



C/2024/4910

7.8.2024

### Ανακοίνωση της Επιτροπής

Τεχνικές κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης για την παρακολούθηση των υπερφθοροαλκυλιωμένων και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών (PFAS) στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης

(C/2024/4910)

### Περιεχόμενα

	Σελίδα
Συνομογραφίες .....	1
1. Εισαγωγή .....	3
2. Οι διατάξεις της οδηγίας για το πόσιμο νερό σχετικά με την παρακολούθηση των PFAS .....	3
2.1. Παραμετρικές τιμές .....	3
2.2. Όρια ανίχνευσης (όριο ποσοτικού προσδιορισμού) .....	3
2.3. Συχνότητα δειγματοληψίας .....	4
3. Μέθοδοι ανάλυσης για την παρακολούθηση του «αθροίσματος των PFAS» .....	4
3.1. Πεδίο εφαρμογής των μεθόδων .....	4
3.2. Μέθοδοι ανάλυσης .....	5
3.3. Κριτήρια απόδοσης των μεθόδων ανάλυσης .....	6
3.3.1. Όριο ποσοτικού προσδιορισμού .....	6
3.3.2. Αβεβαιότητα μέτρησης .....	6
4. Μέθοδοι ανάλυσης για την παρακολούθηση του «συνόλου PFAS» .....	6
4.1. Πεδίο εφαρμογής των μεθόδων .....	6
4.2. Μέθοδοι ανάλυσης .....	6
4.2.1. Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται προσεγγιστικά για το «σύνολο PFAS» .....	7
4.2.2. Υποβολή αναλυτικών αποτελεσμάτων του «συνόλου PFAS» .....	8
5. Στοιχεία αναφοράς .....	8

### Συνομογραφίες <sup>(1)</sup>

PFAS	Υπερφθοροαλκυλιωμένες και πολυφθοροαλκυλιωμένες ουσίες
------	--

### Ανιοντικές PFAS

PFAA	Υπερφθοροαλκυλικά οξέα
PFCA	Υπερφθοροαλκυλικά καρβοξυλικά οξέα
TFA	Τριφθοροξικό άλας, συνήθης συνομογραφία για το τριφθοροξικό οξύ (TFAA)
PFPtA	Υπερφθοροπροπανοϊκό οξύ
PFBA	Υπερφθοροβουτανοϊκό οξύ
PFPeA	Υπερφθοροπεντανοϊκό οξύ
PFHxA	Υπερφθοροεξανοϊκό οξύ

<sup>(1)</sup> Για τις PFAS χρησιμοποιήθηκε, στο μέτρο του δυνατού, η ονοματολογία που περιλαμβάνεται στο έγγραφο του ΟΟΣΑ (2021) [2].

PFHpA	Υπερφθοροεπτανοϊκό οξύ
PFOA	Υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ
PFNA	Υπερφθοροεννεανοϊκό οξύ
PFDA	Υπερφθοροδεκανοϊκό οξύ
PFUnDA	Υπερφθοροενδεκανοϊκό οξύ
PFDoDA	Υπερφθοροδωδεκανοϊκό οξύ
PFTTrDA	Υπερφθοροδεκατριανοϊκό οξύ
PFSA	Υπερφθοροαλκυλικά σουλφονικά οξέα
TFMS	Τριφθορομεθανοσουλφονικό οξύ
PFEtS	Υπερφθοροαιθανοσουλφονικό οξύ
PFPrS	Υπερφθοροπροπανοσουλφονικό οξύ
PFBS	Υπερφθοροβουτανοσουλφονικό οξύ
PFPeS	Υπερφθοροπεντανοσουλφονικό οξύ
PFHxS	Υπερφθοροεξανοσουλφονικό οξύ
PFHpS	Υπερφθοροεπτανοσουλφονικό οξύ
PFOS	Υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ
PFNS	Υπερφθοροεννεανοσουλφονικό οξύ
PFDS	Υπερφθοροδεκανοσουλφονικό οξύ
PFUnDS	Υπερφθοροενδεκανοσουλφονικό οξύ
PFDoDS	Υπερφθοροδωδεκανοσουλφονικό οξύ
PFTTrDS	Υπερφθοροδεκατριανοσουλφονικό οξύ

### Άλλες συντομογραφίες

CIC	Ιοντική χρωματογραφία καύσης
DWD	Οδηγία για το πόσιμο νερό [οδηγία (ΕΕ) 2020/2184]
EC	Ευρωπαϊκή Επιτροπή
EFSA	Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων
EOF	Εκχύλιση οργανικώς δεσμευμένο φθόριο
GC	Αεριοχρωματογραφία
HRMS	Φασματομετρία μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας
ISO	Διεθνής Οργανισμός Τυποποίησης
LC	Υγροχρωματογραφία
LOD	Όριο ανίχνευσης
LOQ	Όριο ποσοτικού προσδιορισμού
MS	Φασματομετρία μάζας
MS/MS	Δίδυμη φασματομετρία μαζών
SPE	Εκχύλιση στερεάς φάσης
Δοκιμή TOP	Δοκιμή ολικών οξειδώσιμων προδρόμων ουσιών

