



### Zawiadomienie Komisji

## Wytyczne techniczne dotyczące metod analizy do celów monitorowania substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS) w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi

(C/2024/4910)

### Spis treści

	Strona
Skróty .....	1
1. Wprowadzenie .....	3
2. Przepisy dyrektywy w sprawie wody pitnej dotyczące monitorowania PFAS .....	3
2.1. Wartości parametryczne .....	3
2.2. Granice wykrywalności (granica oznaczalności) .....	3
2.3. Częstotliwość pobierania próbek .....	4
3. Metody analizy do celów monitorowania parametru „Suma PFAS” .....	4
3.1. Zakres metod .....	4
3.2. Metody analizy .....	5
3.3. Kryteria skuteczności metod analizy .....	6
3.3.1. Granica oznaczalności .....	6
3.3.2. Niepewność pomiaru .....	6
4. Metody analizy do celów monitorowania parametru „PFAS ogółem” .....	6
4.1. Zakres metod .....	6
4.2. Metody analizy .....	6
4.2.1. Metody stosowane jako metody zastępcze dla parametru „PFAS ogółem” .....	7
4.2.2. Sprawozdanie analityczne dotyczące parametru „PFAS ogółem” .....	8
5. Źródła .....	8

### Skróty <sup>(1)</sup>

PFAS	Substancje per- i polifluoroalkilowe
------	--------------------------------------

### Anionowe PFAS

PFAA	Kwasy perfluoroalkilowe
PFCA	Perfluoroalkilowe kwasy karboksylowe
TFA	Trifluorooctan, również często używany skrót oznaczający kwas trifluorooctowy (TFAA)
PFPrA	Kwas perfluoropropanowy
PFBA	Kwas perfluorobutanowy
PFPeA	Kwas perfluoropentanowy
PFHxA	Kwas perfluoroheksanowy

<sup>(1)</sup> W odniesieniu do PFAS zastosowano w odpowiednim zakresie nomenklaturę podaną w OECD (2021) [2].

PFHpA	Kwas perfluoroheptanowy
PFOA	Kwas perfluorooktanowy
PFNA	Kwas perfluorononanowy
PFDA	Kwas perfluorodekanowy
PFUnDA	Kwas perfluoroundekany
PFDODA	Kwas perfluorododekanowy
PFTTrDA	Kwas perfluorotridekanowy
PFSA	Kwasy perfluoroalkilosulfonowe
TFMS	Kwas trifluorometanosulfonowy
PFEtS	Kwas perfluoroetanosulfonowy
PFPrS	Kwas perfluoropropanosulfonowy
PFBS	Kwas perfluorobutanosulfonowy
PFPeS	Kwas perfluoropentanosulfonowy
PFHxS	Kwas perfluoroheksanosulfonowy
PFHpS	Kwas perfluoroheptanosulfonowy
PFOS	Kwas perfluorooktanosulfonowy
PFNS	Kwas perfluorononanosulfonowy
PFDS	Kwas perfluorodekanosulfonowy
PFUnDS	Kwas perfluoroundekanosulfonowy
PFDODS	Kwas perfluorododekanosulfonowy
PFTTrDS	Kwas perfluorotridekanosulfonowy

### Inne skróty

CIC	Chromatografia jonowa ze spalaniem
DWD	Dyrektywa w sprawie wody pitnej (dyrektywa (UE) 2020/2184)
KE	Komisja Europejska
EFSA	Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności
EOF	Ekstrahowalny fluor związany organicznie
GC	Chromatografia gazowa
HRMS	Wysokorozdzielcza spektrometria mas
ISO	Międzynarodowa Organizacja Normalizacyjna
LC	Chromatografia cieczowa
LOD	Granica wykrywalności
LOQ	Granica oznaczalności
MS	Spektrometria mas
MS/MS	Tandemowa spektrometria mas
SPE	Ekstrakcja do fazy stałej
Badanie TOP	Badanie utleniających prekursorów ogółem

