

Projekta rezultāti 2.1.

Metodoloģijas ieteikumi *PFAS* monitoringam un novērtēšanai ūdensvidē

EMPEREST – MIKROPIESĀRŅOTĀJU ATDALĪŠANA NO EFLUENTA ATKĀRTOTAS IZMANTOŠANAS STRATĒGIJĀM

Markus Raudkivi et al., 2025



Uzziņa

Šī publikācija ir izstrādāta, īstenojot projektu **EMPEREST – Mikropiesārņotāju atdalīšana no efluenta atkārtotas izmantošanas stratēģijām**, ko līdzfinansē Baltijas jūras reģiona programma 2021.–2027. gadam, lai sekmētu pāreju uz zaļu un noturīgu Baltijas jūras reģionu.

EMPEREST konsorcijs: Baltijas pilsētu savienības Ilgtspējīgu pilsētu attīstības komisija un Turku pilsēta (FI), Baltijas jūras vides aizsardzības komisija – Helsinku komisija (*HELCOM*) (FI), Tartu Universitāte (EE), Berlīnes Tehnoloģiju universitāte (DE), Turku Lietišķo zinātņu universitāte (*TUAS*) (FI), Gdaņskas ūdenssaimniecības uzņēmumi (PL), *Water and Sewage Company Ltd*, Ščecina (PL), *Tartu Waterworks Ltd* (EE), *Tallinn Water Ltd* (EE), *Kaunas water Ltd* (LT), Turku reģiona notekūdeņu attīrīšanas rūpnīca (FI), *DWA* Vācijas ūdens, notekūdeņu un atkritumu apsaimniekošanas asociācijas *DWA* Ziemeļaustrumu reģionālā grupa (DE), Vides pārvaldības un tehnoloģiju centrs (LT), Rīgas pilsēta (LV).

Par šīs publikācijas saturu pilnībā ir atbildīgi tās autori. Tas ne vienmēr atspoguļo Eiropas Savienības, Helsinku komisijas vai Helsinku konvencijas līgumslēdzēju pušu viedokli.

- Līgums:** *EMPEREST – Mikropiesārņotāju atdalīšana no efluenta atkārtotas izmantošanas stratēģijām* Nr. C013
- Nosaukums:** Projekta rezultāti 2.1. – Metodoloģijas ieteikumi *PFAS* monitoringam un novērtēšanai ūdensvidē
- Redakcija:** 1.0, 2025. gada februārī
- Autori:** *Markus Raudkivi, Susanna Kaasinen, Owen Rowe, Lotta Ruokanen, Juuso Haapaniemi –* Baltijas jūras vides aizsardzības komisija (*HELCOM*)
- Līdzautori:** *Nikolaos Tzoupanos, Matthias Barjenbruch* (Berlīnes Tehniskā universitāte); *Siiri Velling* (Tartu Universitāte); *Riikka Vainio, Piia Leskinen* (Turku Lietišķo zinātņu universitāte); *Lotta Lehti, Mariia Andreeva* (Turku pilsēta)
- Valstu eksperti no *HELCOM* Bīstamo vielu ekspertu grupas (*EG Haz*) un darba grupas "No avota uz jūru" (*Source to Sea*), *EMPEREST* projekta partneri un *EMPEREST* uzraudzības darba grupas pieaicinātie eksperti
- Maketēšana:** *Laura Sarlin* (Turku pilsēta); *Laura Ramos Tirado* (*HELCOM*)
- Autortiesības uz šo publikāciju pieder *EMPEREST* konsorcijam, tās autoriem un līdzautoriem.
- Atsaucēm:** Raudkivi M. et al. (2025. gada februāris). Metodoloģijas ieteikumi *PFAS* monitoringam un novērtēšanai ūdensvidē. *EMPEREST* projekta rezultāts 2.1., ko līdzfinansējis *Interreg* Baltijas jūras reģions *HELCOM*

Projekta piezīme

EMPEREST projektu atbalsta pašvaldību iestādes, pakalpojumu sniedzēji un politikas veidotāji, lai meklētu veidus, kā samazināt *PFAS* (perfluoralkilvielas un polifluoralkilvielas) un citu organisko mikropiesārņotāju klātbūtni ūdens aprītē. Lai sasniegtu projekta mērķus, noteikti četri darbības virzieni. Pirmkārt, ciešā sadarbībā ar *HELCOM* projekta *EMPEREST* ietvaros sagatavot metodoloģijas ieteikumus *PFAS* monitoringam ūdensvidē. Otrkārt, pašvaldību iestādēm risināt šo jautājumu pašvaldību līmenī, izstrādājot *PFAS* riska novērtēšanas sistēmu ar *PFAS* saistīto risku noteikšanai un novērtēšanai un piedāvājot attiecīgas riska mazināšanas stratēģijas. Treškārt, *EMPEREST* palīdz ūdenssaimniecības uzņēmumiem pieņemt pamatotus lēmumus par rentablām attīrīšanas stratēģijām un investīcijām, lai no notekūdeņiem atdalītu mikropiesārņotājus. Un, visbeidzot, nodrošināt gan pašvaldību iestāžu, gan sabiedrisko pakalpojumu sniedzēju spēju stiprināšanu, informējot par jaunākajām norisēm attiecīgajā jomā un apmācot tos, izmantojot pielāgotus materiālus un rīkus.

Saturs

Metodoloģijas ieteikumi PFAS monitoringam un novērtēšanai ūdensvidē

Saīsinājumi.....	4
Priekšvārds	5
A DAĻA – Metodoloģijas ieteikumi.....	6
1. Ievads	6
2. Galvenie parametri	7
2.1. Indikatīvās PFAS, uz kurām attiecas monitorings	7
2.2. Teritoriālie un laika parametri	9
2.3. Prioritāro matricu noteikšana	9
2.4. Paraugu ņemšana, pirmapstrāde un analīze	11
2.5. Datu paziņošana un kvalitātes nodrošināšana.....	11
3. Rezultātu novērtēšana	13
B DAĻA – PFAS piesārņojuma novērtēšana Baltijas jūrā	18
4. Novērtēšanas metodoloģija	18
4.1. Pārskats par novērtēšanā izmantotajiem datiem.....	18
4.2. Papildu informācija par novērtēšanas metodoloģiju	19
5. Novērtēšanas rezultāti	22
5.1. Vispārīgās piezīmes pēc novērtēšanas	22
5.2. Ūdens matrica	24
5.3. Biotas matrica	33
5.4. Nogulšņu matrica.....	46
C daļa – EMPEREST izmēģinājuma papildu rezultāti	55
6. Izmēģinājuma pārskats.....	55
6.1. Aktivitāšu apraksts	55
6.2. Izmēģinājuma rezultātu kopsavilkums	58
Kopsavilkums un galvenie vēstījumi	63
Atsauču saraksts	65
I PIELIKUMS – PFAS datubāzes statistika pa matricām	66
1. daļa. Ūdens matrica	66
2. daļa. Biotas matrica	72
3. daļa. Nogulšņu matrica	79
II PIELIKUMS – Papildu kartes, attēli un tabulas	83

Saīsinājumi

Saīsinājums	Definīcija
GV-VKS	gada vidējais vides kvalitātes standarts
ABS K	absolūtā koncentrācija
AFFF	putas, kas veido plēvi uz ūdens virsmas
BJR	Baltijas jūras reģions
CAS numurs	ķīmiskās vielas numurs ķīmisko vielu reģistrā
O-F	oglekļa-fluora saite
DE	Vācija
DK	Dānija
ECHA	Eiropas Ķīmikāliju aģentūra
EE	Igaunija
EFSA	Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestāde
VKS(D)	Vides kvalitātes standartu direktīva
ES	Eiropas Savienība
FI	Somija
HELCOM	Baltijas jūras vides aizsardzības komisija
HOLAS-3	Baltijas jūras vides stāvokļa trešais visaptverošais novērtējums
KPC	Kopīgais pētījumu centrs
A>M	aknu un muskuļaudu salīdzinājums
LOD	noteikšanas robeža
LOQ	kvantitatīvās noteikšanas robeža
LT	Lietuva
LV	Latvija
JSPD R8/R9	Jūras stratēģijas pamatdirektīvas 8. un 9. raksturlielums
OC	organiskais ogleklis
ESAO	Ekonomiskās sadarbības un attīstības organizācijas
OF	organiski saistīts fluors
PFAS*	perfluoralkilvielas un polifluoralkilvielas
24 PFAS	Vides kvalitātes standartu direktīvas (VKSD) atjauninājumam ierosinātais 24 PFAS saraksts
PL	Polija
RIK	relatīvā iedarbīguma koeficients
SCHEER	Veselības un vides apdraudējumu zinātniskā komiteja
SE	Zviedrija
SV	sliekšņa vērtība
TOF/EOF	kopējais organiski saistītais fluors / ekstrahējams organiski saistīts fluors
TOP(A)	oksidējamais prekursors kopā
PND	pieļaujamā nedēļas deva
ŪPD	Ūdens pamatdirektīva
DG "Ķīmikālijas"	Darba grupa "Ķīmikālijas"
WGS-84	Pasaules ģeodēziskās sistēmas (1984. gads), standarta koordinātu sistēma
NŪAI	notekūdeņu attīrīšanas iekārta
µg/kg sausnā	mikrogrami uz kilogramu sausas (mērvienība nogulsniem pēc noklusējuma)
µg/kg mitrā masā	mikrogrami uz kilogramu mitrās masas (mērvienība biotai pēc noklusējuma)

* Atsevišķus PFAS savienojumu nosaukumus un akronīmus skat. 1. tabulā

Priekšvārds

Baltijas jūra ir jutīga ūdens ekosistēma, kas saskaras ar unikālām problēmām, jo Baltijas jūrai ir lēna ūdens apmaiņa ar Atlantijas okeānu, tā ir sekla un ūdens tajā ir tikai iesāļš. Tā kā jūra ir kopīga vairākām valstīm ar atšķirīgu vēsturi un pārvaldības formām, mēs kopīgi cenšamies saglabāt jūru tādā stāvoklī, kas dotu labumu mums visiem.

Viens no būtiskākajiem draudiem vietējām ekosistēmām ir bīstamo vielu klātbūtne. Neskatoties uz to, ka mēs jau gandrīz gadsimtu apzināmies šo problēmu un pēdējos 50 gadus aktīvi cenšamies aizsargāt jūru, joprojām šai problēmai trūkst risinājumu. Mūsu sabiedrība pastāvīgi ievieš jaunas ķīmiskās vielas un reaģentus, kas kalpo dažādiem mērķiem – sākot no mazgāšanas līdzekļiem, higiēnas un kosmētikas precēm līdz pesticīdiem un herbicīdiem. Diemžēl pašreizējā vides drošības sistēma, kas attiecas uz jaunām ķīmiskajām vielām, darbojas neproduktīvi, jo tā nenodrošina nepieciešamo vides drošību pirms jaunas vielas masveida ražošanas uzsākšanas. Tas nozīmē, ka mēs reaģējam uz paaugstinātu bīstamo vielu koncentrāciju mūsu baseinos, nevis rīkojamies proaktīvi.

Perfluoralkilvielas un polifluoralkilvielas, ko parasti dēvē par *PFAS*, pēdējās desmitgadēs ir kļuvušas par galveno vides problēmu. Neraugoties uz šo vielu plašo pielietojumu rūpniecībā un būtiskām atšķirībām starp dažādām vielām, šīs grupas vielu ietekmes uz vidi novērtējums joprojām ir nepietiekošs. Bieži vien monitoringa pasākumi attiecas tikai uz perfluoroktānsulfonātiem (*PFOS*), lai gan ražotāji ir atteikušies no šo vielu izmantošanas, kopš tās 2009. gadā tika iekļauta Stokholmas konvencijā [1]. Tā kā publikācijās pieejama jauna informācija par citu *PFAS* vielu ekotoksicitāti, kļūst skaidrs, ka, lai iegūtu labāku priekšstatu par *PFAS* piesārņojumu vidē, ir jānovērtē ne tikai *PFOS*, bet vairāk *PFAS*.

