA (čo sú PFAS, ktoré podľa hodnotenia EFSA z roku 2020 [5] vzbudzujú veľké obavy) by cieľový limit kvantifikácie mal byť výrazne nižší ako 1,5 ng/l, aby sa znížili potenciálne nepriaznivé účinky a zohľadnila vysoká toxikologická relevantnosť týchto štyroch látok.

2.3. *Frekvencia odberu vzoriek*

Minimálna frekvencia odberu vzoriek a analýzy je stanovená v časti B tabuľke 1 prílohy II k smernici. Počet vzoriek závisí od objemu pitnej vody distribuovanej alebo vyrábanej každý deň v rámci danej zásobovanej oblasti.

Z posúdenia rizika v súvislosti s plochami povodia a so systémom zásobovania vykonaného v súlade s článkom 8, resp. 9 smernice môže vyplynúť potreba inej frekvencie odberu vzoriek.

3. **Metódy analýzy na monitorovanie parametra „súčet PFAS“**

3.1. *Rozsah metód*

Parameter „*súčet PFAS*“ vymedzený v časti B prílohy I k smernici je podmnožinou 20 jednotlivých PFAS (cieľových látok) vzbudzujúcich obavy spomedzi veľkého počtu možných PFAS („*PFAS spolu*“). Týchto 20 jednotlivých látok je uvedených v časti B ods. 3 prílohy III k smernici.

Látky patriace do parametra „*súčet PFAS*“ obsahujú perfluóralkylový zvyšok s tromi alebo viacerými atómami uhlíka (t. j. $–C_nF_{2n}–$, n ≥ 3) alebo perfluóralkyléterový zvyšok s dvomi alebo viacerými atómami uhlíka (t. j. $–C_nF_{2n}OC_mF_{2m}–$, n a m ≥ 1). Celková dĺžka reťazca pozostáva zo 4 až 13 atómov uhlíka, pričom ide o desať perfluóralkylovaných karboxylových kyselín (PFCA) a desať perfluóralkylovaných sulfónových kyselín (PFSA). Prehľad 20 jednotlivých PFAS sa uvádza v **tabuľke 1**. Parametrická hodnota pre súčet všetkých 20 látok je 0,10 µg/l.

Vzhľadom na toto vymedzenie v smernici sú z parametra „*súčet PFAS*“ vylúčené zlúčeniny PFAS s ultrakrátkym reťazcom s dvomi alebo tromi atómami uhlíka. Týka sa to najmä kyseliny trifluóroctovej (TFA) a kyseliny perfluórpropiónovej (PFPrA), ako aj kyseliny trifluórmetánsulfónovej (TFMS), kyseliny perfluóretánsulfónovej (PFEtS) a kyseliny perfluórpropán-sulfónovej (PFPrS).

V kontexte týchto technických usmernení zahŕňa 20 látok uvedených v časti B ods. 3 prílohy III k smernici (pozri **tabuľku 1**) príslušné izoméry s lineárnym a rozvetveným reťazcom. Hmotnostné koncentrácie nahlásené podľa smernice majú zahŕňať súčet všetkých izomérov.

Tabuľka 1

PFAS uvedené v časti B ods. 3 prílohy III k smernici, ktoré sa majú analyzovať na účely vykazovania parametrickej hodnoty parametra „*súčet PFAS*“ (* skratka sa v smernici neuvádza).

Dĺžka uhlíkového reťazca	perfluóralkylované karboxylové kyseliny (PFCA)	perfluóralkylované sulfónové kyseliny (PFSA)
4	kyselina perfluórbutánová (PFBA)	kyselina perfluórbutánsulfónová (PFBS)

([5]) Treba poznamenať, že súčasný najlepší LOQ, ktorý možno dosiahnuť pri jednej látke PFAS, je približne 0,1 ng/l alebo dokonca nižší (podľa LC-MS/MS po obohacovaní, napr. podľa časti B normy EN 17892).