## 1. Εισαγωγή

Η οδηγία (ΕΕ) 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 16ης Δεκεμβρίου 2020, σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης (αναδιτύπωση) <sup>(2)</sup> (στο εξής: «οδηγία» ή «οδηγία για το πόσιμο νερό»), η οποία τέθηκε σε ισχύ τη 12η Ιανουαρίου 2021, εισήγαγε παραμέτρους και παραμετρικές τιμές για τις υπερφθοροαλκυλιωμένες και πολυφθοροαλκυλιωμένες ουσίες (PFAS). Οι τιμές αυτές είναι 0,50 μg/l (500 ng/l) για την παράμετρο «Σύνολο PFAS» και 0,10 μg/l (100 ng/l) για την παράμετρο «Άθροισμα των PFAS», η οποία καλύπτει κατάλογο 20 PFAS <sup>(3)</sup>. Τα κράτη μέλη υποχρεούνται να συμμορφωθούν με τις παραμέτρους αυτές έως τις 12 Ιανουαρίου 2026 <sup>(4)</sup>. Τα κράτη μέλη μπορούν να περιλαμβάνουν αυστηρότερες τιμές ή πρόσθετες παραμέτρους στην εθνική τους νομοθεσία για τη μεταφορά της παρούσας οδηγίας.

Σύμφωνα με το άρθρο 13 παράγραφος 7 της οδηγίας για το πόσιμο νερό και με βάση διεξοδικές διαβουλεύσεις με τα κράτη μέλη, στο παρόν έγγραφο καθορίζονται οι **τεχνικές κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης για την παρακολούθηση των PFAS υπό τις παραμέτρους «Σύνολο PFAS» και «Άθροισμα των PFAS» που καθορίζονται στην αναδιατυπωμένη οδηγία για το πόσιμο νερό**. Αυτές οι τεχνικές κατευθυντήριες γραμμές περιλαμβάνουν μια επιλογή αναλυτικών μεθόδων και προσεγγίσεων που κρίνονται καταλληλότερες για την παρακολούθηση των εν λόγω παραμέτρων, βάσει τεχνικής και κοινωνικοοικονομικής αξιολόγησης [3].

Οι ουσίες που περιλαμβάνονται στην παράμετρο «Άθροισμα των PFAS» παρατίθενται στην παράγραφο 3 του μέρους Β του παραρτήματος III της οδηγίας.

Η παράμετρος «Σύνολο PFAS» ορίζεται στο παράρτημα I της οδηγίας ως «το σύνολο των υπερ- και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών».

Σε αυξανόμενο αριθμό περιπτώσεων σε ολόκληρη την ΕΕ παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις PFAS σε γλυκά ύδατα, συμπεριλαμβανομένου του πόσιμου νερού. Ως εκ τούτου, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή ενθαρρύνει τα κράτη μέλη να δράσουν άμεσα με βάση τις εν λόγω κατευθυντήριες γραμμές προκειμένου να επιταχυνθεί η παρακολούθηση των PFAS και να σχεδιαστούν μέτρα για την επίτευξη της συμμόρφωσης με τις παραμέτρους της οδηγίας για το πόσιμο νερό.

## 2. Οι διατάξεις της οδηγίας για το πόσιμο νερό σχετικά με την παρακολούθηση των PFAS

Το άρθρο 13 παράγραφος 7 της οδηγίας ορίζει ότι «η Επιτροπή καταρτίζει τεχνικές κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τις μεθόδους ανάλυσης για την παρακολούθηση των υπερ- και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών υπό τις παραμέτρους “Σύνολο PFAS” και “Άθροισμα των PFAS”, συμπεριλαμβανομένων των ορίων ανίχνευσης, των παραμετρικών τιμών και της συχνότητας της δειγματοληψίας».

Οι απαιτήσεις για τα όρια ανίχνευσης, την παραμετρική τιμή και τη συχνότητα της δειγματοληψίας περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

### 2.1. Παραμετρικές τιμές

Οι παραμετρικές τιμές καθορίζονται στο μέρος Β του παραρτήματος I της οδηγίας:

— «Σύνολο PFAS»	= 0,50 μg/l
— «Άθροισμα των PFAS»	= 0,10 μg/l

Έως τις 12 Ιανουαρίου 2026 πρέπει να επέλθει συμμόρφωση με τις εν λόγω παραμετρικές τιμές στο σημείο τήρησης, όπως ορίζεται στο άρθρο 6 της οδηγίας.

### 2.2. Όρια ανίχνευσης (όριο ποσοτικού προσδιορισμού)

Το ελάχιστο κριτήριο για το όριο ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ) είναι ίσο ή κατώτερο του 30 % της παραμετρικής τιμής. Η απαίτηση αυτή καθορίζεται στο μέρος Β του παραρτήματος III της οδηγίας, όπου γίνεται αναφορά στον ορισμό του LOQ στο άρθρο 2 παράγραφος 2 της οδηγίας 2009/90/ΕΚ της Επιτροπής [4].

<sup>(2)</sup> Οδηγία (ΕΕ) 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 16ης Δεκεμβρίου 2020, σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης (ΕΕ L 435 της 23.12.2020, σ. 1).

<sup>(3)</sup> Οι παράμετροι και οι παραμετρικές τιμές για τις PFAS περιλαμβάνονται στο μέρος Β του παραρτήματος I της οδηγίας για το πόσιμο νερό. Ο κατάλογος των PFAS που περιλαμβάνονται στο «Άθροισμα των PFAS» παρέχεται στο παράρτημα III μέρος Β παράγραφος 3.

<sup>(4)</sup> Άρθρο 25 της αναδιατυπωμένης οδηγίας για το πόσιμο νερό.