Pašlaik *PFAS* piesārņojuma novērtējums Baltijas jūrā ir balstīts uz *PFOS* koncentrācijām biotā un ūdenī. Tomēr daudzas *HELCOM* līgumslēdzējas puses jau veic vairāku citu *PFAS* vielu monitoringu vidē, tostarp nogulšņu matricā. Līdz šim vairāku *PFAS* savienojumu koncentrācijas bieži vien tika apkopotas dažādās grupās, tādējādi bieži vien tika zaudēta vērtīga informācija par atsevišķām vielām, tostarp par to atšķirīgo toksicitātes līmeni. Tāpēc ir nepieciešama laba dažādu *PFAS* summēšanas vai kategorizēšanas pieeja, lai varētu labāk novērtēt to ietekmi uz Baltijas jūras ekosistēmu.

Jaunā ES “Nulles piesārņojuma rīcības plāna” [2] ietvaros 2022. gada oktobrī tika publicēts priekšlikums atjaunināt pašreizējo virszemes ūdeņu piesārņojošo vielu sarakstu un robežlielumus, izmantojot jaunu pieeju, kas paredz sasummēt 24 dažādu *PFAS* koncentrācijas, pamatojoties uz to toksisko iedarbību uz aknām. Lai gan šajā 24 *PFAS* grupā nav iekļautas visas vielas, kas potenciāli var atrasties vidē satraucošā koncentrācijā, tā nodrošina jaunu pieeju grupveida novērtējumam, ko nākotnē varētu papildināt ar citām *PFAS* vielām, papildus sākotnēji sarakstā iekļautajām 24 vielām, un informāciju par to toksicitāti salīdzinājumā ar *PFOA*.

Šī *Interreg* BJR finansētā *EMPEREST* projekta rezultāti 2.1. piedāvā metodoloģijas ieteikumus *PFAS* monitoringam un novērtēšanai ūdensvidē, galveno uzmanību pievēršot Baltijas jūras videi. Šī pieeja ir balstīta uz jaunākajiem sasniegumiem *PFAS* novērtēšanā, jo īpaši attiecībā uz 24 *PFAS* VKS normatīvu summu, kas ierosināta ES “Nulles piesārņojuma rīcības plānā”, kombinējot ar papildu RIK vērtībām citām vielām saskaņā ar piesardzīgo pieeju. Rezultātos iekļauts arī novērtējuma piemērs, kas balstīts uz *PFAS* monitoringa datu kopumu no Baltijas jūras reģiona par laika periodu no 2000. līdz 2022. gadam, kas savākti *EMPEREST* projekta ietvaros 2023. gadā, veicot datu vākšanu. Vispārējā statistika un daži papildu datu veidi, kas neietilpst novērtējumā, pievienoti pielikumā galvenajam dokumentam, lai pēc nepieciešamības būtu pieejama papildu informācija.

A DAĻA – Metodoloģijas ieteikumi

1. Ievads

Perfluoralkilvielas un polifluoralkilvielas (*PFAS*) ir mākslīgas organiskās ķīmiskās vielas, kas satur vismaz vienu pilnībā fluorētu oglekļa atomu (ESAO 2021. gada definīcija). Lai gan jau kādu laiku tiek diskutēts, kāds ir dažādu *PFAS* kopējais daudzums, jaunākās aplēses liecina, ka kopējais ķīmisko savienojumu skaits, kas atbilst šim kritērijam, varētu pārsniegt 7 miljonus [3]. Citas aplēses liecina, ka 5000–15 000 no šīm vielām ir komerciāli nozīmīgas un pašlaik pieejamas tirgū. To struktūras ir ļoti atšķirīgas, sākot no ultraīsās ķēdes variantiem (ar oglekļa ķēdes garumu 2–3 atomi) līdz lineāriem vai sazarotiem garās ķēdes *PFAS* un polimēriem.

Kopumā lielākajai daļai šo savienojumu piemīt unikāls fizikālo un ķīmisko īpašību kopums, tostarp hidrofobās un lipofobās īpašības, kas nodrošina spēcīgu ūdens un eļļas atgrūšanas spēju, kā arī noturību pret berzi [4]. Līdz ar to *PFAS* ir plaši izplatītas to lietderīgo īpašību dēļ, tostarp tās plaši izmanto gan rūpnieciskos, gan komerciālos lietojumos, sākot no mašīnu smērvielām un beidzot ar cepampapīru, kā rezultātā vidē nonāk plaša spektra emisijas no visdažādākajiem procesiem.

Viena no galvenajām problēmām, ko izraisa *PFAS* klātbūtne vidē, ir šo vielu ļoti augstais noturīgums, tāpēc šo vielu grupu bieži dēvē par “mūžīgajām ķimikālijām”. Ievērojamo noturīgumu nodrošina oglekļa-fluora (C-F) saites, kas tipiskos vides apstākļos ir noturīgas pret ķīmisku, fizikālu vai bioloģisku noārdīšanos. Perfluorēti savienojumi ir pilnībā fluorēti un īpaši grūti noārdāmi, savukārt polifluorēti savienojumi satur oglekļa atomus, kas nav pilnībā fluorēti, tāpēc to saites ar citiem atomiem ir mazāk stabilas. Šīs vājākās saites var sadalīties, atstājot stabilus perfluorētos segmentus kā stabilus gala produktus. Tāpēc polifluorētie savienojumi bieži tiek dēvēti par “prekursoriem”, bet iegūtie perfluorētie savienojumi – par “bultas galvām”. Šī noārdīšanās tiek izmantota par pamatu jaunāko analītisko metožu, piemēram, kopējo oksidējamo prekursoru testa, ko bieži apzīmē kā *TOP Assay* vai *TOPA*, izstrādē.

Mūsdienās *PFAS* monitoringa galvenokārt balstās uz atsevišķu *PFAS* vielu analīzi no parauga. Lai gan kopējais izmantoto *PFAS* skaits mērāms vairākos tūkstošos, ja ne desmitiem tūkstošu dažādu vielu, pašreizējās laboratoriju prakses ļauj noteikt tikai nelielu daļu no tām. Modernākās akadēmiskās laboratorijas, piemēram, Hārvarda universitāte (ASV) un Zviedrijas Lauksaimniecības zinātņu universitāte (Zviedrija), mūsdienās var izmērīt vairāk nekā simts dažādus *PFAS* savienojumus, savukārt komerciālajās laboratorijās pašlaik iespējams analizēt vien no 20 līdz 50 savienojumiem. Galvenās problēmas, ar kurām saskaras laboratorijas, ir saistītas ar to, ka nav pieejami uzziņas materiāli par dažādām *PFAS* un jaunākie normatīvi paredz ļoti zemu noteikšanas un kvantitatīvās noteikšanas robežlielumus.

Tam visam ir būtiska nozīme *PFAS* piesārņojuma monitoringā un novērtēšanā Baltijas jūras reģionā, jo iespējamām metodēm un parametriem, ko var izmantot šajā jomā, jābūt vispārzināmiem un nemainīgiem, lai tos varētu izmantot visas valstis, kas atrodas ap jūru, un vienlaikus pietiekami labiem analītiskajā ziņā, lai sniegtu skaidru informāciju. Šā dokumenta turpmākajās sadaļās ir ierosināti daži svarīgi monitoringa un novērtēšanas parametri, kas izvēlēti, pamatojoties uz *EMPEREST PFAS* datu vākšanas uzaicinājuma ietvaros savāktu Baltijas jūras monitoringa datu novērtējumu vai pamatojoties uz konsultācijām ar ekspertiem. Dokumenta B daļā pieejams savāktu *PFAS* monitoringa datu “paraugu” novērtējums, kas sniedz atsevišķus apliecinājumus pierādījumus. *EMPEREST* partneri testēja arī pieeju un pētīja dažus pašreizējā monitoringa trūkumus, un šie rezultāti ir izklāstīti dokumenta C daļā.

2. Galvenie parametri

2.1. Indikatīvās PFAS, uz kurām attiecas monitorings

Tā kā PFAS vielu ir ļoti daudz un nav iespējams veikt visu šo vielu monitoringu, ir būtiski izvēlēties dažas no šīm vielām kā indikatorus. Šīm vielām būtu jābūt reprezentatīvām attiecībā uz visu grupu, lai pēc ierobežota skaita vielu koncentrācijām varētu spriest par PFAS piesārņojumu plašākā mērogā. Līdz šim PFAS novērtējums ūdensvidē lielākoties balstās tikai uz PFOS monitoringu, kas nākotnē var nebūt pietiekami, ņemot vērā aizliegumus starptautiskā mērogā, kā arī plaši izplatīto šī savienojuma aizstāšanu ar citiem PFAS savienojumiem.

Nav nemaz tik vienkārši izvēlēties konkrētas PFAS vielas monitoringam, kā varētu šķist, jo par PFOS un PFOA pieejamās informācijas apjoms ir ļoti atšķirīgs salīdzinājumā ar lielāko daļu pārējo vielu. Tā kā tās ir divas no visbiežāk sastopamajām PFAS putās, kas veido plēvi uz ūdens virsmas (AFFs), to ietekme uz vidi un toksikoloģiskā iedarbība ir visvairāk pētīta, un attiecīgi šīs divas vielas ir visbiežāk analizētās vielas vidē. Tajā pašā laikā abas šīs vielas ir iekļautas dažādos starptautiskos nolīgumos, piemēram, Stokholmas konvencijā (PFOS iekļauta 2009. gadā, bet PFOA – 2019. gadā), un tas nozīmē, ka lielākajā daļā rūpniecisko lietojumu tās ir aizstātas ar citām PFAS. Tomēr tas nozīmē, ka pašreizējā vides monitoringa un novērtējuma pamatā nevajadzētu būt tikai šīm vielām, jo pašlaik vidē potenciāli pieaug arī daudzu citu PFAS savienojumu klātbūtne, ko var arī nepamanīt, sašaurinot uzmanības loku.

Pieejamajos PFAS monitoringa datos, kas savākti reģionā no 2000. līdz 2022. gadam, kopumā ir ziņots par 55 dažādiem PFAS savienojumiem, kas apkopoti 1. tabulā. Tā kā par dažiem savienojumiem dati ir tikai no dažiem mērījumiem (kas bieži vien iegūti zinātniskos pētījumos), var teikt, ka Baltijas jūras vides monitorings kopumā aptver 40 PFAS savienojumus. Tomēr ir sarežģīti novērtēt katru no šīm vērtībām atsevišķi, jo ir ļoti maz sliekšņa vērtību vai robežvērtību, ko piemērot novērtēšanā. Lielākā daļa HELCOM līdz šim veikto PFAS novērtējumu ir saistīti tikai ar PFOS novērtēšanu atbilstoši virszemes ūdeņu Vides kvalitātes standartā (VKS) noteiktajiem normatīviem, kas pieņemti saskaņā ar ES Ūdens pamatdirektīvu (ŪPD).

Tomēr 2022. gada oktobrī Eiropas Komisija, pieņemot “Nulles piesārņojuma rīcības plānu”, ierosināja izdarīt būtiskus grozījumus pašreizējā Ūdens pamatdirektīvas prioritāro vielu sarakstā (X pielikumā) un attiecīgajās VKS robežvērtībās. Tika ierosināts PFOS atsevišķo pozīciju aizstāt ar kopīgu pozīciju, ko veido 24 PFAS, nosakot jaunu VKS, pamatojoties uz dažādu PFAS toksisko iedarbību uz aknām. Katrai no šīm 24 PFAS tika piešķirts relatīvā iedarbīguma koeficients (RIK) attiecībā pret PFOA, tādējādi atvieglojot dažādu vielu koncentrāciju summēšanu. Jaunā ieteiktā VKS vērtība 24 PFAS grupai ir 0,0044 µg/l ūdenī un 0,077 µg/kg biotas mitrajā masā.