## 1. Wprowadzenie

Na mocy dyrektywy Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (wersja przekształcona) <sup>(2)</sup> (zwanej dalej „dyrektywą”/„dyrektywą w sprawie wody pitnej” lub „DWD”), która weszła w życie 12 stycznia 2021 r., wprowadzono parametry i wartości parametryczne dla substancji per- i polifluoroalkilowych (PFAS). Wartości te wynoszą 0,50 µg/l (500 ng/l) dla parametru „PFAS ogółem” i 0,10 µg/l (100 ng/l) dla parametru „Suma PFAS”, który uwzględni wykaz 20 PFAS <sup>(3)</sup>. Państwa członkowskie są zobowiązane do zapewnienia zgodności z tymi parametrami do 12 stycznia 2026 r. <sup>(4)</sup> W ramach transpozycji niniejszej dyrektywy mogą określać w swoich przepisach krajowych bardziej rygorystyczne wartości lub dodatkowe parametry.

Zgodnie z art. 13 ust. 7 dyrektywy w sprawie wody pitnej i w oparciu o szczegółowe konsultacje z państwami członkowskimi w niniejszym dokumencie ustanawia się **wytyczne techniczne dotyczące metod analizy do celów monitorowania PFAS przy zastosowaniu parametrów „PFAS ogółem” i „Suma PFAS” określonych w przekształconej dyrektywie w sprawie wody pitnej**. Niniejsze wytyczne techniczne określają wybór metod analitycznych i podejść uznanych za najbardziej odpowiednie do monitorowania tych parametrów, w oparciu o ocenę techniczną i społeczno-ekonomiczną [3].

Substancje uwzględnione w parametrze „Suma PFAS” wymieniono w części B pkt 3 załącznika III do dyrektywy.

Parametr „PFAS ogółem” jest zdefiniowany w załączniku I do dyrektywy jako „całkowita zawartość substancji per- i polifluoroalkilowych”.

W całej UE rośnie liczba przypadków wysokiego stężenia PFAS w wodzie słodkiej, w tym w wodzie pitnej. W związku z tym Komisja Europejska zachęca państwa członkowskie do szybkiego podjęcia działań w oparciu o niniejsze wytyczne w celu przyspieszenia monitorowania PFAS oraz do opracowania środków służących osiągnięciu zgodności z parametrami określonymi w dyrektywie w sprawie wody pitnej.

## 2. Przepisy dyrektywy w sprawie wody pitnej dotyczące monitorowania PFAS

Art. 13 ust. 7 dyrektywy stanowi, że „Komisja ustanawia wytyczne techniczne dotyczące metod analizy do celów monitorowania substancji per- i polifluoroalkilowych przy zastosowaniu parametrów »PFAS Ogółem« i »Suma PFAS«, w tym również granice wykrywalności, wartości parametryczne oraz częstotliwość pobierania próbek”.

Poniżej opisano szczegółowo wymogi dotyczące granic wykrywalności, wartości parametrycznych i częstotliwości pobierania próbek.

### 2.1. Wartości parametryczne

Wartości parametryczne określono w części B załącznika I do dyrektywy:

— „PFAS ogółem”	= 0,50 µg/l
— „Suma PFAS”	= 0,10 µg/l

Do dnia 12 stycznia 2026 r. należy dopilnować, aby te wartości parametryczne były przestrzegane w punkcie zgodności, jak wskazano w art. 6 dyrektywy.

### 2.2. Granice wykrywalności (granica oznaczalności)

Minimalne kryterium granicy oznaczalności (LOQ) wynosi najwyżej 30 % wartości parametrycznej. Wymóg ten ustanowiono w części B załącznika III do dyrektywy w odniesieniu do definicji granicy oznaczalności zawartej w art. 2 pkt 2 dyrektywy Komisji 2009/90/WE [4].

<sup>(2)</sup> Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) 2020/2184 z dnia 16 grudnia 2020 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (wersja przekształcona) (Dz.U. L 435 z 23.12.2020, s. 1).

<sup>(3)</sup> Parametry i wartości parametryczne PFAS zawarto w części B załącznika I do dyrektywy w sprawie wody pitnej. Wykaz PFAS zawartych w parametrze „Suma PFAS” znajduje się w części B pkt 3 załącznika III.