Αυτό σημαίνει ότι το LOQ θα πρέπει να είναι ισούται με 30 ng/l (0,03 µg/l) ή λιγότερο για την παράμετρο «Άθροισμα των PFAS» και με 150 ng/l (0,15 µg/l) ή λιγότερο για την παράμετρο «Σύνολο PFAS». Το άρθρο 2 παράγραφος 2 της οδηγίας 2009/90/EK της Επιτροπής ορίζει το LOQ ως «το δηλούμενο πολλαπλάσιο του ορίου ανίχνευσης [(LOD)] σε συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου που μπορεί εύλογα να προσδιοριστεί με αποδεκτή ορθότητα και ακρίβεια. Το όριο προσδιορισμού είναι δυνατόν να υπολογιστεί με τη βοήθεια κατάλληλου προτύπου ή δείγματος και, ενδεχομένως, να συναχθεί από το χαμηλότερο σημείο της καμπύλης βαθμονόμησης, εξαιρουμένου του τυφλού δείγματος».

Το LOQ (ή το LOD) μπορεί εύλογα να υπολογιστεί μόνο για μεμονωμένες ουσίες. Δεδομένου ότι οι παραμετρικές τιμές των PFAS για την παράμετρο «Άθροισμα των PFAS» αντιπροσωπεύουν το άθροισμα 20 μεμονωμένων ουσιών, συνιστάται LOQ ίσο με 1,5 ng/l ή χαμηλότερο για τις επιμέρους ουσίες, ώστε να προκύψει ένας σημαντικός αριθμός για το σύνολο των 20 PFAS που ανιχνεύονται (\*). Για τα PFHxS, PFOA, PFOS και PFNA (PFAS που προκαλούν μεγάλη ανησυχία σύμφωνα με την αξιολόγηση της EFSA του 2020 [5]), το όριο ποσοτικού προσδιορισμού θα πρέπει να είναι πολύ χαμηλότερο από 1,5 ng/l, ώστε να περιορίζονται οι πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις και να αντικατοπτρίζεται η υψηλή τοξικολογική σημασία των τεσσάρων αυτών ουσιών.

### 2.3. Συχνότητα δειγματοληψίας

Η ελάχιστη συχνότητα δειγματοληψίας και αναλύσεων καθορίζεται στον πίνακα 1 του μέρους Β του παραρτήματος II της οδηγίας. Ο αριθμός των δειγμάτων εξαρτάται από τον όγκο του πόσιμου νερού που διανέμεται ή παράγεται καθημερινά σε μια δεδομένη ζώνη υδροδότησης.

Με βάση τις εκτιμήσεις κινδύνου της λεκάνης απορροής και του συστήματος υδροδότησης οι οποίες διενεργούνται σύμφωνα με τα άρθρα 8 και 9 της οδηγίας αντίστοιχα, ενδέχεται να απαιτούνται διαφορετικές συχνότητες δειγματοληψίας.

## 3. Μέθοδοι ανάλυσης για την παρακολούθηση του «άθροισματος των PFAS»

### 3.1. Πεδίο εφαρμογής των μεθόδων

Η παράμετρος «Άθροισμα των PFAS», όπως ορίζεται στο μέρος Β του παραρτήματος I της οδηγίας, αποτελεί υποσύνολο 20 επιμέρους ουσιών PFAS (στόχων) που προκαλούν ανησυχία επί του συνόλου των πολλών πιθανών PFAS («Σύνολο PFAS»). Αυτές οι 20 επιμέρους ουσίες παρατίθενται στην παράγραφο 3 του μέρους Β του παραρτήματος III της οδηγίας.

Οι ουσίες του «άθροισματος των PFAS» περιέχουν ένα υπερφθοροαλκυλιωμένο τμήμα με τρία ή περισσότερα άτομα άνθρακα (δηλαδή  $-C_nF_{2n}-$ , με  $n \geq 3$ ) ή ένα τμήμα υπερφθοροαλκυλαιθέρα με δύο ή περισσότερα άτομα άνθρακα (δηλαδή  $-C_nF_{2n}OCmF_{2m}-$ ,  $n$  και  $m \geq 1$ ). Το συνολικό μήκος της αλυσίδας τους περιλαμβάνει 4 έως 13 άτομα άνθρακα, ενώ 10 εξ αυτών είναι υπερφθοροαλκυλικά καρβοξυλικά οξέα (PFCA) και 10 είναι υπερφθοροαλκυλικά σουλφονικά οξέα (PFSA). Ο **πίνακας 1** παρέχει μια επισκόπηση των 20 επιμέρους PFAS. Η παραμετρική τιμή για το άθροισμα των 20 ουσιών ισούται με 0,10 µg/l.

Λόγω του ορισμού στην οδηγία, οι ενώσεις PFAS υπερβραχείας αλυσίδας με 2 ή 3 άτομα άνθρακα εξαιρούνται από το «άθροισμα των PFAS». Αυτό αφορά ιδίως το τριφθοροξικό οξύ (TFA) και το υπερφθοροπροπανοϊκό οξύ (PFPrA), καθώς και το τριφθορομεθανοσουλφονικό οξύ (TFMS), το υπερφθοροαιθανοσουλφονικό οξύ (PFEtS) και το υπερφθοροπροπανοσουλφονικό οξύ (PFPrS).

Οι 20 ουσίες που αναφέρονται στην παράγραφο 3 του μέρους Β του παραρτήματος III της οδηγίας (βλέπε **πίνακα 1**) θεωρείται, στο πλαίσιο των παρούσων τεχνικών κατευθυντήριων γραμμών, ότι περιλαμβάνουν γραμμικά και διακλαδισμένα ισομερή. Οι συγκεντρώσεις κατά μάζα που υποβάλλονται βάσει της οδηγίας θα πρέπει να περιλαμβάνουν το άθροισμα όλων των ισομερών.