Dĺžka uhlíkového reťazca	perfluóralkylované karboxylové kyseliny (PFCA)	perfluóralkylované sulfónové kyseliny (PFSA)
5	kyselina perfluórpentánová (PFPA)	kyselina perfluórpentánsulfónová (PFPS)
6	kyselina perfluórhexánová (PFHxA)	kyselina perfluórhexánsulfónová (PFHxS)
7	kyselina perfluórheptánová (PFHpA)	kyselina perfluórheptánsulfónová (PFHpS)
8	kyselina perfluóroktánová (PFOA)	kyselina perfluóroktánsulfónová (PFOS)
9	kyselina perfluórnonánová (PFNA)	kyselina perfluórnonánsulfónová (PFNS)
10	kyselina perfluórdekánová (PFDA)	kyselina perfluórdekánsulfónová (PFDS)
11	kyselina perfluórundekánová (PFUnDA)	kyselina perfluórundekánsulfónová (PFUnDS) *
12	kyselina perfluórdodekánová (PFDoDA)	kyselina perfluórdodekánsulfónová (PFDoDS) *
13	kyselina perfluórtridekánová (PFTrDA)	kyselina perfluórtridekánsulfónová (PFTrDS) *

Najmodernejšou technológiou na analytické posudzovanie neprchavých jednotlivých organických stopových (cieľových) látok s chemickými vlastnosťami ako PFAS je kvapalinová chromatografia s tandemovou hmotnostnou spektrometriou (LC-MS/MS) (pozri metódy uvedené v odseku 3.2. *Metódy analýzy*). Bežne sa analyzuje nefiltrovaná pitná voda odobratá pomocou vhodného postupu odberu vzoriek.

Rozsah metódy analýzy môže zahŕňať iné validované alternatívy podobné PFAS a náhrady PFAS a podobné organické stopové látky, napríklad kyseliny fluórtelomérsulfónové alebo perfluórsulfónamidy. Používateľ metódy môže zahrnúť viac látok, a to po náležitej validácii každej integrovanej látky, za predpokladu, že analytický výsledok parametra „*súčet PFAS*“ zahŕňa len látky uvedené v časti B ods. 3 prílohy III k smernici.

3.2. ***Metódy analýzy***

Metódy analýzy by mali spĺňať všeobecné a osobitné požiadavky týkajúce sa parametra „*PFAS*“, ako sa stanovuje v prílohe III k smernici. V prípade parametra „*súčet PFAS*“ sú odporúčanými metódami analýzy:

— EN 17892:2024, časť A	(LC-MS, metóda priameho vstrekovania),
— EN 17892:2024, časť B	(LC-MS, obohacovacia metóda SPE).

Časti A a B normy EN 17892 sú vypracované a validované pre všetkých 20 cieľových látok zahrnutých v smernici do parametra „*súčet PFAS*“. EN 17892 je prvá štandardná metóda, ktorá poskytuje úplnú validáciu na základe európskej medzilaboratórnej štúdie.

Možno použiť iné ekvivalentné štandardné metódy, pokiaľ spĺňajú všeobecné a osobitné požiadavky týkajúce sa parametra „PFAS“, ako sa stanovuje v prílohe III k smernici.

3.3. ***Výkonnostné kritériá pri metódach analýzy***

3.3.1. *Limit kvantifikácie*

V týchto usmerneniach sa vychádza z predpokladu, že prostredníctvom požiadavky, aby bol LOQ na úrovni 30 % parametrickej hodnoty (0,10 µg/l), stanovenej v časti B ods. 1 prílohy III k smernici sa dosiahne priemerný LOQ 1,5 ng/l v prípade každej z 20 cieľových zlúčenín, čo znamená, že je možné namerať 30 % (30 ng/l) parametrickej hodnoty parametra „*súčet PFAS*“.

V prieskume európskych odborných laboratórií [3] sa preukázalo, že stredný LOQ všetkých 20 cieľových látok PFAS dosiahol pri metóde priameho vstrekovania (časť A) hodnotu 1,38 ng/l (zaokrúhlené na 1,4 ng/l) a pri metóde extrakcie tuhou fázou (SPE) (časť B) dosiahol hodnotu 1,28 ng/l (zaokrúhlené na 1,3 ng/l). V prípade oboch metód sa preukázalo, že sú v zásade v súlade s časťou B prílohy III k smernici. Používateľ metódy by mal validovať súlad LOQ v súvislosti s danými internými podmienkami.

Z prieskumu vyplynulo, že obe časti normy EN 17892:2024 sú schopné poskytnúť vyhovujúce LOQ so strednou hodnotou nižšou ako 1,5 ng/l. Prístup SPE býva citlivejší, keďže zahŕňa krok obohacovania. Laboratóriá by mali preukázať dostatočnú citlivosť v súlade s požiadavkami smernice a so zavedeným systémom riadenia kvality (napr. EN ISO/IEC 17025). Za optimálnych podmienok by malo byť možné dosiahnuť hodnoty LOQ približne 0,1 ng/l alebo dokonca nižšie. Pri veľmi nízkych LOQ sú v tomto rozsahu ultrastopových koncentrácií limitujúcim faktorom podmienky okolitého prostredia a laboratórne podmienky.