<sup>(4)</sup> Art. 25 przekształconej dyrektywy w sprawie wody pitnej.

Oznacza to, że granica oznaczalności powinna wynosić najwyżej 30 ng/l (0,03 µg/l) dla parametru „Suma PFAS” i najwyżej 150 ng/l (0,15 µg/l) dla parametru „PFAS ogółem”. W art. 2 pkt 2 dyrektywy Komisji 2009/90/WE granicę oznaczalności zdefiniowano jako „określoną wielokrotność granicy wykrywalności przy danym stężeniu substancji oznaczanej, możliwą do wyznaczenia z akceptowalną dokładnością i precyzją. Granica oznaczalności może być obliczana przy pomocy odpowiedniej normy lub próbki i może zostać wyznaczona na podstawie najniższego punktu kalibracji na krzywej kalibracyjnej bez próbki ślepej”.

Granice oznaczalności (lub granice wykrywalności) można racjonalnie obliczyć jedynie dla pojedynczych substancji. Ponieważ wartości parametryczne PFAS dla parametru „Suma PFAS” przedstawiają sumę 20 pojedynczych substancji, zaleca się granicę oznaczalności wynoszącą najwyżej 1,5 ng/l dla poszczególnych substancji, aby uzyskać miarodajną wartość dla wszystkich 20 wykrytych PFAS (<sup>7</sup>). W przypadku PFHxS, PFOA, PFOS i PFNA (PFAS budzące duże obawy zgodnie z oceną EFSA z 2020 r. [5]) docelowa granica oznaczalności powinna być znacznie niższa niż 1,5 ng/l, aby ograniczyć potencjalne szkodliwe skutki i odzwierciedlić duże znaczenie toksykologiczne tych czterech substancji.

### 2.3. Częstotliwość pobierania próbek

Minimalną częstotliwość pobierania próbek i analiz określono w tabeli 1 w części B załącznika II do dyrektywy. Liczba próbek zależy od ilości wody pitnej rozprowadzanej lub produkowanej każdego dnia w danej strefie zaopatrzenia.

Inne częstotliwości pobierania próbek mogą okazać się konieczne na podstawie ocen ryzyka w obszarze zasilania i systemie zaopatrzenia przeprowadzonych odpowiednio zgodnie z art. 8 i 9 dyrektywy.

## 3. Metody analizy do celów monitorowania parametru „Suma PFAS”

### 3.1. Zakres metod

Parametr „Suma PFAS” zdefiniowany w części B załącznika I do dyrektywy stanowi podzbiór 20 pojedynczych substancji PFAS (substancji docelowych) uznawanych za powód do obaw spośród wielu możliwych PFAS („PFAS ogółem”). Tych 20 pojedynczych substancji wymieniono w części B pkt 3 załącznika III do dyrektywy.

Parametr „Suma PFAS” zawiera grupę perfluoroalkilową z co najmniej 3 atomami węgla (tj.  $-C_nF_{2n-}$ ,  $n \geq 3$ ) lub grupę eteru perfluoroalkilowego z co najmniej 2 atomami węgla (tj.  $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m-}$ ,  $n$  i  $m \geq 1$ ). Całkowita długość łańcucha obejmuje 4–13 atomów węgla z 10 cząsteczkami perfluoroalkilowych kwasów karboksylowych (PFCA) i 10 cząsteczkami kwasów perfluoroalkilosulfonowych (PFSA). W tabeli 1 przedstawiono przegląd 20 indywidualnych PFAS. Wartość parametryczna dla sumy wszystkich 20 substancji wynosi 0,10 µg/l.

Zgodnie z tą definicją zawartą w dyrektywie związki PFAS o bardzo krótkim łańcuchu zawierające 2 lub 3 atomy węgla nie są uwzględnione w parametrze „Suma PFAS”. Dotyczy to w szczególności kwasu trifluorooctowego (TFA) i perfluoropropanowego (PFPrA), a także kwasu trifluorometanosulfonowego (TFMS), kwasu perfluoroetanosulfonowego (PFEtS) i kwasu perfluoropropanosulfonowego (PFPR).