Πίνακας 1

**PFAS που παρατίθενται στο παράρτημα III μέρος Β παράγραφος 3 της οδηγίας και οι οποίες πρέπει να αναλυθούν για την αναφορά της παραμετρικής τιμής «Άθροισμα των PFAS/Άθροισμα των PFAS» (\* Συντομογραφία που δεν αναφέρεται στην οδηγία)**

Μήκος της ανθρακικής αλυσίδας	Υπερφθοροαλκυλικά καρβοξυλικά οξέα (PFCA)	Υπερφθοροαλκυλικά σουλφονικά οξέα (PFSA)
4	Υπερφθοροβουτανοϊκό οξύ (PFBA)	Υπερφθοροβουτανοσουλφονικό οξύ (PFBS)

(\*) Πρέπει να σημειωθεί ότι το τρέχον βέλτιστο LOQ που μπορεί να επιτευχθεί για μια μεμονωμένη ουσία PFAS είναι περίπου 0,1 ng/l ή ακόμη χαμηλότερο (με LC-MS/MS μετά τον εμπλουτισμό, π.χ. κατά το πρότυπο EN 17892, μέρος Β).

Μήκος της ανθρακικής αλυσίδας	Υπερφθοροαλκυλικά καρβοξυλικά οξέα (PFCA)	Υπερφθοροαλκυλικά σουλφονικά οξέα (PFSA)
5	Υπερφθοροεπτανόϊκό οξύ (PFPA)	Υπερφθοροεπτανοσουλφονικό οξύ (PFPS)
6	Υπερφθοροεξανοϊκό οξύ (PFHxA)	Υπερφθοροεξανοσουλφονικό οξύ (PFHxS)
7	Υπερφθοροεπτανοϊκό οξύ (PFHpA)	Υπερφθοροεπτανοσουλφονικό οξύ (PFHpS)
8	Υπερφθοροοκτανοϊκό οξύ (PFOA)	Υπερφθοροοκτανοσουλφονικό οξύ (PFOS)
9	Υπερφθοροεννεανοϊκό οξύ (PFNA)	Υπερφθοροεννεανοσουλφονικό οξύ (PFNS)
10	Υπερφθοροδεκανοϊκό οξύ (PFDA)	Υπερφθοροδεκανοσουλφονικό οξύ (PFDS)
11	Υπερφθοροενδεκανοϊκό οξύ (PFUnDA)	Υπερφθοροενδεκανοσουλφονικό οξύ (PFUnDS) *
12	Υπερφθοροδωδεκανοϊκό οξύ (PFDoDA)	Υπερφθοροδωδεκανοσουλφονικό οξύ (PFDoDS) *
13	Υπερφθοροδεκατριανοϊκό οξύ (PFTrDA)	Υπερφθοροδεκατριανοσουλφονικό οξύ (PFTrDS) *

Για τη διενέργεια αναλυτικής αξιολόγησης των μη πτητικών μεμονωμένων οργανικών ουσιών σε ίχνη (στόχων) με χημικές ιδιότητες όπως οι PFAS, η τεχνολογία αιχμής είναι η υγροχρωματογραφία – δίδυμη φασματομετρία μαζών (LC-MS/MS) (βλ. μεθόδους που παρατίθενται στο σημείο 3.2, Μέθοδοι ανάλυσης). Συνήθως, το μη διηθημένο πόσιμο νερό αναλύεται ακολουθώντας την κατάλληλη διαδικασία δειγματοληψίας.

Στο πεδίο εφαρμογής της μεθόδου ανάλυσης μπορούν να περιλαμβάνονται και άλλες επικυρωμένες εναλλακτικές ουσίες παρόμοιες με τις PFAS και υποκατάστατα των PFAS, καθώς και παρόμοιες οργανικές ουσίες σε ίχνη, όπως τα φθοροτελομερή σουλφονικά οξέα ή τα υπερφθοροαλκυλιωμένα σουλφοναμίδια. Ο χρήστης της μεθόδου είναι ελεύθερος να συμπεριλάβει περισσότερες ουσίες μετά από κατάλληλη επικύρωση για κάθε προστιθέμενη ουσία, υπό την προϋπόθεση ότι το αναλυτικό αποτέλεσμα για το «άθροισμα των PFAS» περιλαμβάνει μόνο τις ουσίες που ορίζονται στην παράγραφο 3 του μέρους Β του παραρτήματος III της οδηγίας.

### 3.2. Μέθοδοι ανάλυσης

Οι μέθοδοι ανάλυσης θα πρέπει να πληρούν τις γενικές και ειδικές απαιτήσεις όσον αφορά την παράμετρο «PFAS» όπως ορίζεται στο παράρτημα III της οδηγίας. Οι συνιστώμενες μέθοδοι ανάλυσης για την παράμετρο «Άθροισμα των PFAS» είναι οι εξής:

— EN 17892:2024 μέρος Α	(LC-MS, μέθοδος απευθείας έγχυσης)
— EN 17892:2024 μέρος Β	(LC-MS, μέθοδος εμπλουτισμού με εκχύλιση στερεάς φάσης)

Τα μέρη Α και Β του προτύπου EN 17892 έχουν σχεδιαστεί και επικυρωθεί και για τις 20 στοχευόμενες ουσίες που περιλαμβάνονται στην παράμετρο «Άθροισμα των PFAS» της οδηγίας. Το πρότυπο EN 17892 αποτελεί την πρώτη πρότυπη μέθοδο που παρέχει πλήρη επικύρωση από ευρωπαϊκή διεργαστηριακή δοκιμή.