3.3.2. *Neistota merania*

Z toho istého prieskumu európskych odborných laboratórií [3] takisto vyplynulo, že jednotlivé rozšírené neistoty merania môžu byť výrazne pod limitom 50 %, ako sa uvádza v smernici. Stredné neistoty merania v prípade 20 PFAS patriacich do parametra „*súčet PFAS*“ sa pohybovali v rozsahu od 23 % do 31 % so štandardnou odchýlkou 10 % až 16 % v prípade časti A (priame vstrekovanie). V prípade časti B (SPE s obohacovaním) sa stredné neistoty merania pohybovali od 18 % do 39 % so štandardnou odchýlkou 5 % až 17 %. Používateľ metódy by mal validovať súlad neistôt v súvislosti s danými internými podmienkami.

4. **Metódy analýzy na monitorovanie parametra „PFAS spolu“**

4.1. ***Rozsah metód***

Rozsah látok zahrnutých do parametra „*PFAS spolu*“ sa v smernici vymedzuje ako „*súčet všetkých perfluóralkylovaných a polyfluóralkylovaných látok*“. V smernici sa neuvádza konkrétnejšie vymedzenie tohto parametra.

Jediným všeobecne dohodnutým vymedzením PFAS, ktoré bolo v čase prijatia smernice k dispozícii, bolo technické vymedzenie OECD z roku 2018 [1]. Uvedené vymedzenie bolo revidované v roku 2021, t. j. po prijatí smernice [2], v súčasnosti zahŕňa kyselinu trifluóroctovú (TFA). TFA, čo je PFAS s ultrakrátkym reťazcom, je hydrofilná, mobilná a perzistentná látka, ktorá vstupuje do vodného cyklu primárne prostredníctvom degradácie rôznych fluórovaných chemikálií a zo zdrojov difúznej kontaminácie. Existuje množstvo rôznych potenciálnych zdrojov TFA v zdrojoch surovej vody vrátane pesticídov, chladív, čistenia odpadových vôd a priemyselného znečistenia.

Z dostupných výsledkov monitorovania TFA v zdrojoch surovej vody v členských štátoch vyplýva, že koncentrácie TFA v mieste zhody môžu výrazne prekračovať parametrickú hodnotu parametra „*PFAS spolu*“ podľa smernice.

Účinky TFA na zdravie v súčasnosti posudzuje Svetová zdravotnícka organizácia (WHO) na základe najnovších vedeckých poznatkov. V závislosti od výsledkov tohto posúdenia by WHO mohla vydať nové odporúčania týkajúce sa koncentrácií TFA v pitnej vode.

Toto technické usmernenie obsahuje odporúčania, ako pristupovať k TFA v rámci parametra „*PFAS spolu*“.

4.2. ***Metódy analýzy***

Metódy analýzy by mali zohľadňovať všeobecné aj osobitné špecifikácie týkajúce sa parametra „*PFAS*“, ako sa stanovuje v prílohe III „*Špecifikácie pre analýzu parametrov*“ k smernici.

4.2.1. *Metódy používané ako zástupné metódy v prípade parametra „PFAS spolu“*

Žiadna analytická metóda v súčasnosti nedokáže úplne pokryť alebo kvantifikovať všetky možné látky v rozsiahlej triede látok so širokou škálou molekulových hmotností, ako aj s rôznymi chemickými a štrukturálnymi vlastnosťami. V tomto ohľade sa každá analytická metóda na stopovú analýzu organických látok musí považovať za metódu s vlastným širším či užším „analytickým oknom“. Parameter „*PFAS spolu*“ predstavuje typický parameter súčtu a všetky odporúčané metódy môžu poskytnúť užitočné výsledky a zástupný ukazovateľ na jeho meranie. Viac informácií možno nájsť v úplnej správe o technickom a sociálno-hospodárskom posúdení [3].

Metódy, ktoré sa odporúčajú v týchto usmerneniach ako zástupné metódy merania parametra „*PFAS spolu*“, nie sú v súčasnosti štandardizované ani harmonizované, odporúčania sa vzťahujú na zásady analýzy, ale neposkytujú usmernenie k príprave vzorky:

1. skúška TOP (skúška celkového oxidovateľného prekurzora),

2. EOF-CIC [extrahovateľný organický fluór (EOF)-spaľovacia iónová chromatografia (CIC)],

3. analýza látok vzbudzujúcich podozrenie a necieľových látok pomocou LC-HRMS (kvapalinová chromatografia s hmotnostnou spektromektriou s vysokým rozlíšením).