Uznaje się, że do 20 substancji określonych części B pkt 3 załącznika III do dyrektywy (zob. tabela 1) zaliczają się – w kontekście niniejszych wytycznych technicznych – izomery liniowe i rozgałęzione. Zgłoszone stężenia masowe zgodnie z dyrektywą powinny uwzględniać sumę wszystkich izomerów.

Tabela 1

### PFAS wymienione w części B pkt 3 załącznika III do dyrektywy, które mają być analizowane pod kątem zgłaszania wartości parametrycznej „Suma PFAS” (\* skrót niewymieniony w dyrektywie)

Długość łańcucha węglowego	Perfluoroalkilowe kwasy karboksylowe (PFCA)	Kwasy perfluoroalkilosulfonowe (PFSA)
4	Kwas perfluorobutanowy (PFBA)	Kwas perfluorobutanosulfonowy (PFBS)

(<sup>7</sup>) Należy zauważyć, że obecna najlepsza granica oznaczalności, jaką można osiągnąć dla pojedynczej substancji PFAS, wynosi około 0,1 ng/l lub nawet mniej (pomiar metodą LC-MS/MS po wzbogaceniu, np. zgodnie z normą EN 17892, część B).

Długość łańcucha węglowego	Perfluoroalkilowe kwasy karboksylowe (PFCA)	Kwasy perfluoroalkilosulfonowe (PFSA)
5	Kwas perfluoropentanowy (PFPA)	Kwas perfluoropentanosulfonowy (PFPS)
6	Kwas perfluoroheksanowy (PFHxA)	Kwas perfluoroheksanosulfonowy (PFHxS)
7	Kwas perfluoroheptanowy (PFHpA)	Kwas perfluoroheptanosulfonowy (PFHpS)
8	Kwas perfluorooktanowy (PFOA)	Kwas perfluorooktanosulfonowy (PFOS)
9	Kwas perfluorononanowy (PFNA)	Kwas perfluoronanosulfonowy (PFNS)
10	Kwas perfluorodekanowy (PFDA)	Kwas perfluorodekanosulfonowy (PFDS)
11	Kwas perfluoroundekanowy (PFUnDA)	Kwas perfluoroundekanosulfonowy (PFUnDS) *
12	Kwas perfluorododekanowy (PFDoDA)	Kwas perfluorododekanosulfonowy (PFDoDS) *
13	Kwas perfluorotridekanowy (PFTrDA)	Kwas perfluorotridekanosulfonowy (PFTrDS) *

Najnowocześniejszą technologią przeznaczoną do analitycznej oceny nietlotnych pojedynczych śladowych substancji organicznych (substancji docelowych) o właściwościach chemicznych takich jak PFAS jest chromatografia cieczowa sprzężona z tandemową spektrometrią mas (LC-MS/MS) (zob. metody wymienione w pkt 3.2 „Metody analizy”). Zazwyczaj niefiltrowana woda pitna jest analizowana zgodnie z odpowiednią procedurą pobierania próbek.

Zakres metody analizy może obejmować inne zatwierdzone alternatywy podobne do PFAS i substytuty PFAS oraz podobne śladowe substancje organiczne, takie jak kwasy fluorotelomersulfonowe lub perfluorosulfonamidy. Osoba stosująca metodę może uwzględnić więcej substancji po odpowiedniej walidacji każdej włączonej substancji, przy założeniu, że wynik analizy parametru „Suma PFAS” obejmuje jedynie substancje określone w części B pkt 3 załącznika III do dyrektywy.