Μπορούν να χρησιμοποιούνται άλλες ισοδύναμες πρότυπες μέθοδοι, υπό την προϋπόθεση ότι πληρούν τις γενικές και ειδικές απαιτήσεις όσον αφορά την παράμετρο «PFAS» όπως ορίζεται στο παράρτημα III της οδηγίας.

### 3.3. Κριτήρια απόδοσης των μεθόδων ανάλυσης

#### 3.3.1. Όριο ποσοτικού προσδιορισμού

Στις παρούσες κατευθυντήριες γραμμές, με την απαίτηση για LOQ που ισούται με το 30 % της παραμετρικής τιμής (0,10 µg/l), η οποία ορίζεται στην παράγραφο 1 του μέρους Β του παραρτήματος ΙΙΙ της οδηγίας, θεωρείται ότι επιτυγχάνεται ένα μέσο LOQ 1,5 ng/l για κάθε μία από τις 20 ενώσεις-στόχους, έτσι ώστε να είναι εφικτή η μέτρηση τιμής ίσης με το 30 % (30 ng/l) της παραμετρικής τιμής του «αθροίσματος των PFAS».

Έρευνα σε ευρωπαϊκά εργαστήρια εμπειρογνομόνων [3] έδειξε ότι ο μέσος όρος LOQ και των 20 PFAS-στόχων ήταν 1,38 ng/l (στρογγυλοποιημένος σε 1,4 ng/l) για τη μέθοδο απευθείας έγχυσης (μέρος Α) και 1,28 ng/l (στρογγυλοποιημένος σε 1,3 ng/l) για τη μέθοδο εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) (μέρος Β). Για αμφότερες τις μεθόδους προέκυψε ότι συμμορφώνονται κατ' αρχήν με το μέρος Β του παραρτήματος ΙΙΙ της οδηγίας. Ο χρήστης της μεθόδου θα πρέπει να επαληθεύει τη συμμόρφωση των LOQ για τις δεδομένες εσωτερικές συνθήκες.

Η έρευνα κατέδειξε ότι και τα δύο μέρη του προτύπου EN 17892:2024 μπορούν να παρέχουν συμμορφούμενα LOQ με μέση τιμή κάτω του 1,5 ng/l. Η προσέγγιση της εκχύλισης στερεάς φάσης είναι συνήθως πιο ευαίσθητη λόγω του σταδίου εμπλουτισμού που περιλαμβάνει. Η ευαισθησία του εργαστηρίου πρέπει να είναι επαρκής σύμφωνα με τις απαιτήσεις της οδηγίας και το εφαρμοζόμενο σύστημα διαχείρισης της ποιότητας (π.χ. EN ISO/IEC 17025). Υπό βέλτιστες συνθήκες, θα πρέπει να είναι εφικτή τιμή LOQ ίση με περίπου 0,1 ng/l ή ακόμη χαμηλότερη. Σε αυτό το εύρος συγκεντρώσεων υπερικτών, οι περιβαλλοντικές και εργαστηριακές συνθήκες συνιστούν τον περιοριστικό παράγοντα για τις πολύ χαμηλές τιμές LOQ.

#### 3.3.2. Αβεβαιότητα μέτρησης

Η ίδια έρευνα των ευρωπαϊκών εργαστηρίων εμπειρογνομόνων [3] κατέδειξε επίσης ότι οι επιμέρους αυξημένες αβεβαιότητες μέτρησης μπορεί να είναι πολύ χαμηλότερες από το όριο του 50 % που ορίζεται στην οδηγία. Η μέση αβεβαιότητα μέτρησης για τις 20 PFAS του «αθροίσματος των PFAS» κυμαίνεται από 23 % έως 31 % με τυπική απόκλιση μεταξύ 10 % και 16 % για το μέρος Α (απευθείας έγχυση). Για το μέρος Β (εμπλουτισμός SPE), οι τιμές της μέσης αβεβαιότητας μέτρησης κυμαίνονταν μεταξύ 18 % και 39 % με τυπική απόκλιση μεταξύ 5 % και 17 %. Ο χρήστης της μεθόδου θα πρέπει να επαληθεύει τη συμμόρφωση των τιμών της αβεβαιότητας μέτρησης για τις δεδομένες εσωτερικές συνθήκες.

## 4. Μέθοδοι ανάλυσης για την παρακολούθηση του «σύνολου PFAS»

### 4.1. Πεδίο εφαρμογής των μεθόδων

Το φάσμα των ουσιών που περιλαμβάνονται στην παράμετρο «Σύνολο PFAS» ορίζεται στην οδηγία ως «το σύνολο των υπερ- και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών». Η οδηγία δεν παρέχει πιο συγκεκριμένο ορισμό της παραμέτρου.

Ο μόνος ευρέως αποδεκτός ορισμός των PFAS που ήταν διαθέσιμος κατά την έκδοση της οδηγίας ήταν ο τεχνικός ορισμός του ΟΟΣΑ του 2018 [1]. Ο ορισμός αυτός αναθεωρήθηκε το 2021, δηλαδή μετά την έκδοση της οδηγίας [2]: περιλαμβάνει πλέον την ουσία τριφθοροξικό οξύ (TFA). Το TFA, μια PFAS υπερβραχείας αλυσίδας, είναι μια υδρόφιλη, ευκίνητη και ανθεκτική ουσία που εισέρχεται κυρίως στον κύκλο του νερού μέσω της αποδόμησης διαφόρων φθοριούχων ουσιών και από διάχυτες πηγές μόλυνσης. Υπάρχουν πολλές διαφορετικές πιθανές πηγές TFA σε πηγές ακατέργαστου νερού, συμπεριλαμβανομένων των φυτοφαρμάκων, των ψυκτικών μέσων, της επεξεργασίας λυμάτων και της βιομηχανικής ρύπανσης.