1. **Metódy skúšky TOP** zahŕňajú použitie oxidácie pomocou persulfátu v alkalickom roztoku. Prístupy založené na skúške TOP sú osobitne určené pre PFAS, ktoré oxidujú na perfluórované karboxylové kyseliny, a predstavujú veľmi malé riziko nadhodnotenia zaťaženia PFAS na úrovni obáv. Perfluórované éterové zlúčeniny a prípadne ďalšie triedy neoxidujú na perfluórované karboxylové kyseliny. Popri rizikách neúplnej konverzie prekurzora existuje vysoké riziko podhodnotenia parametra „*PFAS spolu*“. Všetky produkty oxidácie sa musia kvantifikovať a zhrnúť v zástupnom analytickom výsledku, ktorý sa uvádza ako „***PFAS spolu*$_{TOP}$**“ v **ng/l**.

2. **Metódy EOF-CIC** sú prípustné a kvantitatívne na účely parametra „*PFAS spolu*“ podľa smernice a existuje pri nich nízke riziko podhodnotenia zaťaženia PFAS na úrovni obáv. Súčasné metódy EOF zahŕňajú látky iné ako PFAS vrátane skupín CF a anorganických látok, napríklad PF_6^-, BF_4^-, a prípadne aj iné druhy F^-. Kvantitatívne výsledky poskytujú koncentrácie extrahovateľného fluóru (**ng/l F**), ktoré je potrebné previesť na zástupnú hmotnostnú koncentráciu PFAS (odporúčajú sa hmotnostné ekvivalenty PFOA), ktorá sa porovná s parametrickou hodnotou. Konverzný faktor na získanie $PFOA_{eq}$ z hmotnostnej koncentrácie fluóru je 1,45 ([6]). Hmotnostná koncentrácia 345 ng/l F zodpovedá hmotnostnej koncentrácii 500 ng/l $PFOA_{eq}$. Pozadie iných možných F-zlúčenín nie je dobre preskúmané a môže viesť k prekročeniu parametrickej hodnoty 0,50 µg/l (500 ng/l). Zástupné analytické výsledky sa uvádzajú ako „***PFAS spolu*$_{EOF\text{-}CIC,PFOA_{eq}}$**“ **v ng/l $PFOA_{eq}$**.

3. **Analýza LC-HRMS** ako analýza PFAS vzbudzujúcich podozrenie a necieľových PFAS pomocou LC – (HR)MS nezávisí od dostupnosti jednotlivých analytických štandardov, a preto môže odhaliť výrazne vyšší počet zlúčenín než analýza cieľových látok (široké analytické okno). Ide o robustný prístup k riešeniu otázky neznámej kontaminácie, ale dostupné metódy sú v súčasnosti čiastočne založené na vede a čiastočne na odbornom posudku a poskytujú len polokvantitatívne výsledky. Selektívnosť metód zameraných na látky vzbudzujúce podozrenie a necieľové látky závisí od pracovného postupu spracovania údajov o HRMS, z čoho vyplýva nižšia úroveň špecifickosti než pri analýze cieľových látok. Riziko falošne negatívnych a falošne pozitívnych výsledkov závisí od úrovne významnosti, s akou možno zistené signály vykázať ako potvrdené PFAS. Zástupné analytické výsledky sa uvádzajú ako „***PFAS spolu*$_{HRMS}$**“ **v ng/l**.

Ani jednou z týchto troch zástupných metód nemožno parameter „*PFAS spolu*“ presne kvantifikovať, ale dajú sa využiť na zástupné merania tohto parametra. Pri všetkých troch metódach je rozhodujúca predúprava vzorky. V niektorých prípadoch je nutné venovať tejto fáze veľkú pozornosť v záujme dosiahnutia ďalšej harmonizácie a validácie v budúcnosti.

([6]) $PFOA_{eq}$ = [Koncentrácia F / (n_F *MW_F)] x MW_{PFOA} = Koncentrácia F * 1,45 (kde n_F =15, MW_F = 19 g/mol a MW_{PFOA} = 414 g/mol).