### 3.2. Metody analizy

Metody analizy powinny spełniać ogólne i szczegółowe wymagania dotyczące parametru „PFAS” określone w załączniku III do dyrektywy. Zalecanymi metodami analizy parametru „Suma PFAS” są:

— EN 17892:2024 część A	(LC-MS, metoda bezpośredniego wstrzykiwania)
— EN 17892:2024 część B	(LC-MS, wzbogacanie metodą SPE)

Części A i B normy EN 17892 zaprojektowano i zweryfikowano w odniesieniu do wszystkich 20 substancji docelowych objętych parametrem „Suma PFAS” w dyrektywie. Metoda określona w normie EN 17892 to pierwsza standardowa metoda zapewniająca pełną walidację na podstawie europejskiego międzylaboratoryjnego badania porównawczego.

Można stosować inne równoważne metody standardowe, pod warunkiem że spełniają one ogólne i szczegółowe wymagania dotyczące parametru „PFAS” określone w załączniku III do dyrektywy.

### 3.3. Kryteria skuteczności metod analizy

#### 3.3.1. Granica oznaczalności

W niniejszych wytycznych uznaje się, że wymagana granica oznaczalności na poziomie 30 % wartości parametrycznej (0,10 µg/l), określona w części B pkt 1 załącznika III do dyrektywy, pozwala osiągnąć średnią granicę oznaczalności wynoszącą 1,5 ng/l dla każdego z 20 związków docelowych, tak aby można było zmierzyć 30 % (30 ng/l) wartości parametrycznej „Suma PFAS”.

Badanie europejskich laboratoriów specjalistycznych [3] wykazało, że średnia granica oznaczalności wszystkich 20 docelowych PFAS wynosiła 1,38 ng/l (w zaokrągleniu 1,4 ng/l) w przypadku metody bezpośredniego wstrzykiwania (część A) i 1,28 ng/l (w zaokrągleniu 1,3 ng/l) w przypadku ekstrakcji do fazy stałej (SPE) (część B). W przypadku obu metod wykazano, że są one zasadniczo zgodne z częścią B załącznika III do dyrektywy. Osoba stosująca metodę powinna potwierdzić zgodność granicy oznaczalności w odniesieniu do określonych warunków wewnętrznych.

Badanie wykazało, że obie części normy EN 17892:2024 mogą zapewnić spełniające wymogi granice oznaczalności o średniej wartości poniżej 1,5 ng/l. Podejście oparte na SPE jest zazwyczaj bardziej czułe ze względu na etap wzbogacania. Laboratoria powinny wykazywać wystarczającą czułość zgodnie z wymogami dyrektywy i wdrożonym systemem zarządzania jakością (np. EN ISO/IEC 17025). W optymalnych warunkach powinny być osiągalne granice oznaczalności na poziomie około 0,1 ng/l lub nawet niższym. W tym zakresie bardzo śladowych stężeń czynnikiem ograniczającym dla bardzo niskich granic oznaczalności są warunki środowiskowe i laboratoryjne.

#### 3.3.2. Niepewność pomiaru

To samo badanie europejskich laboratoriów specjalistycznych [3] wykazało również, że indywidualna niepewność rozszerzona pomiaru może być znacznie niższa od limitu 50 % określonego w dyrektywie. Średnia niepewność pomiaru dla 20 PFAS uwzględnionych w parametrze „Suma PFAS” mieści się w zakresie od 23 % do 31 %, przy odchyleniach standardowych od 10 % do 16 % dla części A (bezpośrednie wstrzykiwanie). W przypadku części B (wzbogacanie SPE) średnie niepewności pomiaru wahały się od 18 % do 39 %, przy odchyleniach standardowych od 5 % do 17 %. Osoba stosująca metodę powinna potwierdzić zgodność niepewności w odniesieniu do określonych warunków wewnętrznych.

## 4. Metody analizy do celów monitorowania parametru „PFAS ogółem”

### 4.1. Zakres metod

Zakres substancji uwzględnionych w parametrze „PFAS ogółem” zdefiniowano w dyrektywie jako „całkowitą zawartość wszystkich substancji per- i polifluoroalkilowych”. W dyrektywie nie podano bardziej szczegółowej definicji parametru.