Τα διαθέσιμα αποτελέσματα παρακολούθησης για το TFA από πηγές ακατέργαστου νερού σε όλα τα κράτη μέλη δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις του TFA στο σημείο τήρησης ενδέχεται να υπερβαίνουν σημαντικά την παραμετρική τιμή «Σύνολο PFAS» της οδηγίας.

Οι επιπτώσεις του TFA στην υγεία αξιολογούνται επί του παρόντος από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (ΠΟΥ) με βάση τις πλέον πρόσφατες επιστημονικές γνώσεις. Ανάλογα με τα αποτελέσματα της αξιολόγησης αυτής, ο ΠΟΥ ενδέχεται να εκδώσει νέες συστάσεις για τις συγκεντρώσεις TFA στο πόσιμο νερό.

Η παρούσα τεχνική καθοδήγηση περιλαμβάνει συστάσεις σχετικά με τον τρόπο αντιμετώπισης του TFA υπό την παράμετρο «Σύνολο PFAS».

### 4.2. Μέθοδοι ανάλυσης

Στις μεθόδους ανάλυσης θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη τόσο οι γενικές όσο και οι ειδικές προδιαγραφές όσον αφορά την παράμετρο «PFAS», όπως ορίζεται στο παράρτημα ΙΙΙ της οδηγίας, «Προδιαγραφές για την ανάλυση των παραμέτρων».

#### 4.2.1. Μέθοδοι που χρησιμοποιούνται προσεγγιστικά για το «σύνολο PFAS»

Επί του παρόντος, καμία ενιαία αναλυτική μέθοδος δεν είναι πλήρως ικανή να καλύψει ή να προσδιορίσει ποσοτικά όλες τις πιθανές ουσίες σε μια τεράστια κατηγορία ουσιών που διαθέτουν ευρύ φάσμα μοριακών βαρών, καθώς και διάφορες χημικές και δομικές ιδιότητες. Στο πλαίσιο αυτό, κάθε αναλυτική μέθοδος για την ανάλυση οργανικών ουσιών σε ίχνη πρέπει να θεωρείται ότι έχει το δικό της «πεδίο ανάλυσης», το οποίο είναι ευρύτερο ή στενότερο. Η παράμετρος «Σύνολο PFAS» είναι μια τυπική αθροιστική παράμετρος και όλες οι συνιστώμενες μέθοδοι μπορούν να αποφέρουν χρήσιμα αποτελέσματα και να συμβάλουν στην εκτίμηση της. Για περισσότερες πληροφορίες, ανατρέξτε στην πλήρη έκθεση σχετικά με την τεχνική και κοινωνικοοικονομική αξιολόγηση [3].

Επί του παρόντος, οι μέθοδοι που συνιστώνται στις παρούσες κατευθυντήριες γραμμές ως προσεγγιστικοί δείκτες για τη μέτρηση της παραμέτρου «Σύνολο PFAS» δεν είναι ούτε τυποποιημένες ούτε εναρμονισμένες· οι συστάσεις καλύπτουν τις αρχές της ανάλυσης, αλλά δεν παρέχουν καθοδήγηση για την προετοιμασία του δείγματος:

1. Δοκιμή TOP (δοκιμή ολικών οξειδώσιμων προδρόμων ουσιών)
2. EOF-CIC [ιοντική χρωματογραφία καύσης (CIC) μετά από εκχύλιση του φθορίου (EOF)]
3. Ανάλυση ύποπτων και μη στοχευόμενων ουσιών με χρήση LC-HRMS (υγροχρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας)