Attiecībā uz jauno ES sarakstu ar 24 PFAS, Baltijas jūras reģionā (BJR) ir ziņots par 19 vielām, bet nav ziņu (vai tikpat kā nav) par pārējo 5 summas aprēķināšanā iekļauto vielu mērījumiem Baltijas jūras vidē. 24 PFAS iespējams sadalīt šādās galvenajās kategorijās:

- C4–C14, C16 un C18 perfluoralkilkarbonskābes (PFCA) – parasti ir iekļautas BJR monitoringā;
- C4–C8, C10 perfluoralkilsulfonskābes (PFSA) – parasti ir iekļautas BJR monitoringā;
- Fluortelomēru spirti (6:2 FTOH un 8:2 FTOH) – nav ziņu par monitoringu.
- Jaunas PFAS alternatīvas (HFPO-DA/Gen X, ADONA, C6O4) – nav ziņu par jūras monitoringu (ADONA konstatēts efluentā dažās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās).

Tā kā šīm 24 PFAS, iespējams, ES tiks noteikts prioritārs statuss attiecībā uz virszemes ūdeņiem, ir skaidrs, ka šie savienojumi būtu jāiekļauj arī Baltijas jūras monitoringā. Tajā pašā laikā, pamatojoties uz pašreizējiem monitoringa rezultātiem, ir skaidrs, ka vidē bieži tiek konstatētas arī citas PFAS (skat. 21. tabulu, 25. tabulu), kas nav iekļautas 24 vielu grupā. Tās var iedalīt šādās kategorijās (treknrakstā izcelti nosaukumi vielām, kas biotā noteiktas vidēji vairāk nekā 50% gadījumu):

- citas PFCA (C7* – **HPFHpA**, C15 – **PFPeDA**) un PFSA (C9 – **PFNS**, C11 – **PFUnDS**, C12 – **PFDoDS**, C13 – **PFTrDS**), kas nav iekļautas 24 vielu grupā;
- perfluorsulfonamīdi un to atvasinājumi, piemēram, **FHxSA**, **FBSA** un C8 versijas (**FOSA**, **FOSAA**, **N-MeFOSA**, **N-MeFOSAA**, **N-MeFOSE**, **N-EtFOSA**, **N-EtFOSAA**, **N-EtFOSE**);
- citi fluortelomēri, piemēram, **4:2**, **6:2**, **8:2** un **10:2 FTS**; **H2PFDA** un **H4PFUnDA**;
- citas PFAS, piemēram, **PF-3,7-DMOA** un **PFECHS**.

Monitoringa laikā šīm citām vielām būtu jāpievērš īpaša uzmanība, jo īpaši Baltijas jūras vides biotā, lai gan nav pietiekami daudz informācijas par šo vielu toksicitāti (vai oficiālo RIK), lai tās iekļautu vienā novērtēšanas sistēmā kopā ar 24 PFAS. Tomēr no diskusijām ar ES Kopīgo pētniecības centru (KPC) izriet, ka tiek meklēti arī citu PFAS relatīvā iedarbīguma koeficienti (RIK). Tāpēc, ja vien iespējams, būtu lietderīgi monitorēt citas iespējamās PFAS jūras vidē, jo tas dotu iespēju novērtējumam pievienot citas PFAS retrospektīvi, pēc tam, kad iegūtas jaunas RIK vērtības. Šajā dokumentā sniegtajā paraugu novērtējuma sagatavošanā izmantota uz piesardzības principu balstīta pieeja, katrai PFAS piemērojot RIK (plašāka informācija 0. nodaļā), lai katru analizēto PFAS savienojumu varētu novērtēt vienā sistēmā.

Pamatojoties uz paraugu novērtējumu, aptuveni 90–95% no kopējā PFAS piesārņojuma, kas patlaban tiek monitorēts, var attiecināt tikai uz dažiem PFAS savienojumiem, turklāt tie nedaudz atšķiras dažādās paraugu matricās. Šā dokumenta B daļā iekļautās tabulas: 4. tabulu – ūdens matricai, 8. tabulu – biotas matricai un 13. tabulu – nogulšņu matricai, var ņemt par pamatu, lai atlasītu svarīgākās PFAS katrai matricai. Katrā no šīm daļām ir iekļautas arī citas tabulas (5. tabula, 9. tabula un 14. tabula), kurās ir to PFAS saraksti, kuru noteikšanas biežums katrā matricā ir visaugstākais, neatkarīgi no tā, cik reizes šie savienojumi ir izmērīti paraugos. Arī šajās tabulās minētajām PFAS būtu jāpiešķir lielāka nozīme monitoringā, jo to pašreizējā ietekme uz vidi varētu būt novērtēta par zemu, tā kā monitoringa tiek veikts retāk.

Tā kā atsevišķu PFAS savienojumu dēļ PFAS monitoringa un novērtēšana var būt diezgan sarežģīta, kopējo oksidējamo prekursoru testa (*TOP Assay*) metodes izmantošana varētu būt dzīvotspējīga alternatīva nākotnē. Šīs metodes pamatā ir spēcīga oksidēšana, lai visas sarežģītākās PFAS vielas sadalītu noteiktā skaitā “mirušo perfluoralkilskābju”, kuras parasti dēvē par “bultas galvām”. Analizējot šīs “bultas galvas” vielas pirms un pēc oksidēšanas, var novērtēt kopējo PFAS daudzumu paraugā, atklājot pat tos savienojumus, kurus citādi nebūtu iespējams analizēt.

Šī metode varētu būt laba alternatīva, jo, raugoties plašākā mērogā, perfluorēto “bultas galvas” vielu ilgtermiņa toksicitāte ir ievērojami lielāka un ietekmīgāka, salīdzinot ar polifluorētajiem prekursoriem. Tomēr pašreiz pieejamā informācija var izrādīties nepietiekama, lai pilnībā atteiktos no vielu specifiskās analīzes, jo oksidēšanas rezultātā pastāv risks zaudēt būtisku informāciju, kas saistīta ar prekursoru molekulu specifisko struktūru. Tā kā *TOP Assay* kā testēšanas metode un iegūto sarežģīto rezultātu novērtēšana pašlaik strauji attīstās, ieteicams sekot līdzi metodes attīstībai tuvākajā nākotnē.

2.2. Teritoriālie un laika parametri

Lai gan *PFAS* piesārņojums bieži asociējas ar piesārņojuma “karstajiem punktiem”, it īpaši putu, kas veido plēvi uz ūdens virsmas (*AFFFs*), plašās izmantošanas dēļ, pašreizējais Baltijas jūras novērtējums liecina, ka *PFAS* piesārņojums ir sastopams visā teritorijā (7. un 15. att.). Tajā pašā laikā, tā kā *PFAS* industrija vairākkārt ir piedzīvojusi aizstāšanu, konkrētiem savienojumiem varētu būt lielākas atšķirības teritoriālā sadalījuma ziņā, jo jaunākās *PFAS* no mājsaimniecībām vidē nonāk galvenokārt caur notekūdeņu attīrīšanas iekārtām un ar upju ūdeni tiek ienestas Baltijas jūrā. Tāpēc, lai gan dati par *PFAS* teritoriālo sadalījumu varētu nesniegt daudz jaunas informācijas, aplūkojot datus par jaunāko *PFAS* alternatīvu vai aizstājēju (*HFPO-DA*, *ADONA*, *C6O4*) teritoriālo sadalījumu, būtu iespējams atklāt jaunus slēptos piesārņojuma avotus un emitentus. Tas nozīmē, ka, izvēloties *PFAS* monitoringa vietas, lai noteiktu jaunāko *PFAS* savienojumu klātbūtni, būtu jāizvēlas piekrastes teritorijas, jo īpaši vietas netālu no lielo upju ietekām.

PFAS datu pieprasījuma rezultāti liecina, ka pastāv atšķirības starp *PFAS* nogulšņu veidošanos saldūdens vidē un jūras vidē, jo ezeru un upju vides paraugu analīžu rezultātos dažādu *FOSE/FOSA/FOSAA* savienojumu (*N-Et-X* un *N-Me-X* variācijas) vidēji ir vairāk nekā analizētajos jūras vides paraugos. Lai gan pašreizējais datu apjoms nav pietiekams, lai skaidri parādītu šo atšķirību, ir sagaidāms, ka ilgtermiņā tendences salīdzinājumā starp dažādām paraugu ņemšanas vidēm būs līdzīgas.

Kas attiecas uz laika parametriem, *PFAS* piesārņojumam kopumā nav izteiktas sezonālas tendences, savukārt konkrētu *PFAS* saturošu produktu (piemēram, slēpošanas vasku) lietošanai varētu būt sezonālas tendences. Tajā pašā laikā tādai vielu grupai kā *PFAS* ir ļoti svarīgi piemērot garākus termiņus (laika parametrus), jo vairākas vielas ir aizliegtas vai pakāpeniski izņemtas no aprites, aizstājot tās ar jaunām alternatīvām, kas tirgū ienākušas dažādos laikos. Novērojot, kādas ir tendences ilgtermiņā attiecībā uz lielāku *PFAS* vielu skaitu, būtu iespējams sekot līdzi šo jauno *PFAS* savienojumu nonākšanai vidē un, iespējams, noteikt to izplatību. Tā kā jaunas *PFAS* vidē visbiežāk nokļūst ļoti līdzīgos veidos, vislabākais veids, kā noteikt izmaiņas ilgtermiņā, ir veikt **rūpīgāku monitoringu piekrastēs, upju ietekās, notekūdeņu attīrīšanas iekārtās un saņemtajās ūdenstilpēs**, kas nākotnē varētu sekmēt efektīvāku datu analīzi un mūsdienīgu novērtēšanu.

Saskaņā ar dažiem *EMPEREST* projekta ietvaros veikto izmēģinājuma pasākumu rezultātiem, koncentrācijas ūdens paraugos būtiski atspoguļo sezonālās atšķirības, jo īpaši tas attiecas uz ūdenstecēm ar mazāku caurplūdumu un piekrastes ūdeņiem, kā arī līčiem, kuros upju ūdens ieplūde notiek ievērojamos apjomos. Šīs sezonālās atšķirības nav saistītas ar *PFAS* lietošanas paradumu atšķirībām, bet galvenokārt ar laikapstākļu ietekmi – ir pierādījumi, ka sausā laikā *PFAS* koncentrācijas ūdenstecēs var būt līdz pat piecām reizēm augstākas, bet tuvējos piekrastes ūdeņos – tikpat zemas. Tāpēc, analizējot ūdensteces, upju ietekas un piekrastes ar lielu upju pieteci, svarīgs ir paraugu ņemšanas laiks, kas var atstāt būtisku ietekmi uz koncentrācijām ūdens paraugos.

2.3. Prioritāro matricu noteikšana

Trīs galvenās paraugu matricas, ko izmanto jūras vides novērtēšanai, – ūdens, biota un nogulsnes – sniedz atšķirīgu informāciju par piesārņojuma izplatību. Principā ūdens atspoguļo pašreizējo situāciju, biota – nesenu pagātnei, savukārt nogulsnes var liecināt par situāciju dažādos laika posmos no tālas pagātnes līdz pat tagadnei, atkarībā no tā, kādā dziļumā ņemts paraugs. Salīdzinot šo trīs matricu rezultātus, iespējams iegūt informāciju par savienojumu lietošanas ilgtermiņa tendencēm un prognozēt vai modelēt nākotnes tendences.