Jedyną powszechnie uzgodnioną definicją PFAS dostępną w momencie przyjęcia dyrektywy była definicja techniczna OECD z 2018 r. [1]. Definicja ta została zmieniona w 2021 r., tj. po przyjęciu dyrektywy [2]; obecnie uwzględnia ona kwas trifluorooctowy (TFA). TFA, PFAS o bardzo krótkim łańcuchu, jest substancją hydrofilową, mobilną i trwałą, która przedostaje się przede wszystkim do obiegu wodnego poprzez degradację różnych związków fluorowanych i z rozproszonych źródeł zanieczyszczeń. Istnieje wiele różnych możliwych źródeł TFA w źródłach surowej wody, takich jak pestycydy, czynniki chłodnicze, oczyszczanie ścieków i zanieczyszczenia przemysłowe.

Dostępne wyniki monitorowania TFA ze źródeł wody surowej w państwach członkowskich wskazują, że stężenia TFA w punkcie zgodności mogą znacznie przekroczyć wartość parametryczną „PFAS ogółem” określoną w dyrektywie.

Wpływ TFA na zdrowie jest obecnie oceniany przez Światową Organizację Zdrowia (WHO) na podstawie najnowszej wiedzy naukowej. W zależności od wyników tej oceny WHO mogłaby wydać nowe zalecenia dotyczące stężeń TFA w wodzie pitnej.

Niniejsze wytyczne techniczne zawierają zalecenia dotyczące sposobu postępowania z TFA w ramach parametru „PFAS ogółem”.

### 4.2. Metody analizy

Metody analizy powinny uwzględniać zarówno ogólne, jak i szczegółowe specyfikacje dotyczące parametru „PFAS” określone w załączniku III do dyrektywy, zatytułowanym „Specyfikacje dla analizy parametrów”.

#### 4.2.1. Metody stosowane jako metody zastępcze dla parametru „PFAS ogółem”

Obecnie żadna pojedyncza metoda analityczna nie pozwala w pełni uwzględnić ani określić ilościowo wszystkich możliwych substancji należących do ogromnej klasy substancji o szerokim zakresie mas cząsteczkowych oraz różnych właściwościach chemicznych i strukturalnych. W związku z tym każdą metodę analityczną wykorzystywaną do analizy śladowej związków organicznych należy uznać za mającą własne „okno analityczne”, które jest szersze lub węższe. Parametr „PFAS ogółem” jest typowym parametrem sumy, a wszystkie zalecane metody mogą zapewnić użyteczne wyniki i wskaźnik zastępczy do jego pomiaru. Więcej informacji można znaleźć w pełnym sprawozdaniu z oceny technicznej i społeczno-ekonomicznej [3].

Obecnie metody zalecane w niniejszych wytycznych jako metody zastępcze do pomiaru parametru „PFAS ogółem” nie są ani znormalizowane, ani zharmonizowane; zalecenia uwzględniają zasady analizy, ale nie zawierają wytycznych dotyczących przygotowania próbki:

1. Badanie TOP (badanie utleniających prekursorów ogółem)
2. EOF-CIC (chromatografia jonowa ze spalaniem (CIC) po ekstrakcji fluoru (EOF))
3. Analiza substancji podejrzanych i innych niż docelowe metodą LC-HRMS (chromatografia cieczowa sprzężona z wysokorozdzielczą spektrometrią mas)