Tieto tri zástupné metódy nie sú plne validované pre PFAS s ultrakrátkym reťazcom (napr. TFA) a iné organické fluórované chemické látky, ako sú fluórované lieky, fluórované pesticídy a ich fluórované produkty rozkladu aspoň s jednou skupinou $-CF_3$ alebo $-CF_2-$. Konkrétne v prípade TFA sa výťažnosť môže výrazne líšiť v závislosti od predúpravy vzorky. Preto sa odporúča výťažnosť TFA overiť a zdokumentovať. Hmotnostná koncentrácia 500 ng/l TFA zodpovedá koncentrácii približne 250 ng/l F pri výpočte pomocou metódy špecifickej pre fluór, ako je EOF-CIC, za predpokladu dosiahnutia 100 % výťažnosti TFA. Podrobnejšie analytické informácie sú uvedené v úplnej správe o technickom a sociálno-hospodárskom posúdení [3].

Pri väčšine uvedených metód stále chýbajú spoľahlivé údaje o neistote merania a o LOQ. Znamená to, že zatiaľ nie je možné zabezpečiť súlad s výkonnostnými požiadavkami na analýzy stanovenými pre parameter „*PFAS spolu*“ v časti B prílohy III k smernici. Preto sa odporúča používať zástupné metódy v spojení s medzilaboratórnymi testmi, ako aj vypracovať údaje o predúprave a súvisiace údaje na odstránenie PFAS. Takisto sa odporúča zahrnúť cieľové látky, aby sa dosiahol súlad s požiadavkami prílohy III týkajúcimi sa parametra „*PFAS spolu*“.

4.2.2. *Predkladanie analytických správ o parametri „PFAS spolu“*

Na účely predkladania analytických správ o výsledkoch parametra „*PFAS spolu*“ by sa mal vyhodnotiť príspevok TFA PFAS s ultrakrátkym reťazcom vo vode určenej na ľudskú spotrebu, keďže koncentrácia TFA by mohla (výrazne) prekročiť parametrickú hodnotu parametra „*PFAS spolu*“ podľa smernice.

Komisia odporúča tento prístup k predkladaniu správ o analytických výsledkoch parametra „*PFAS spolu*“:

1. krok:	Určiť analytický výsledok parametra „*PFAS spolu*“ ([PFAS spolu]) pomocou jednej z troch odporúčaných zástupných metód analýzy, a to s uvedením použitej metódy ([PFAS $spolu_{TOP}$], [PFAS $spolu_{EOF\text{-}CIC\ PFOAeq}$] alebo [PFAS $spolu_{HRMS}$]).
2. krok:	Určiť analytický výsledok pre látku TFA ([TFA]) pomocou zacielenej metódy analýzy. Zacielená metóda by mala byť v súlade s požiadavkami stanovenými v prílohe III k smernici, najmä s požiadavkami v časti B týkajúcimi sa parametra „*PFAS spolu*“.
3. krok:	Analytická správa obsahuje údaje o [PFAS spolu], [TFA] a [PFAS spolu] − [TFA], a to s uvedením použitej zástupnej metódy a zacielenej metódy.
4. krok:	Ak [PFAS spolu] − [TFA] < 0, odporúča sa označiť vykázané analytické výsledky v 3. kroku ako nejednoznačné.

5. **Referenčné dokumenty**

[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* [Na ceste k novej komplexnej globálnej databáze perfluóralkylovaných a polyfluóralkylovaných látok (PFAS): Súhrnná správa o aktualizácii zoznamu perfluóralkylovaných a polyfluóralkylovaných látok OECD z roku 2007]. Redigované vydavateľstvom OECD Publishing. Paríž (Edícia OECD o riadení rizík, 39).

[2] **OECD (2021)**: *Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance* (Zosúladenie terminológie v oblasti perfluóralkylovaných a polyfluóralkylovaných látok: Odporúčania a praktické usmernenia). Redigované vydavateľstvom OECD Publishing. Paríž (Edícia OECD o riadení rizík, 61).

[3] *Final report on the support for developing and drafting technical guidelines on PFAS substances under the recast Drinking Water Directive* (Záverečná správa o podpore pri vypracovaní a navrhovaní technických usmernení k látkam PFAS podľa prepracovaného znenia smernice o pitnej vode), zmluva o poskytnutí služby č. 090202/2023/890359/SER/ENV.C.2.

[4] **SMERNICA KOMISIE 2009/90/ES** z 31. júla 2009, ktorou sa v súlade so smernicou Európskeho parlamentu a Rady 2000/60/ES ustanovujú technické špecifikácie pre chemickú analýzu a sledovanie stavu vôd (Ú. v. EÚ L 201, 1.8.2009, s. 36).

[5] **EFSA (2020):** Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food (Riziko pre ľudské zdravie súvisiace s prítomnosťou perfluóralkylovaných látok v potravinách) (europa.eu).