Tajā pašā laikā ES ierosinātajā primārajā novērtēšanā, izmantojot jauno 24 PFAS summēšanas pieeju, trūkst VKS vērtības nogulsnēm, kas nozīmē, ka ierosināto pieeju var izmantot tikai ūdens un biotas novērtēšanai. Pat bez šīs jaunās pieejas informācijas par PFAS sliekšņa vērtībām nogulsnēs ir ļoti maz, un zinātniskajā literatūrā nav atrodamas piemērojamās vērtības. Lai gan PFAS monitoringam nogulsnēs nevajadzētu būt zemākas prioritātes pasākumam, pašlaik saskaņā ar normatīvo regulējumu tam ir ļoti maz atbalsta. Lai šajā dokumentā sniegtu nogulšņu novērtējumu, tika piemēroti SCHEER apstiprinātie PFOS kvalitātes normatīvi nogulsnēm un PFAS relatīvā iedarbīguma koeficients (RIK), ko izmanto citām matricām. Ir būtiski uzsvērt, ka šī pieeja nav uzskatāma par oficiālu un ka nākotnē vislielākā prioritāte būtu jāpiešķir atbilstošas sliekšņa vērtības un novērtēšanas kritēriju izstrādei visām PFAS nogulsnēs. Kamēr tas nav izdarīts, šajā dokumentā tiek izmantota pašlaik pieejamā informācija, lai sniegtu jebkāda veida novērtējumu attiecībā uz nogulšņu matricu, kā arī tiek apkopoti un salīdzināti pieejamie dati, lai nākotnē noteikto sliekšņa vērtību būtu iespējams viegli attiecināt arī uz vēsturiskajiem datiem un sniegt oficiālāku novērtējumu.

Tā kā ir pieņemti VKS normatīvi PFAS koncentrācijām ūdenī un biotā (iepriekš normatīvi bija noteikti tikai PFOS, bet jaunie normatīvi attiecas uz 24 PFAS summu), šīs matricas ir iespējams pienācīgi novērtēt. Tajā pašā laikā, tā kā daudzas PFAS ir īpaši bioakumulatīvas, lielāka prioritāte piekrastes un atklātās jūras teritorijās būtu jāpiešķir biotas matricai, lai varētu novērtēt kopējo slodzi, ko rada piesārņojuma avoti, kas atrodas uz sauszemes. Savukārt upju, piesārņojuma karsto punktu (lidostu, poligonu, ugunsdzēsēju mācību poligonu) un notekūdeņu attīrīšanas iekārtu monitoringā augstāka prioritāte būtu jāpiešķir ūdens matricai, lai ļauj labāk kontrolēt piesārņojumu un atklāt piesārņojuma avotus. Jaunākajā ES Vides kvalitātes standartu dokumentācijā ir precizēta informācija, ka: *“kritiskais vides kvalitātes standarts ir biotas vides kvalitātes standarts (saistībā ar zivju patēriņu), tāpēc tā prasības ir jāievēro. GV-VKS nenodrošina līdzvērtīgu aizsardzību.”* Un tas nozīmē, ka **biotas VKS jāuzskata par augstākās prioritātes novērtējumu.**

Attiecībā uz biotu galvenās sugas, kas līdz šim kontrolētas PFAS monitoringa ietvaros, ir siļķes (*Clupea harengus*) un asari (*Perca fluviatilis*), savukārt Baltijas jūras monitoringa sarakstā ir ieteikts iekļaut taimiņus (*Limanda limanda*), mencas (*Gadus morhua*), butes (*Platichthys flesus*) un zušus (*Zoarces viviparus*). Tā kā eksperti ir uzsvēruši, ka dažādos Baltijas jūras apgabalos ir maz brētliņu (*Abramis brama*) un raudu (*Rutilus rutilus*), būtu jāapsver arī šo sugu iekļaušana monitoringa sarakstā, jo īpaši tas attiecas iekšējām piekrastes zonām. Pašreizējā situācijā, kad nav ierosināti PFAS (koncentrāciju) pārrēķina koeficienti starp dažādām sugām, visi dati būtu jāaplūko vienādi, līdz tiek panākta zinātniska skaidrība šajā jautājumā.

Kas attiecas uz audiem, par vispiemērotākajiem PFAS analizēšanai parasti uzskata aknu audus, jo šie savienojumi ir ļoti bioakumulatīvi un viegli analizējami audu paraugos. Tomēr tagad tiek ieteikti muskuļaudi, jo ir saskaņoti Jūras stratēģijas pamatdirektīvā noteiktie monitoringa kritēriji attiecībā uz 8. un 9. raksturlielumu (JSPD R8 un R9). Aknu audu analīžu rezultātus dažos gadījumos var pārrēķināt uz muskuļaudiem, jo ir zinātniski pamatoti pārrēķina koeficienti dažām sugām un vielām (17,9 ir PFOS pārrēķina koeficients reņģēm un asariem). Pamatojoties uz apkopotajiem un analizētajiem datiem, kas izklāstīti 5.3.2. apakšnodaļā, un ekspertu viedokļiem, par atlasītajiem audu paraugiem var izdarīt šādus secinājumus:

- Jaunais ES VKS priekšlikums attiecas uz zivs muskuļaudiem, jo ir noteikta tieša ietekme uz cilvēku veselību, tāpēc, lai varētu salīdzināt ar sliekšņa vērtību, visas koncentrācijas aknās ir jāpārrēķina muskuļaudu ekvivalentos.
- Jaunajā ES VKS priekšlikumā ir palielināts to PFAS skaits, kurām nepieciešami pārrēķina koeficienti, kas vēl vairāk sarežģī situāciju, jo katrai no zivju sugām, kas iekļautas Baltijas jūras apgabala monitoringā, nepieciešams savs pārrēķina koeficientu kopums attiecībā uz katru savienojumu.
- Iespējas noteikt PFAS muskuļaudos joprojām ir mazākas nekā aknās, taču, paaugstinoties analītiskajai jutībai, šī atšķirība ir samazinājusies.
- Lai gan PFAS noteikšana muskuļaudos varētu būt retāka, salīdzinot ar audu konversijas sarežģījumiem, tiek ieteikts koncentrēties uz muskuļaudiem kā primārajiem audiem, tai pat laikā būtu jāturpina darbs pie pārrēķina koeficientu izstrādes, lai iepriekš iegūtos monitoringa datus par aknām varētu izmantot tendenču noteikšanai.

Lai gan galvenajā biotas novērtējumā būtu jāizmanto dati par iepriekš minētajām zivju sugām, šajā dokumentā veiktajā novērtējumā izmantoti arī citi reģionā savāktie biotas dati un, lai salīdzinātu rezultātus ar zivju VKS normatīviem, piemērots trofiskais indekss 10 putnu olu paraugiem un trofiskais indekss 100 zīdītāju paraugiem. Zivju novērtējuma rezultāti ir sagatavoti atsevišķi no visas biotas novērtējuma, lai varētu salīdzināt abas pieejas.

2.4. Paraugu ņemšana, pirmapstrāde un analīze

Saistībā ar PFAS paraugu ņemšanu, pirmapstrādi un analīzi, HELCOM ir publicējusi divus dokumentus, kas būtu jāņem par pamatu gan attiecībā uz ūdeni, gan biotu:

- [Vadlīnijas perfluoralkilētu vielu \(PFAS\) noteikšanai jūras ūdenī](#) (2018)
- [HELCOM vadlīnijas PFAS/PFOS noteikšanai biotā](#) (2021)

Turklāt vispārīgi biotas paraugu ņemšana būtu jāveic saskaņā ar HELCOM COMBINE programmas rokasgrāmatu jūras monitoringa veikšanai "[Monitoringa vadlīnijas bioloģiskā materiāla paraugu ņemšanai un paraugu apstrādei noturīgo organisko piesārņotāju \(PAH, PCB un OCP\) un metālu mikroelementu analīzes veikšanai](#)" (2019).

Tā kā dažādu videi kritisku PFAS saraksts nepārtraukti tiek papildināts, proti, tajā tiek iekļauti arvien jauni strukturāli sarežģītāki savienojumi, dažas specifiskas priekšapstrādes un analīzes metodes nav iespējams īstenot šā dokumenta mērķiem. Tāpēc, lai iegūtu papildu informāciju, ir ieteicams konsultēties ar vietējām monitoringa laboratorijām un atsevišķos gadījumos iepazīties ar zinātnisko literatūru, jo PFAS analīzes metodes pastāvīgi tiek pilnveidotas. Ir svarīgi atzīmēt, ka, lai gan vēsturiski visu PFAS analīzei bija pietiekami veikt tikai šķidrums hromatogrāfiju un masspektrometriju, dažu jaunāko savienojumu atdalīšanai pirms masspektrometrijas ir nepieciešams veikt arī gāzu hromatogrāfiju. Turklāt dažām PFAS (piemēram, ES 24 vielu summā iekļautajam C6O4) vēl nav plaši zināmas laboratorisko analīžu metodoloģijas.

Turklāt attiecībā uz nogulšņu analīzes vadlīnijām iepriekš minētajās pašreizējās vadlīnijās ir ieteikums iepazīties ar šādu rakstu: Ahrens L. et al (2010) "Perfluoralkila savienojumu noteikšana ūdenī, nogulsnes un biotā", kas publicēts *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences* 48. izdevumā [5].

2.5. Datu paziņošana un kvalitātes nodrošināšana

Lai gan vispārīgie norādījumi par datu paziņošanu, kvalitātes kontroli un kvalitātes nodrošināšanu ir noteikti dokumentos un vadlīnijās, kas minētas šā dokumenta iepriekšējā apakšnodaļā, ir dažas īpašas prasības, kas jāņem vērā saistībā ar jauno ES pieeju.

- 1) Katrs PFAS savienojums ziņošanas sistēmas datubāzēs jāiekļauj atsevišķi. Paziņojot tikai summas vērtības (jo īpaši valsts līmenī, piemēram, 4, 9 vai 21 PFAS summas vērtību), tiek zaudēti vērtīgi dati un nav iespējams veikt pārkalibrēšanu, ja novērtējumā kaut kas mainās.
- 2) Jaunie ierosinātie ES vides kvalitātes standarti biotai ir ļoti zemi (0,077 µg/kg dzīvsvara), jo īpaši, ņemot vērā, ka dažām vielām RIK ir 10, attiecīgi PFNA efektīvā sliekšņa vērtība samazinās līdz 0,0077 µg/kg dzīvsvara. Tas nozīmē, ka daudzu laboratoriju noteikšanas robežas (LOD) atsevišķām vielām tagad var būt augstākas par pārsnieguma sliekšņa vērtībām, kā rezultātā iegūtie dati nav pārlicinoši (20. tabula, 23. tabula).

- a. Galvenās vielas, kas rada bažas, ir *PFNA*, *PFDA*, *PFUnDA*, *PFDoDA*, *PFOS*, *PFDS* (relatīvā iedarbīguma koeficienti ≥ 2) un *PFHpA*, *PFOA*, *PFPeS*, *PFHxS* (RIK ≤ 1).
 - b. Minimālās noteikšanas robežas katrai vielai saskaņā ar jauno ES pieeju ir norādītas 19. tabulā ūdenim un 22. tabulā biotai.
- 3) Dati par *PFAS* savienojumu izomēriem kļūst arvien izplatītāki, taču novērtēšanai tie vēl nav īsti noderīgi, jo īpaši tāpēc, ka ne vienmēr ir skaidrs, kuri izomēri kādos savienojumos iepriekš ir izmērīti. Dati par izomēriem datubāzēs būtu skaidri jāidentificē, savukārt no laboratorijām, kas ziņo par izomēriem, būtu jāiegūst papildu informācija, kā šos datus izmantot ilgtermiņa tendenču noteikšanai un novērtēšanai.
 - a. Tā vietā, lai sazarotā *PFOS* rezultātus atspoguļotu kā analizējamo vielu ar nosaukumu *br_PFOA*, būtu ieteicams galvenajā kolonnā norādīt analizējamo vielu tikai kā *PFOS*, bet informāciju par izomēriem norādīt atsevišķā kolonnā kā papildu informāciju. Tas ļaus vienkāršāk izmantot *PFOS* galvenos datus un ievērojami samazinās dažādu vielu kodu skaitu (pašlaik katrai *PFAS* ar paziņotiem izomēriem tiek izmantoti 3–4 kodi), tai pat laikā vajadzības gadījumā novērtēšanai ērti būs pieejami izomēru dati.
- 4) Saistībā jauno *PFAS* summēšanas pieeju īpaši rūpīgi jāpārbauda, vai datubāzēs iekļautie paziņotie dati ietver katra atsevišķā parauga identifikācijas numuru, lai *PFAS* varētu summēt, pamatojoties uz šiem identifikatoriem.
- 5) Pašlaik *PFAS* nosaukumi nav standartizēti, jo daudziem jaunākajiem *PFAS* savienojumiem ir akronīmi, kas nav vienādoti (*PFODA* parasti tiek lietots *PFODA* vietā, kas atbilst *PFAS*, kuru ķēdes garums ir 11+; *PFOSA* parasti tiek lietots *FOSA* vietā, bet visi saistītie savienojumi tiek apzīmēti ar *N-EtFOSA*, nevis *EtPFOSA*). Visbiežāk izmantotie akronīmi bieži vien ir saistīti ar populārākajām komerciālajām laboratorijām, tomēr būtu jācenšas panākt, lai tiktu pieņemti ES vai reģionālie normatīvi par nosaukumiem.