1. **Οι δοκιμές TOP** συνεπάγονται την εφαρμογή οξείδωσης με υπερξειδικά ανιόντα σε αλκαλικό διάλυμα. Οι προσεγγίσεις των δοκιμών TOP αφορούν ειδικά τις PFAS που οξειδώνονται σε υπερφθοριωμένα καρβοξυλικά οξέα και ενέχουν πολύ μικρό κίνδυνο υπερεκτίμησης του φορτίου PFAS σε επίπεδο που να προκαλεί ανησυχία. Οι υπερφθοριωμένες ενώσεις αιθέρα, και ενδεχομένως άλλες κατηγορίες, δεν οξειδώνονται σε υπερφθοριωμένα καρβοξυλικά οξέα. Σε συνδυασμό με τον κίνδυνο ατελούς μετατροπής των πρόδρομων ουσιών, υπάρχει μεγάλος κίνδυνος υποεκτίμησης του «συνόλου PFAS». Όλα τα προϊόντα οξείδωσης πρέπει να προσδιορίζονται ποσοτικά και να συνοψίζονται στο προσεγγιστικό αναλυτικό αποτέλεσμα που παρουσιάζεται στο «Σύνολο PFAS<sub>TOP</sub>» **σε ng/l**.
2. Οι **μέθοδοι EOF-CIC** είναι συμπεριληπτικές και ποσοτικές για το «σύνολο PFAS» σύμφωνα με την οδηγία, ενώ ο κίνδυνος υποεκτίμησης του φορτίου PFAS σε επίπεδο που να προκαλεί ανησυχία είναι μικρός. Οι τρέχουσες μέθοδοι EOF περιλαμβάνουν ουσίες που δεν αποτελούν PFAS, συμπεριλαμβανομένων ομάδων CF- και ανόργανων ουσιών, π.χ. PF<sub>6</sub>, BF<sub>4</sub>, και ενδεχομένως άλλων μορφών F. Τα ποσοτικά αποτελέσματα παρέχουν εκχυλίσιμες συγκεντρώσεις φθορίου (**ng/l F**) που πρέπει να μετατραπούν σε προσεγγιστική συγκέντρωση PFAS κατά μάζα (συνιστώνται ισοδύναμα μάζας PFOA) προς σύγκριση με την παραμετρική τιμή. Ο συντελεστής μετατροπής για τη συναγωγή PFOA<sub>eq</sub> από συγκέντρωση φθορίου κατά μάζα ισούται με 1,45<sup>(6)</sup>. Συγκέντρωση κατά μάζα 345 ng/l F αντιστοιχεί σε συγκέντρωση κατά μάζα 500 ng/l PFOA<sub>eq</sub>. Η προέλευση άλλων πιθανών φθοριούχων ενώσεων δεν έχει μελετηθεί διεξοδικά και μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την υπέρβαση της παραμετρικής τιμής των 0,50 μg/l (500 ng/l). Τα προσεγγιστικά αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται ως «Σύνολο PFAS<sub>EOF-CIC</sub>» **σε ng/l PFOA<sub>eq</sub>**.
3. Η **ανάλυση LC-HRMS**, ως ανάλυση ύποπτων και μη στοχευόμενων PFAS με χρήση υγροχρωματογραφίας – φασματογραφίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HR), δεν εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα μεμονωμένων αναλυτικών προτύπων και, ως εκ τούτου, μπορεί να ανιχνεύσει σημαντικά μεγαλύτερο αριθμό ενώσεων από την ανάλυση στόχου (ευρύ πλαίσιο ανάλυσης). Πρόκειται για μια πολύ αποτελεσματική προσέγγιση για την αντιμετώπιση της μόλυνσης άγνωστης προέλευσης, αλλά προς το παρόν οι διαθέσιμες μέθοδοι βασίζονται εν μέρει στην επιστήμη και εν μέρει στην κρίση εμπειρογνομόνων και παρέχουν μόνο ημιποσοτικά αποτελέσματα. Η επιλεκτικότητα των μεθόδων ανάλυσης ύποπτων και μη στοχευόμενων ουσιών εξαρτάται από τη ροή εργασιών της επεξεργασίας των δεδομένων HRMS, με αποτέλεσμα να παρέχεται χαμηλότερο επίπεδο εξειδίκευσης από ό,τι στην περίπτωση της ανάλυσης στόχου. Ο κίνδυνος ψευδώς αρνητικών και ψευδώς θετικών αποτελεσμάτων εξαρτάται από το επίπεδο σημαντικότητας με το οποίο μπορούν τα ανιχνεύσιμα σήματα να καταγράφονται ως επιβεβαιωμένες PFAS. Τα προσεγγιστικά αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται ως «Σύνολο PFAS<sub>HRMS</sub>» **σε ng/l**.

Καμία από αυτές τις τρεις προσεγγιστικές μεθόδους δεν μπορεί να προσδιορίσει ποσοτικά με ακρίβεια την παράμετρο «Σύνολο PFAS», αλλά μπορούν να παράσχουν προσεγγιστικές μετρήσεις. Και για τις τρεις μεθόδους, η προεπεξεργασία του δείγματος είναι ιδιαίτερα σημαντική. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στο στάδιο αυτό απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για την επίτευξη περαιτέρω εναρμόνισης και επικύρωσης στο μέλλον.

<sup>(6)</sup> PFOA<sub>eq</sub> = [Συγκέντρωση F / (n<sub>F</sub> \* MB<sub>F</sub>)] x MB<sub>PFOA</sub> = Συγκέντρωση F \* 1,45 (όπου n<sub>F</sub> = 15, MB<sub>F</sub> = 19 g/mole και MB<sub>PFOA</sub> = 414 g/mole).

Οι τρεις προσεγγιστικές μέθοδοι δεν έχουν επικυρωθεί πλήρως για τις PFAS υπερβραχείας αλυσίδας (π.χ. TFA) και άλλες οργανοφθοριούχες χημικές ουσίες, όπως τα φθοριούχα φαρμακευτικά προϊόντα, τα φθοριούχα φυτοφάρμακα και τα φθοριούχα προϊόντα αποδόμησής τους με τουλάχιστον μία ομάδα  $-CF_3$  ή  $-CF_2-$ . Συγκεκριμένα, η ανάκτηση για το TFA μπορεί να διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το είδος προεπεξεργασίας του δείγματος. Ως εκ τούτου, συνιστάται η επαλήθευση και η τεκμηρίωση της ανάκτησης TFA. Η κατά μάζα συγκέντρωση 500 ng/l TFA αντιστοιχεί σε συγκέντρωση περίπου 250 ng/l F όταν υπολογίζεται με την εφαρμογή μεθόδου ειδικής για το φθόριο όπως η EOF-CIC, υπό την προϋπόθεση ότι επιτυγχάνεται ανάκτηση TFA σε ποσοστό ίσο με 100 %. Για περισσότερες πληροφορίες σχετικά με την ανάλυση, ανατρέξτε στην πλήρη έκθεση σχετικά με την τεχνική και κοινωνικοοικονομική αξιολόγηση [3].