1. Do **metod badania TOP** zalicza się stosowanie utleniania nadsiarczaniem w roztworze alkalicznym. Podejścia oparte na badaniu TOP dotyczą w szczególności PFAS, które utleniają się do perfluorowanych kwasów karboksylowych i stwarzają bardzo niewielkie ryzyko przeszacowania ładunku PFAS na poziomie budzącym obawy. Perfluorowane związki eteru i ewentualnie inne klasy nie utleniają się do perfluorowanych kwasów karboksylowych. Wraz z ryzykiem niepełnej konwersji prekursorów istnieje wysokie ryzyko niedoszacowania parametru „PFAS ogółem”. Wszystkie produkty utleniania należy określić ilościowo i podsumować w zastępczym wyniku analitycznym przedstawionym jako „**PFAS ogółem<sub>TOP</sub>” w ng/l**.
2. **Metody EOF-CIC** mają charakter integracyjny i ilościowy w przypadku parametru „PFAS ogółem” zgodnie z dyrektywą i istnieje niskie ryzyko niedoszacowania ładunku PFAS na poziomie budzącym obawy. Obecne metody EOF uwzględniają substancje inne niż PFAS, w tym grupy CF i substancje nieorganiczne, np. PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> i ewentualnie inne odmiany F. Wyniki ilościowe wskazują ekstrahowalne stężenia fluoru (**ng/l F**), które należy przeliczyć na zastępcze stężenie masowe PFAS (zaleca się ekwiwalenty masy PFOA) w celu porównania z wartością parametryczną. Współczynnik konwersji, jaki należy zastosować, aby uzyskać wartość PFOA<sub>eq</sub> z masowego stężenia fluoru, wynosi 1,45<sup>(6)</sup>. Stężenie masowe 345 ng/l F odpowiada stężeniu masowemu 500 ng/l PFOA<sub>eq</sub>. Zawartość innych ewentualnych związków F nie została dobrze przebadana i może skutkować przekroczeniem wartości parametrycznej wynoszącej 0,50 µg/l (500 ng/l). Wyniki uzyskane za pomocą zastępczych metod analitycznych przedstawiono jako „**PFAS ogółem<sub>EOF-CIC, PFOAeq</sub>” w ng/l PFOA<sub>eq</sub>**.
3. **Analiza metodą LC-HRMS**, jako analiza podejrzanych i innych niż docelowe substancji PFAS z wykorzystaniem chromatografii cieczowej sprzężonej z wysokorozdzielczą spektrometrią mas (LC-(HR)MS), nie jest uzależniona od dostępności poszczególnych wzorców analitycznych, co oznacza, że może wykryć znacznie większą liczbę związków niż analiza substancji docelowych (szerokie okno analityczne). Jest to doskonałe podejście do radzenia sobie z nieznanym zanieczyszczeniem, ale obecnie dostępne metody opierają się częściowo na wiedzy naukowej, a częściowo na osądzie eksperckim i zapewniają jedynie wyniki półilościowe. Selektywność metod analizy substancji podejrzanych i innych niż docelowe zależy od przebiegu procesów w odniesieniu do danych HRMS, zapewniając niższy poziom swoistości niż w przypadku analizy docelowej. Ryzyko wystąpienia wyników fałszywie ujemnych i fałszywie dodatnich zależy od poziomu istotności, z jaką wykryte sygnały można zgłaszać jako potwierdzone PFAS. Zastępcze wyniki analityczne przedstawia się jako „**PFAS ogółem<sub>HRMS</sub>” w ng/l**.

Żadna z tych trzech metod zastępczych nie pozwala na dokładne ilościowe określenie parametru „PFAS ogółem”, ale może dostarczyć jego pomiary zastępcze. W przypadku wszystkich trzech metod zasadnicze znaczenie ma wstępne przygotowanie próbek. W niektórych przypadkach etap ten wymaga szczególnej uwagi, aby w przyszłości osiągnąć dalszą harmonizację i walidację.

<sup>(6)</sup>  $PFOA_{eq} = [\text{stężenie F} / (n_F \cdot MW_F)] \times MW_{PFOA} = \text{stężenie F} \cdot 1,45$  (gdzie  $n_F = 15$ ,  $MW_F = 19$  g/mol i  $MW_{PFOA} = 414$  g/mol).

Trzy metody zastępcze nie zostały w pełni zwalidowane w odniesieniu do PFAS o bardzo krótkim łańcuchu (np. TFA) i innych substancji fluoroorganicznych, takich jak fluorowane produkty farmaceutyczne, fluorowane pestycydy oraz ich fluorowane produkty rozpadu z co najmniej jedną grupą  $-CF_3$  lub  $-CF_2-$ . W szczególności odzysk TFA może się znacznie różnić w zależności od wstępnego przygotowania próbki. W związku z tym zaleca się weryfikację i udokumentowanie odzysku TFA. Stężenie masowe 500 ng/l TFA odpowiada stężeniu około 250 ng/l F obliczonemu przy użyciu metody specyficznej dla fluoru, takiej jak EOF-CIC, pod warunkiem osiągnięcia 100 % odzysku TFA. Bardziej szczegółowe informacje analityczne zawarto w pełnym sprawozdaniu z oceny technicznej i społeczno-ekonomicznej [3].