3. Rezultātu novērtēšana

PFAS vides monitoringa datu novērtējums balstīts uz jauno ES pieeju, kas paredz izmantot relatīvā iedarbīguma koeficientus (RIK), kuru pamatā ir toksiskā iedarbība uz aknām, ar mērķi lielāku skaitu dažādu *PFAS* summēt atbilstoši *PFOA* ekvivalenta vērtībām. Pašreizējā ES pieeja ir balstīta uz 24 dažādu *PFAS* vērtībām, savukārt Kopīgais pētniecības centrs (KPC) ir paziņojis par plāniem noteikt vērtības, pamatojoties uz tiem pašiem kritērijiem. Līdz brīdim, kamēr nav oficiāli pieņemtas RIK vērtības citām *PFAS*, lai katrai *PFAS* pieņemtu indikatīvas RIK vērtības, tika izmantota piesardzības pieeja, pamatojoties uz diviem kritērijiem:

- a) piesardzības apsvērumu dēļ visas pārējās *PFAS* vielas sākotnēji novērtē, pieņemot, ka tām ir minimāla toksiskā iedarbība, kas vienāda ar *PFOA* iedarbību (RIK 1);
- b) daudzu garo ķēžu *PFAS*, kas bioloģiski noārdās specifiskās zināmās “bultas galvas” vielās, iedarbīgums varētu būt vienāds ar visaugstākās transformācijas produktu RIK vērtību, ja tā ir lielāka par 1 (pretējā gadījumā minimālā iedarbība ir 1 saskaņā ar iepriekšējo punktu).

Šīs piesardzības pieejai atbilstošās RIK vērtības ir norādītas 1. tabulā iekavās, un tās ir noteiktas, pamatojoties uz zinātniskajā literatūrā pieejamajiem pētījumiem par dažādu *PFAS* vielu bioloģisko noārdīšanos un analītiku.

Lai gan pašlaik nav vispārpieņemtu VKS normatīvu attiecībā uz nogulšņu matricu, Veselības, vides un jauno risku zinātniskā komiteja (*SCHEER*) ir apstiprinājusi *PFOS* sliekšņa vērtību 13,5 µg/kg sausnā nogulsnēm ar 5% organiskā oglekļa (OC). To izmanto par pamatu nogulšņu novērtējumam, kombinējot to ar *PFOA* ekvivalentu RIK sistēmā. Lai gan, salīdzinot ar ūdens un biotas matricām, nogulšņu matricas toksicitātes mehānismi ir pilnīgi atšķirīgi, kā novērtējuma piemērs šī kombinācija vismaz ļauj veikt salīdzināšanu ar citām matricām.

Novērtējuma piemērs, balstoties uz datiem, kas savākti *EMPEREST* projekta *PFAS* datu pieprasījuma ietvaros 2023. gadā, ir sniegts 5. nodaļā. Lūdzam ņemt vērā, ka šis novērtējums un informācija nav oficiāli apstiprināta un to paredzēts izmantot galvenokārt kā piemēru. Papildu informācija par novērtējuma piemēram izvēlēto informāciju sniegta 4.2. apakšnodaļā.

1. tabula. PFAS savienojumi, par kuriem paziņots pēc *EMPEREST* vides monitoringa datu pieprasījuma (tostarp dažas vielas, kas rada bažas un par kurām nav iesniegti analīžu rezultāti); perfluorēto savienojumu C-F ķēdē ietverts arī funkcionālās grupas ogleklis. Dažas vērtības ir atzīmētas ar zvaigznīti (*) sarežģītāku strukturālo modeļu dēļ (norādītas ESAO PFAS tabulā dotās vērtības). Iekavās norādītās RIK vērtības ir neoficiālas, tās iegūtas, izmantojot piesardzības pieeju.

Nr.p.k.	Vielas nosaukums	Akronīms	Alternatīvie akronīmi	CAS numurs	C-F ķēdes garums	Grupa	Organiski saistīts F % masā	RIK	Paziņoto mērījumu skaits
1.	Perfluorbutānskābe	PFBA		375-22-4	4	Karbonskābe	62,13	0,05	4963
2.	Perfluorpentānskābe	PFPeA		2706-90-3	5	Karbonskābe	64,76	0,03	4167
3.	Perfluorheksānskābe	PFHxA		307-24-4	6	Karbonskābe	66,54	0,01	6511
4.	Perfluorheptānskābe	PFHpA		375-85-9	7	Karbonskābe	67,84	0,505	5598
5.	Perfluoroktānskābe	PFOA		335-67-1	8	Karbonskābe	68,82	1	8874
6.	Perfluornonānskābe	PFNA		375-95-1	9	Karbonskābe	69,59	10	7015
7.	Perfluordekānskābe	PFDA		335-76-2	10	Karbonskābe	70,22	7	7021
8.	Perfluorundekānskābe	PFUnDA	PFUnA	2058-94-8	11	Karbonskābe	70,73	4	6198
9.	Perfluordodekānskābe	PFDoDA	PFDoA	335-77-3	12	Karbonskābe	71,15	3	5567
10.	Perfluortridekānskābe	PFTTrDA		791563-89-8	13	Karbonskābe	71,52	1,65	4036
11.	Perfluortetradekānskābe	PFTTeDA		376-06-7	14	Karbonskābe	71,83	0,3	3609
12.	Perfluorheksāndekānskābe	PFHxDA		67905-19-5	16	Karbonskābe	72,34	0,02	2302
13.	Perfluoroktāndekānskābe	PFODa	PFODA	16517-11-6	18	Karbonskābe	72,74	0,02	2281
14.	2-(Perfluorheksil)etilspirts	6: 2 FTOH		647-42-7	6	Fluortelomēru spirti	67,83	0,02	–
15.	2-(Perfluoroktil)etanols	8: 2 FTOH		678-39-7	8	Fluortelomēru spirti	69,59	0,04	–
16.	2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluorpropoksi)propionskābe	HFPO-DA	Gen X	13252-13-6	6*	Citi	63,32	0,06	8
17.	2,2,3-trifluor-3-(1,1,2,2,3,3-heksafluor-3-(trifluormetoksi)propoksi)propānskābe	ADONA	DONA	919005-14-4	7*	Citi	60,30	0,03	16
18.	2,2-difluor-2-((2,2,4,5-tetrafluor-5-(trifluormetoksi)-1,3-dioksolān-4-il)oksi)-etiķskābe	C6O4	F-DIOX	1190931-41-9	6*	Citi	50,28	0,06	–
19.	Perfluorbutānsulfonskābe	PFBS		375-73-5	4	Sulfonskābe	56,98	0,001	5334
20.	Perfluorpentānsulfonskābe	PFPeS		2706-91-4	5	Sulfonskābe	59,69	0,3005	2104

Nr.p.k.	Vielas nosaukums	Akronīms	Alternatīvie akronīmi	CAS numurs	C-F ķēdes garums	Grupa	Organiski saistīts F % masā	RIK	Paziņoto mērījumu skaits
21.	Perfluorheksānsulfonskābe	<i>PFHxS</i>		355-46-4	6	Sulfonskābe	61,73	0,6	5985
22.	Perfluorheptānsulfonskābe	<i>PFHpS</i>		375-92-8	7	Sulfonskābe	63,31	1,3	3252
23.	Perfluoroktānsulfonskābe	<i>PFOS</i>		1763-23-1	8	Sulfonskābe	64,58	2	11 828
24.	Perfluordekānsulfonskābe	<i>PFDS</i>		335-77-3	10	Sulfonskābe	66,48	2	5215
25.	Trifluoretiķskābe	<i>TFA</i>		76-05-1	2	Ultraīsās ķēdes karbonskābe	49,99	0,002	104
26.	Perfluorpropānskābe	<i>PFPrA</i>		422-64-0	3	Ultraīsās ķēdes karbonskābe	57,91	[1]	5
27.	7H-perfluorheptānskābe	<i>HPFHpA</i>		375-85-9	7	Karbonskābe	65,88	[1]	1466
28.	Perfluorpentadekānskābe	<i>PFPeDA</i>		141074-63-7	15	Karbonskābe	72,10	[1]	901
29.	Perfluornonānsulfonskābe	<i>PFNS</i>		68259-12-1	9	Sulfonskābe	65,61	[2]	1975
30.	Perfluorundekānsulfonskābe	<i>PFUnDS</i>	<i>PFUnS</i>	749786-16-1	11	Sulfonskābe	67,21	[2]	370
31.	Perfluordodekānsulfonskābe	<i>PFDoDS</i>		120226-60-0	12	Sulfonskābe	67,84	[2]	1607
32.	Perfluortridekānsulfonskābe	<i>PFTrDS</i>	<i>PFTrS</i>	791563-89-8	13	Sulfonskābe	68,38	[2]	269
33.	2H,2H,3H,3H-Perfluorheksānskābe	3:3 <i>FTA</i>	3:3 <i>FTCA</i>	356-02-5	3	Fluortelomērkarbonāts	54,93	[1]	8
34.	2H,2H,3H,3H-Perfluoroktānskābe	5:3 <i>FTA</i>	5:3 <i>FTCA</i>	914637-49-3	5	Fluortelomērkarbonāts	61,09	[1]	8
35.	2H,2H,3H,3H-Perfluordekānskābe	7:3 <i>FTA</i>	7:3 <i>FTCA</i>	812-70-4	7	Fluortelomērkarbonāts	64,46	[1]	8
36.	2H,2H-Perfluordekānskābe	H2PFDA	8:2 <i>FTA</i> 8:2 <i>FTCA</i>	27854-31-5	8	Fluortelomērkarbonāts	67,55	[1]	25
37.	2H,2H,3H,3H-perfluorundekānskābe	H4PFUnDA	8:3 <i>FTA</i> 8:3 <i>FTCA</i>	34598-33-9	8	Fluortelomērkarbonāts	65,63	[2]	108
38.	4:2 Fluortelomērsulfonskābe	4:2 <i>FTS</i>	4:2 <i>FTSA</i> , <i>NFHxSA</i>	757124-72-4	4	Fluortelomērsulfonāti	52,11	[1]	1681
39.	6:2 Fluortelomērsulfonskābe	6:2 <i>FTS</i>	6:2 <i>FTSA</i> , <i>THPFOS</i>	27619-97-2	6	Fluortelomērsulfonāti	57,68	[1]	3237
40.	8:2 Fluortelomērsulfonskābe	8:2 <i>FTS</i>	8:2 <i>FTSA</i>	39108-34-4	8	Fluortelomērsulfonāti	61,15	[1]	1861