Για τις περισσότερες από τις ανωτέρω μεθόδους εξακολουθούν να μην υπάρχουν αξιόπιστα δεδομένα όσον αφορά την αβεβαιότητα των μετρήσεων και το LOQ. Αυτό σημαίνει ότι δεν είναι ακόμη δυνατόν να διασφαλιστεί η συμμόρφωση με τις απαιτήσεις αναλυτικών επιδόσεων που ορίζονται στο μέρος Β του παραρτήματος ΙΙΙ της οδηγίας για την παράμετρο «Σύνολο PFAS». Ως εκ τούτου, συνιστάται η χρήση των προσεγγιστικών μεθόδων σε συνδυασμό με διεργαστηριακές δοκιμές, καθώς και η ανάπτυξη μεθόδων προεπεξεργασίας και η χρήση σχετικών δεδομένων για την απομάκρυνση PFAS. Συνιστάται επίσης η συμπερίληψη στοχευόμενων ουσιών για την επίτευξη συμμόρφωσης με τις απαιτήσεις του παραρτήματος ΙΙΙ για την παράμετρο «Σύνολο PFAS».

#### 4.2.2. Υποβολή αναλυτικών αποτελεσμάτων του «συνόλου PFAS»

Για την υποβολή αναλυτικών στοιχείων σχετικά με τα αποτελέσματα του «συνόλου PFAS», θα πρέπει να αξιολογείται η συμβολή του TFA, μιας PFAS υπερβραχείας αλυσίδας, στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του TFA θα μπορούσε να υπερβεί (σημαντικά) την παραμετρική τιμή της οδηγίας για το «σύνολο PFAS».

Η Επιτροπή συνιστά την ακόλουθη προσέγγιση για την υποβολή αναλυτικών αποτελεσμάτων του «συνόλου PFAS»:

Στάδιο 1:	Προσδιορισμός του αναλυτικού αποτελέσματος για το «σύνολο PFAS» (Σύνολο PFAS) χρησιμοποιώντας μία από τις τρεις συνιστώμενες προσεγγιστικές μεθόδους ανάλυσης, αναφέροντας τη μέθοδο η οποία χρησιμοποιήθηκε ([Σύνολο PFAS <sub>TOP</sub> ], [Σύνολο PFAS <sub>EOF-CIC PFOAeq</sub> ] ή [Σύνολο PFAS <sub>HRMS</sub> ]).
Στάδιο 2:	Προσδιορισμός του αναλυτικού αποτελέσματος για την ουσία TFA ([TFA]) με τη χρήση στοχευμένης μεθόδου ανάλυσης. Η στοχευμένη μέθοδος θα πρέπει να συμμορφώνεται με τις απαιτήσεις που ορίζονται στο παράρτημα ΙΙΙ της οδηγίας, ιδίως με τις απαιτήσεις του μέρους Β για την παράμετρο «Σύνολο PFAS».
Στάδιο 3:	Η αναλυτική έκθεση περιλαμβάνει την αναφορά των [Σύνολο PFAS], [TFA] και [Σύνολο PFAS] – [TFA], αναφέροντας την προσεγγιστική μέθοδο και τη στοχευμένη μέθοδο που χρησιμοποιήθηκαν.
Στάδιο 4:	Εάν η διαφορά [Σύνολο PFAS] – [TFA] < 0, συνιστάται να επισημαίνονται τα αναλυτικά αποτελέσματα που υποβλήθηκαν στο βήμα 3 ως ασαφή.

## 5. Στοιχεία αναφοράς

- [1] **ΟΟΣΑ (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 (ΠΡΟΣ ΜΙΑ ΝΕΑ ΟΛΟΚΛΗΡΩΜΕΝΗ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΒΑΣΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΤΙΣ ΥΠΕΡ- ΚΑΙ ΠΟΛΥΦΘΟΡΟΑΛΚΥΛΩΜΕΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (PFAS)): Συνοπτική έκθεση σχετικά με την επικαιροποίηση του καταλόγου του ΟΟΣΑ του 2007 για τις υπερ- και πολυφθοροαλκυλιωμένες ουσίες). Εκδόθηκε από τις Εκδόσεις του ΟΟΣΑ. Παρίσι (σειρά του ΟΟΣΑ για την εκτίμηση κινδύνου, 39).
- [2] **ΟΟΣΑ (2021):** Reconciling Terminology of the Universe of Per- and Polyfluoroalkyl Substances: Recommendations and Practical Guidance (Εναρμόνιση της ορολογίας του φάσματος των υπερ- και πολυφθοροαλκυλιωμένων ουσιών: Συστάσεις και πρακτικές κατευθυντήριες γραμμές). Εκδόθηκε από τις Εκδόσεις του ΟΟΣΑ. Παρίσι (σειρά του ΟΟΣΑ για την εκτίμηση κινδύνου, 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 (Τελική έκθεση σχετικά με τη στήριξη της ανάπτυξης και της κατάρτισης τεχνικών κατευθυντήριων γραμμών για τις ουσίες PFAS στο πλαίσιο της αναδιατυπωμένης οδηγίας για το πόσιμο νερό, σύμβαση παροχής υπηρεσιών αριθ. 090202/2023/890359/SER/ENV.C.2)



- [4] **ΟΔΗΓΙΑ 2009/90/ΕΚ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ**, της 31ης Ιουλίου 2009, για τη θέσπιση τεχνικών προδιαγραφών για τη χημική ανάλυση και παρακολούθηση της κατάστασης των υδάτων, σύμφωνα με την οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και (ΕΕ L 201 της 1.8.2009, σ. 36).
- [5] **EFSA (2020):** Risk to human health related to the presence of perfluoroalkyl substances in food (europa.eu)
-