W przypadku większości powyższych metod nadal brakuje wiarygodnych danych na temat niepewności pomiaru i granicy oznaczalności. Oznacza to, że nie jest jeszcze możliwe zapewnienie zgodności z wymogami dotyczącymi skuteczności analitycznej określonymi w części B załącznika III do dyrektywy w odniesieniu do parametru „PFAS ogółem”. Zaleca się zatem stosowanie metod zastępczych w połączeniu z badaniami międzylaboratoryjnymi, a także opracowanie metod wstępnego przygotowania oraz powiązanych danych w celu usunięcia PFAS. Zaleca się również uwzględnienie substancji docelowych w celu osiągnięcia zgodności z wymogami określonymi w załączniku III w odniesieniu do parametru „PFAS ogółem”.

#### 4.2.2. Sprawozdanie analityczne dotyczące parametru „PFAS ogółem”

Na potrzeby sprawozdawczości analitycznej dotyczącej wyników analizy parametru „PFAS ogółem” należy ocenić udział PFAS TFA o bardzo krótkim łańcuchu w wodzie przeznaczanej do spożycia przez ludzi, ponieważ stężenie TFA mogłoby (znacznie) przekroczyć określoną w dyrektywie wartość parametryczną „PFAS ogółem”.

Komisja zaleca następujące podejście do zgłaszania wyników analiz parametru „PFAS ogółem”:

Etap 1:	Określić wynik analizy parametru „PFAS ogółem” ([PFAS ogółem]) za pomocą jednej z trzech zalecanych zastępczych metod analizy, wskazując, która metoda została zastosowana ([PFAS ogółem <sub>TOP</sub> ], [PFAS ogółem <sub>EOF-CIC PFOAeq</sub> ] lub [PFAS ogółem <sub>HRMS</sub> ]).
Etap 2:	Określić wynik analizy dla TFA ([TFA]) za pomocą ukierunkowanej metody analizy. Ukierunkowana metoda powinna być zgodna z wymogami określonymi w załączniku III do dyrektywy, w szczególności z wymogami określonymi w części B dla parametru „PFAS ogółem”.
Etap 3:	Sprawozdanie analityczne zawiera wartości parametrów [PFAS ogółem], [TFA] i [PFAS ogółem] – [TFA], ze wskazaniem zastosowanej metody zastępczej i metody docelowej.
Etap 4:	Jeżeli wartość parametru [PFAS Total] – [TFA] < 0, zaleca się oznaczenie zgłoszonych wyników analitycznych na etapie 3 jako niejednoznaczne.

## 5. Źródła

- [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. Redakcja: OECD Publishing. Paryż (Seria OECD dotycząca zarządzania ryzykiem, s. 39).
- [2] **OECD (2021)**: Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance. Redakcja: OECD Publishing. Paryż (Seria OECD dotycząca zarządzania ryzykiem, s. 61).
- [3] Sprawozdanie końcowe w sprawie wsparcia opracowywania i sporządzania wytycznych technicznych dotyczących substancji PFAS w ramach przekształconej dyrektywy w sprawie wody pitnej, zamówienie na usługi nr 090202/2023/890359/SER/ENV.C.2.



- [4] **DYREKTYWA KOMISJI 2009/90/WE** z dnia 31 lipca 2009 r. ustanawiająca, na mocy dyrektywy 2000/60/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, specyfikacje techniczne w zakresie analizy i monitorowania stanu chemicznego wód (Dz.U. L 201 z 1.8.2009, s. 36).
- [5] **EFSA (2020)**: Zagrożenie dla zdrowia ludzkiego związane z obecnością substancji perfluoroalkilowych w żywności (europa.eu).
-