Nr.p.k.	Vielas nosaukums	Akronīms	Alternatīvie akronīmi	CAS numurs	C-F ķēdes garums	Grupa	Organiski saistīts F % masā	RIK	Paziņoto mērījumu skaits
41.	10:2 Fluortelomērsulfonskābe	10:2 <i>FTS</i>		120226-60-0	10	Fluortelomērsulfonāti	63,51	[10]	242
42.	Perfluorbutilsulfonamīds	<i>FBSA</i>	<i>PFBSA</i>	30334-69-1	4	Sulfonamīdi un atvasinājumi	59,56	[1]	21
43.	Perfluorheksānsulfonamīds	<i>FHxSA</i>	<i>PFHxSA</i>	41997-13-1	6	Sulfonamīdi un atvasinājumi	61,88	[1]	15
44.	Perfluoroktānsulfonamīds	<i>FOSA</i>	<i>PFOSA, PFOSD</i>	754-91-6	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	64,71	[2]	5058
45.	N-Metilperfluoroktānsulfonamīds	<i>N-MeFOSA</i>	<i>MeFOSA</i>	31506-32-8	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	62,94	[2]	1455
46.	N-Etilperfluoroktānsulfonamīds	<i>N-EtFOSA</i>	<i>EtFOSA</i>	4151-50-2	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	61,26	[2]	1418
47.	Perfluoroktānsulfonamīdetanols	<i>FOSE</i>	<i>PFOSE</i>	10116-92-4	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	59,46	[1]	–
48.	N-Metilperfluoroktānsulfonamīdetanols	<i>N-MeFOSE</i>	<i>MeFOSE</i>	24448-09-7	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	57,96	[2]	1415
49.	N-Etilperfluoroktānsulfonamīdetanols	<i>N-EtFOSE</i>	<i>EtFOSE</i>	1691-99-2	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	56,54	[2]	1418
50.	Perfluoroktānsulfonamīdetiķskābe	<i>FOSAA</i>	<i>PFOSAA</i>	2806-24-8	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	57,97	[2]	1390
51.	N-Metilperfluoroktānsulfonamīdetiķskābe	<i>N-MeFOSAA</i>	<i>MeFOSAA</i>	2355-31-9	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	56,54	[2]	1424
52.	N-Etilperfluoroktānsulfonamīdetiķskābe	<i>N-EtFOSAA</i>	<i>EtFOSAA</i>	2991-50-6	8	Sulfonamīdi un atvasinājumi	55,19	[2]	1569
53.	Mono[2-(perfluorheksil)etil]fosfāts	6:2 <i>monoPAP</i>		57678-01-0	6	Fosfātu monoesteri	55,61	[1]	1
54.	Mono[2-(perfluoroktil)etil] Fosfāts (8:2 <i>PAP</i>)	8:2 <i>monoPAP</i>		57678-03-2	8	Fosfātu monoesteri	59,36	[1]	1
55.	10:2 Fluortelomērfosfāta diesteris	10:2 <i>diPAP</i>		1895-26-7	2x4	Diesteris <i>diPAP</i>	57,95	[1]	8

Nr.p.k.	Vielas nosaukums	Akronīms	Alternatīvie akronīmi	CAS numurs	C-F ķēdes garums	Grupa	Organiski saistīts F % masā	RIK	Paziņoto mērījumu skaits
56.	4:2 Fluortelomērfosfāta diesteris	4:2 <i>diPAP</i>		135098-69-0	2x6	Diesteris <i>diPAP</i>	62,51	[1]	16
57.	6:2 Fluortelomērfosfāta diesteris	6:2 <i>diPAP</i>		57677-95-9	2x8	Diesteris <i>diPAP</i>	65,23	[1]	47
58.	8:2 Fluortelomērfosfāta diesteris	8:2 <i>diPAP</i>		687-41-1	2x10	Diesteris <i>diPAP</i>	67,04	[10]	9
59.	6:2/8:2 Fluortelomērfosfāta diesteris	6:2/8:2 <i>diPAP</i>		943913-15-3	6+8	Diesteris <i>diPAP</i>	64,03	[1]	3
60.	8:2/10:2 divaizvietots polifluoralkilfosfāts	8:2/10:2 <i>diPAP</i>		1158182-60-5	8+10	Diesteris <i>diPAP</i>	66,22	[10]	1
61.	Perfluor(2-(((6-hlorheksil)oksi)etānsulfonskābe)	6:2 <i>Cl-PFESA</i>	6:2 <i>Cl-PFAES</i> , 9 <i>Cl-PF3ONS</i> , 9- <i>Cl-PF</i>	756426-58-1	8	Citi	57,08	[2]	28
62.	11-hloreikozafuor-3-oksaundekān-1-sulfonskābe	8:2 <i>Cl-PFESA</i>	8:2 <i>Cl-PFAES</i> , 11 <i>Cl-PF3OUdS</i> , 11- <i>Cl-PF</i>	763051-92-9	10	Citi	60,06	[2]	28
63.	Perfluor-3,7-dimetiloktānskābe	<i>PF-3,7-DMOA</i>	<i>P37DMOA</i>	172155-07-6	9*	Citi	70,22	[1]	1224
64.	Perfluor-4-etilcikloheksānsulfonāts	<i>PFECHS</i>	<i>PFEtCHxS</i>	646-83-3	8 (6-cikliskie)	Citi	61,67	[1]	23
65.	6-Hlorperfluorheksilfosfonskābe	<i>Cl-PFHxPA</i>		1283087-54-6	6	Citi	54,74	[1]	1
66.	Perfluormetoksipropionskābe	<i>PFMOPrA</i>		377-73-1	1+3	Citi	57,81	[1]	2

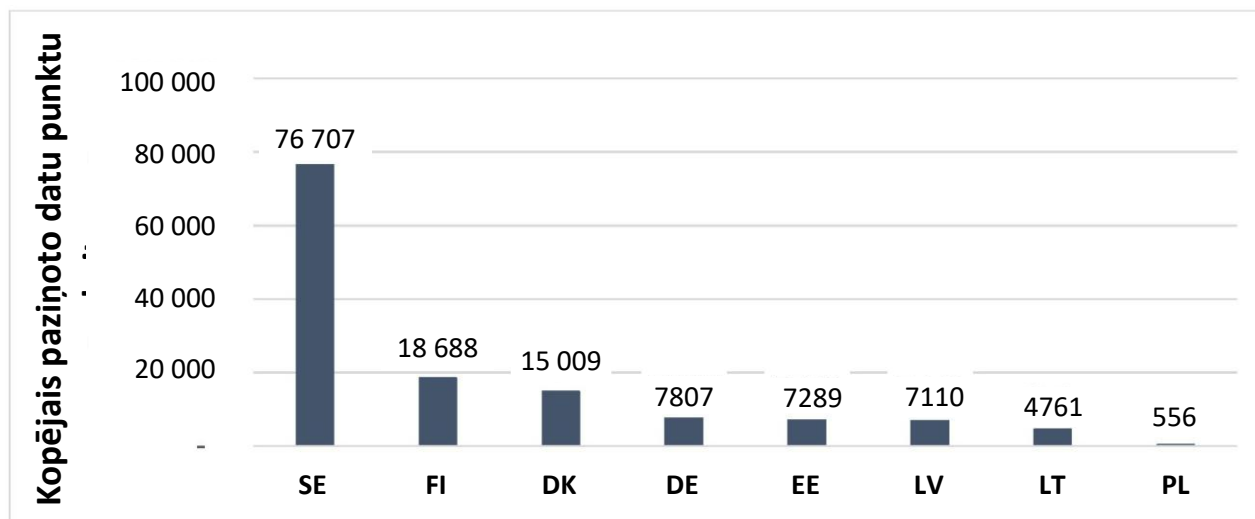
B DAĻA – PFAS piesārņojuma novērtēšana Baltijas jūrā

4. Novērtēšanas metodoloģija

4.1. Pārskats par novērtēšanā izmantotajiem datiem

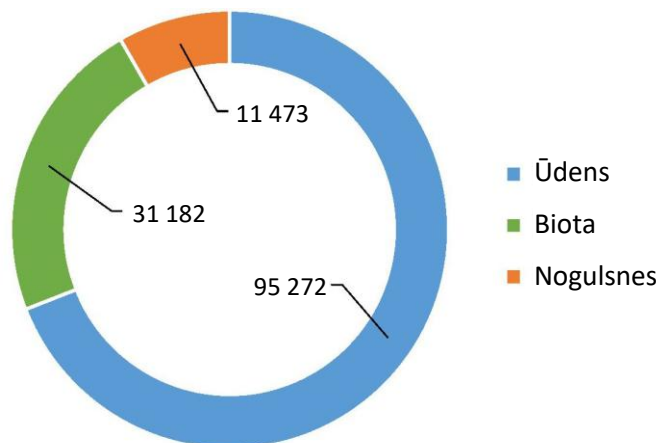
EMPEREST projekta ietvaros 2023. gada vasarā visām HELCOM līgumslēdzējām pusēm tika nosūtīts uzaicinājums iesniegt PFAS datus līdz 2023. gada 30. septembrim, par galīgo datu iesniegšanas termiņu nosakot 2023. gada 3. novembri. Pirmā datu analīze tika veikta EMPEREST monitoringa semināram, kas notika 2023. gada 30. novembrī. Otrā datu analīzes kārtā ar padziļinātu datu konsolidāciju, dublējošo datu izņemšanu un rūpīgu paziņoto vielu pārbaudi tika pabeigta līdz 2024. gada 31. janvārim. Dati un rezultāti tika apspriesti ar valstu pārstāvjiem 2024. gada pirmajā pusē, pēc tam datubāze tika apstrādāta trešo un pēdējo reizi, iekļaujot datus no dažiem jauniem avotiem Vācijā, kas bija kļūdaini izslēgti no iepriekš veiktās apstrādes. Darbs ar datiem tika pabeigts līdz 2024. gada septembrim.

Trešajā kārtā datubāzē bija 137 927 datu punkti ar individuālu PFAS rezultātiem ūdenī, biotā un nogulšņu matricās, tostarp galvenokārt paraugi, kas ņemti no jūras vides un iekšzemes ūdeņiem, bet daži paraugi bija arī no gruntsūdeņiem, notekūdeņu attīrīšanas iekārtām un citām vietām ir ar augstu PFAS piesārņojuma risku. Paziņoto datu apjoma sadalījums pa valstīm ievērojami atšķirās, un vairāk nekā pusi no visiem datiem paziņoja Zviedrija (1. attēls). Attēlā iekļauti tikai tie paziņotie dati, kas iekļauti datubāzē datu apstrādes pēdējā kārtā. Datu paziņošanas ietvaros tika saņemti papildu dati un avoti (zinātniskie raksti, ziņojumi u. c.), kurus nevarēja iekļaut datubāzē, jo datu avotus nebija iespējams apstrādāt – trūka atsevišķu datu punktu vai papildu parametru, vai arī tie neatbilda sākotnējās kvalitātes kontroles kritērijiem.



1. attēls. Katras valsts kopējais paziņoto datu punktu skaits

Sadalījumā pa matricām (2. attēls), vairāk nekā 2/3 paziņoto datu punktu ir no ūdens paraugiem, bet lielākā daļa pārējo datu punktu – no biotas paraugiem. Salīdzinot ar citām matricām, no nogulšņu paraugiem iegūto datu ir ievērojami mazāk, kas bija sagaidāms, jo PFAS tiek uzskatītas par jaunu piesārņotāju grupu, un par PFAS robežvērtībām nogulsnes līdz 2024. gada beigām nebija plaši zināmu priekšlikumu.



2. attēls. Paziņoto datu sadalījums pa matricām

Pašreizējā novērtējuma datubāzē (1. tabula) ir iekļauti papildu dati par 66 individuālajām PFAS, no kurām par 62 vielām ir iekļauts vismaz viens monitoringa datu punkts. Datu nav par četrām vielām – 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, C6O4 (kas iekļautas, jo tās ir daļa no jaunās ES 24 PFAS summas) un FOSE (izejas dati iekļauti kā perfluoroktānsulfonamīdu galvenā daļa un N-EtFOSE un N-MeFOSE prekursors).

Papildus individuālajiem datu punktiem tika sniegti dati par 27 vielu izomēriem (lineārajiem, sazarotajiem vai izomēru maisījumiem). Kopumā tika paziņoti 16 dažādi summārie parametri, un tie ir iekļauti datubāzē, taču šie dati netiek izmantoti lielākajā daļā novērtējumu, jo ir sarežģīti nodalīt individuālos rezultātus no summārajām vērtībām, jo īpaši, ja rezultāti iegūti, izmantojot RIK vai %F. Kopumā datubāzē ir iekļauti arī 19 dažādi TOP-Assay testa rezultāti, bet tie nav ne izvērtēti, ne iekļauti novērtējumā. Apkopotā datubāze būs publiski pieejama un to būs iespējams izmantot, lai pētītu citas nianšes, kas nav EMPEREST projekta tvērumā.

Papildu statistika par novērtējuma sagatavošanā izmantotajiem datiem pieejama I PIELIKUMĀ – PFAS datubāzes statistika pēc matricas šā dokumenta beigās.

4.2. Papildu informācija par novērtēšanas metodoloģiju

Ar datu pieprasījuma ietvaros datubāzē savāktajiem datiem noslēgumā tika veikti šādi galvenie pasākumi:

- Datubāze sakārtota, pamatojoties uz paraugu identitātēm, daudzos gadījumos paraugi identificēti, balstoties uz parauga matricu, parauga ņemšanas vietu un datumu. Visi paziņotie ģeodati tika konvertēti vienotā formātā atbilstoši WGS-84 un pārbaudīti, dažos gadījumos (galvenokārt attiecībā uz notekūdeņu attīrīšanas iekārtām) datu punktiem iztrūkstošās koordinātas tika atrastas manuāli. Datu avoti, kas ietvēra lielu skaitu datu, kas dublējās vieniem un tiem pašiem paraugiem, tika pārstrādāti un aprēķināti vidējie lielumi (īpaši biotai).
- Gandrīz 140 000 atsevišķu PFAS savienojumu datu punktu tika apkopoti 10 175 dažādos vides paraugos. Daži paraugi iekļāva datus tikai par 1 no 24 PFAS, bet vidēji katrā paraugā tika analizēti 10 dažādi PFAS savienojumi.

- Paraugi tika sagrupēti arī pa neoficiālām “monitoringa stacijām”, kas aprēķinātas, pamatojoties uz sniegtajām koordinātām. Visi paraugi, kuru ģeogrāfiskā platuma un garuma punkti atbilstoši WGS-84 atšķirās par mazāk nekā 0,005 summā (kopā aptuveni 560 metri), tika sagrupēti vienā “stacijā”. Rezultātā tika iegūtas 3102 unikālas paraugu ņemšanas vietas.
 - Turpmāk sagatavojot novērtējumus, kas balstīti uz tiešsaistē pieejamiem saskaņotiem valsts monitoringa datiem, tas vairs, iespējams, nebūs jādara, jo datus par “monitoringa stacijām” varēs saņemt oficiāli no ziņojošajām iestādēm. Tomēr, ņemot vērā, ka šajā datubāzē ir apkopoti saldūdens, jūras, notekūdeņu attīrīšanas iekārtu un mazākā apjomā arī gruntsūdeņu dati, paziņotie dati par stacijām bija pārāk nevienmērīgi, lai tos varētu izmantot bez papildu aprēķinu veikšanas.
- Tika īstenoti pasākumi, lai izvairītos no tā, ka izomēru dati vai vairākas analītiskās paralēles būtu pārmērīgi pārstāvētas dažu savienojumu summārajā vērtībā. Tāpēc pirms summēšanas tika aprēķināta vidējā vērtība katrai PFAS un katram izomēram katrā paraugā visām 27 vielām ar izomēru datiem, kas iekļautas datubāzē. Tāpat arī visām vielām bez izomēru datiem tika aprēķināta kopējā vidējā vērtība, lai nodrošinātu, ka summētās vērtības nejauši neietvertu vairākus viena un tā paša savienojuma mērījumus.
 - Galvenokārt bija vajadzīgs aprēķināt vidējo vērtību katrai vielai, jo diezgan bieži paraugos dažādi savienojumi bija uzskaitīti divreiz (bieži vien analīžu rezultātu lielo atšķirību dēļ). Tā kā tie bija unikāli rezultāti, tie netika izslēgti no kopējās datubāzes, bet, lai aprēķinātu summas paraugiem, vispirms bija jāaprēķina vidējās vērtības.
- Tika pārbaudītas trīs dažādas statistiskās metodes, pamatojoties uz rekomendācijām monitoringam saskaņā ar Ūdens pamatdirektīvu:
 - a) summārās un vidējās vērtības, iekļaujot tikai kvantitatīvi noteiktos rezultātus (vērtības zem noteikšanas robežas (*LOD*) vai zem kvantitatīvās noteikšanas robežas (*LOQ*) neņem vērā);
 - Šī pieeja tika izvēlēta kā galvenā novērtējuma sagatavošanā.
 - b) summārās un vidējās vērtības, iekļaujot 50% no *LOQ* vērtības kā monitoringa rezultātu visiem paraugiem, kuros pārsniegta *LOD*, bet tā ir zem *LOQ* (vidējās vērtības noteikšanas nolūkā vērtības zem *LOD* ir 0). Ūdens pamatdirektīvā šo pieeju ieteikts izmantot, lai aprēķinātu gada vidējos rādītājus individuālām vielām;
 - Tā kā katra valsts datus par *LOD* un *LOQ* paziņo atšķirīgi, ar šo pieeju tika iegūtas ļoti līdzīgas summas tām, kas iegūtas saskaņā ar pirmo pieeju, un slietšķņa vērtību pārsniegumu starpība bija 0–4%. Tā kā Ūdens pamatdirektīvas vadlīnijās nav ieteikts izmantot summārās vērtības, šī pieeja netika izvēlēta novērtēšanā.
 - Nākotnē šo pieeju varētu piemērot, iekļaujot 50% no *LOD* vērtībām kā rezultātus, bet, pārejot uz PFAS summārajām vērtībām, tas varētu nebūt iespējams.
 - c) summārās un vidējās vērtības, ieskaitot visas vērtības zem *LOQ* vai *LOD* kā nulli. Šī pieeja ir ieteikta Ūdens pamatdirektīvā, lai aprēķinātu aritmētiskos vidējos lielumus vielu grupām.
 - Šī pieeja tika izmantota, lai aprēķinātu dažas vidējās vērtības individuālām PFAS, bet summu vērtības ir identiskas tām, kas iegūtas, izmantojot pirmo pieeju datu analīzē.
- Paralēli tika izmantotas trīs dažādas summēšanas pieejas, ņemot vērā dažādas diskusijas ES līmenī, potenciālās VKS vērtības, ko varētu noteikt virszemes ūdeņiem nākotnē, un nepieciešamību nodrošināt salīdzinājumu ar iepriekš izmantotajām summārajām vērtībām:
 - a) PFAS summa aprēķināta saskaņā ar ierosināto RIK sistēmu – atšķiras iesniegtās summas, proti, “ES 24 PFAS summas” aprēķinātas, piemērojot “oficiālās” RIK vērtības, un visu paziņoto PFAS vērtības aprēķinātas, piemērojot papildu RIK vērtības, kas noteiktas, pamatojoties uz piesardzības pieeju, kas izskaidrota 0. nodaļā un parādīta 1. tabulā.
 - b) PFAS summa aprēķināta, pamatojoties uz kopējā organiski saistīta fluora daudzumu – tā kā kopējā organiski saistīta fluora mērījumi kļūst arvien izplatītāki un DG “Ķimikālijas” ir ierosinājusi virszemes ūdeņu VKS vērtību, visas PFAS koncentrācijas tiek konvertētas organiski saistīta F koncentrācijās, pamatojoties uz fluora procentuālo daudzumu kopējā masā, kā parādīts 1. tabulā.

c) *PFAS* summa aprēķināta, pamatojoties uz absolūtajām koncentrācijām – tā kā reģionā, lai aprēķinātu *PFAS* absolūtās koncentrācijas, ir izmantoti daudzi dažādi summārie parametri, nepiemērojot papildu koeficientus, par katru paraugu datubāzē ir sniegtas arī visu individuālo *PFAS* savienojumu koncentrāciju absolūtās summas.

- “Sliekšņa vērtību pārsniegumi” ir aprēķināti, pamatojoties uz dažāda veida summārajām vērtībām, atbilstoši dažādām matricām, piemērojot jaunus ierosinātos VKS (2. tabula), kas šā ziņojuma sagatavošanas laikā (2024. gada beigās) vēl nebija oficiāli pieņemti. Tas nozīmē, ka paziņotajos pārsniegumos ir izmantotas nākotnes vērtības, un pašreiz spēkā esošie VKS normatīvi var nebūt pārsniegti. Tas attiecas arī uz visām tabulām vai skaitļiem, kuros redzamas problēmas ar pārāk augstām analītiskajām *LOD/LOQ*, lai iegūtu labus rezultātus – jauni standarti attiecībā uz tiem stājas spēkā tikai tad, kad tiek apstiprināti jauni VKS normatīvi, jo saskaņā ar Direktīvu 2009/90/EK *LOQ* jābūt vienādam vai zemākam par 30% no attiecīgās VKS vērtības.

2. tabula. Jaunās ierosinātās sliekšņa vērtības dažādām *PFAS* analīzēm, kas izmantotas novērtējumā

Sliekšņa vērtības apraksts	Matrica	Vērtība	Avots	Lietojums novērtējumā
ES ierosinātais VKS atjauninājums parametram “24 <i>PFAS</i> summa” virszemes ūdeņos	Virszemes ūdeņi (iekšējie un jūras ūdeņi)	0,0044 µg/l <i>PFOA</i> ekvivalentiem	“Nulles piesārņojuma rīcības plāns”, jaunākā informācija par notiekošo VKS izmaiņu veikšanas procesu atbilstoši DG “Ķīmikālijas” procedūrām.	Jebkuru <i>PFAS</i> summas vērtības ūdenī, izņemot summas, kas ietver organiski saistītu fluoru (F)
	Biota (zivis)	0,077 µg/l mitrā masā <i>PFOA</i> ekvivalentiem		Visu <i>PFAS</i> summas vērtības biotai
Priekšlikums par papildu vides kvalitātes standartiem parametram “ <i>PFAS</i> kopā” virszemes ūdeņos	Virszemes ūdeņi (iekšējie un jūras ūdeņi)	0,05 µg/l organiski saistīts fluors	DG “Ķīmikālijas” diskusijas	Organiski saistītu F ietverošas summas vērtības ūdenim
Kvalitātes standarts <i>PFOS</i> sedimentos	Nogulsnes	13,5 µg/kg sausnā ar 5% organiskā oglekļa (C)	<i>SCHEER</i> ekspertu 2022. gada augusta atzinums	Visu “ <i>PFAS</i> summas” vērtības novērtējums nogulsnēs

- Visiem aknu paraugiem tika aprēķināts sekundārās sliekšņa vērtības pārsniegums, izmantojot pārrēķina koeficientu 17,9, ko *HOLAS-3* piemēroja, nosakot *PFOS* asariem un reņģēm.
 - Tā kā dažādu *PFAS* savienojumu bioakumulācijas ātrums aknās un muskuļaudos būs atšķirīgs, attiecīgi koeficienta vērtība 17,9 visdrīzāk nav piemērota šim uzdevumam, tāpēc, ja iespējams, ir parādīti rezultāti gan ar, gan bez pārrēķina koeficienta izmantošanas.

Turpmākajās apakšsadaļās ir sniegta informācija par summēto paraugu rezultātiem un kartes, kas atspoguļo teritoriālo sadalījumu. Novērtējums un ar to saistītā informācija ir *EMPEREST* projekta rezultāts, un to nav oficiāli apstiprinājusi ES, *HELCOM* vai *HELCOM* līgumslēdzējas puses. To vajadzētu izmantot kā piemēru jaunā novērtējuma sagatavošanā, nevis kā oficiālus novērtējuma rezultātus.

5. Novērtējuma rezultāti

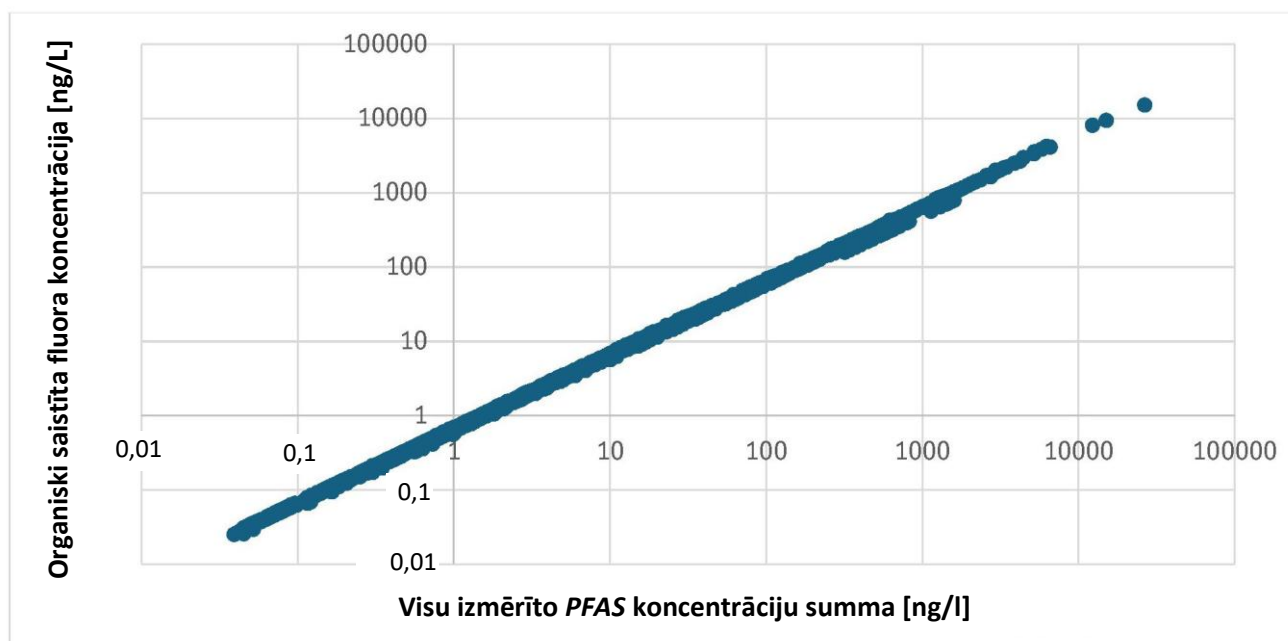
5.1. Vispārīgās piezīmes pēc novērtēšanas

Lai gan pilnīgas datubāzes izveidē tika piemēroti dažādi summārie parametri un statistikas metodes, tomēr ne visi tie ir atspoguļoti novērtējuma rezultātu attēlos un tabulās. Paraugu novērtēšanas laikā tika konstatētas dažādas interesantas sakarības un pazīmes attiecībā uz izmantoto pieeju piemērojamību, taču ne visām no tām ir pietiekami daudz pamatojošu datu, lai tās varētu aplūkot atsevišķi. Šajā apakšnodaļā aprakstītas divas galvenās diskusijas, jo tās var ietekmēt lēmumus, kas būtu jāpieņem par pārējo šajā nodaļā izklāstīto paraugu novērtējumu, un mainīt mūsu skatījumu uz turpmākajiem novērtējumiem.

5.1.1. Kopējā organiskā fluora (OF) summārās vērtības

Kā paskaidrots 4.2. apakšnodaļā, datubāze izveidota, izmantojot četrus dažādus summāros parametrus. Tika nolemts novērtējumā izmantot gan "24 PFAS summu", gan "visu PFAS summu", pirmo no tām, lai praksē piemērotu jauno ES Vides kvalitātes standartu direktīvas (VKSD) sistēmu, bet otru, lai parādītu, kā piemērot to pašu pieeju, ja jaunajā VKSD priekšlikumā būtu iekļautas vairāk nekā 24 PFAS. Lai gan daudzos gadījumos šīs divas vērtības ir gandrīz pilnīgi vienādas, jo vienā paraugā analizēto PFAS savienojumu daudzums ir ierobežots, nelielās atšķirības tomēr norāda uz būtiskām izmaiņām lietošanas profilos, un tam varētu būt vēl lielāka nozīme turpmākajos novērtējumos.

Šajā novērtējumā ļoti cieši savā starpā korelē PFAS absolūtās koncentrācijas un aprēķinātās kopējā organiskā fluora summas. Tā kā lielākajā daļā PFAS organiskā fluora saturs, rēķinot pēc masas, ir aptuveni 5073% (1. tabula), aprēķinātā OF summa precīzi atbilst PFAS koncentrāciju absolūtajai summai, kā parādīts 3. attēlā. Vidēji OF summa atbilst 65% no visu izmērīto PFAS absolūtās summas.



3. attēls. Aprēķināto kopējā organiski saistīta fluora (OF) koncentrāciju un visu izmērīto PFAS absolūto koncentrāciju (ABS K) summas savstarpējā korelācija

Lai gan attiecībā uz OF summu ūdens matricā ir ierosināts noteikt atsevišķu sliekšņa vērtību, ir svarīgi atzīmēt, ka vairumā gadījumu šai summai jāatbilst ķīmiskās analīzes metodei, ko izmanto kopējā organiski saistīta fluora tiešai analīzei paraugā.

Vairumā gadījumu aprēķinātā organiski saistītā fluora summa pat nerasniedz ierosināto sliekšņa vērtību, un galvenais iemesls šai atšķirībai ir ultraīsās ķēdes *PFAS*, piemēram, *TFA*. *TFA* vien var atbilst lielākajai daļai organiski saistītā fluora paraugā. Piemēram, vidējā *OF* koncentrācija ūdens paraugā bija 32 ng/l organiski saistīta fluora, bet vidējā *TFA* mērījumu vērtība bija 188 ng/l organiski saistīta fluora, kas nozīmē, ka gandrīz nav vērts aprēķināt organiski saistīta fluora summu, ja paraugā nav iekļauts *TFA*. Ņemot vērā, ka datubāzē par *TFA* ir tikai 100 paziņoti ieraksti, un tie visi ir Vācijas jūras ūdens paraugi, kas ņemti laikā no 2019. līdz 2021. gadam, nav pietiekami daudz informācijas, lai pamatotu kopējā organiski saistītā fluora summas vērtību norādīšanu pašreizējā novērtējumā. Papildus tam jāatzīmē, ka pašreiz zemākā ziņotā *LOD TFA* mērījumiem ūdens matricā bija 150 ng/L, kas diemžēl atbilst aptuveni 75 ng/L organiski saistītā fluora, un tas 1,5 reizes pārsniedz ierosināto sliekšņa vērtību 0,05 µg/L, kas liecina, ka *TFA* analīzei vēl ir nepieciešama jutības uzlabošana, lai to varētu izmantot ar ierosināto sliekšņa vērtību.

Lielā *TFA* ietekme uz *OF* summu rada bažas arī, ja tiek apsvērta novērtēšana, pamatojoties uz summāro vērtību – *TFA* līdz šim nesaistījās ar būtisku toksicitāti, īpaši salīdzinājumā ar daudzām garo ķēžu *PFAS*. Tāpēc, lai pilnīgāk novērtētu “nezināmo *PFAS*” ietekmi paraugā (kas ir viens no galvenajiem faktoriem, kas nosaka *OF* summas analīzes rezultātus), no *OF* summas vērtības jāatņem *TFA* koncentrācijas vērtība. Tas nozīmē, ka *TFA* kā savienojums vienmēr būtu jāanalizē papildus *TOF/EOF* analīzei, kas rada papildu izmaksas un sarežģī procesu. Apvienojumā ar pašreizējo augsto noteikšanas robežu (*LOD*) *TFA* analīzei, uz organiski saistīto fluoru balstīto summāro vērtību līdz 2024. gada beigām var uzskatīt par nepietiekami izpētītu, lai to varētu plaši izmantot *PFAS* novērtēšanai jūras vidē.

5.1.2. ES 24 *PFAS* sarakstā neiekļauto *PFAS* novērtēšana

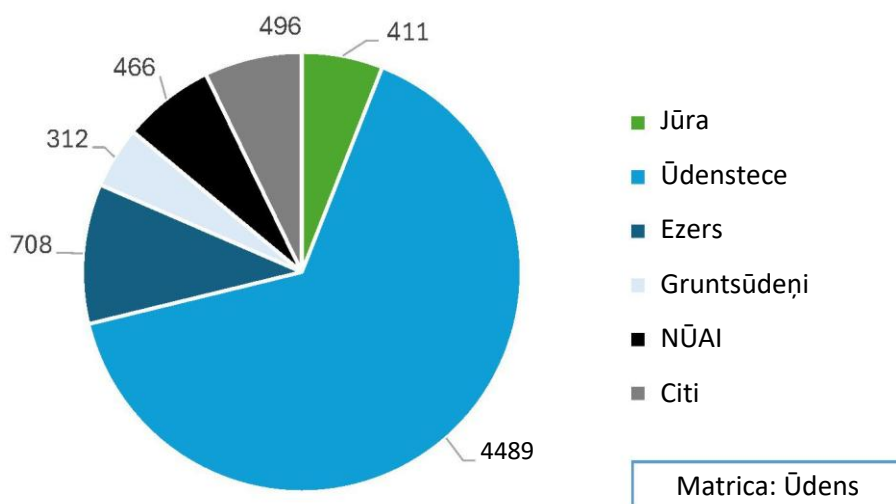
Jaunā *PFAS* novērtēšanas pieeja, kas ierosināta Vides kvalitātes standartu direktīvas atjauninājumā, ir balstīta uz pārrēķina sistēmu, kas ļauj citas *PFAS* konvertēt *PFOA* ekvivalentos un pēc tam sasummēt. Lai gan šajā pieejā oficiāli ir norādītas konvertācijas vērtības 24 dažādiem *PFAS* savienojumiem, šķiet, ka sistēma ir izstrādāta dinamiskākai piemērošanai. Ierosinātajai sliekšņa vērtībai 0,0044 µg/l *PFOA* ekvivalentiem ūdenī būtu jānorāda maksimāli pieļaujamā *PFAS* robeža ūdenī, pamatojoties uz *PFOA* toksicitāti, tāpēc *PFAS* summu varētu iegūt no jebkāda *PFAS* skaita, ja varētu atrast pārrēķina vērtību (relatīvā iedarbīguma koeficientu jeb *RIK*), lai tos pārvērstu *PFOA* ekvivalentos.

Šajā novērtējumā tika veikta jauno *RIK* novērtēšana, pamatojoties uz zinātnisko literatūru un ekspertu atzinumiem, lai varētu novērtēt visas pašlaik izmērītās *PFAS* Baltijas jūrā. Tā kā jau ir zināms, ka ES sarakstā iekļautās 24 *PFAS* (plus papildu oficiālais *RIK*, ko piemēro *TFA* kā 25. *PFAS*) nav 24 visizplatītākās vai svarīgākās *PFAS* reģionā, tika nolemts novērtējumā iekļaut visu izmērīto *PFAS* sekundāro summu vērtību.

Svarīgi saistībā turpmākiem novērtējumiem Baltijas jūras reģionā būtu pārāk cieši nepieturēties pie pašreizējā ES monitoringa 24 *PFAS* saraksta, jo būtu jāturpina analizēt vismaz daži indikatorsavienojumi no citām *PFAS* savienojumu apakšgrupām. Dažas svarīgākās apakšgrupas, kas jau tagad ir sastopamas vidē lielā koncentrācijā, ir fluortelomērkarbonāti un sulfonāti (6:2 *FTS* u. c.) un sulfonamīdu atvasinājumi (*(P)FOSA*, *N-EtFOSA* u. c.), kuru koncentrācijas bieži vien ir ievērojami lielākas nekā lielākajai daļai no ES sarakstā iekļautajām 24 *PFAS*. Un, tā kā pašlaik notiek strauja zināmo *PFAS* rūpnieciska aizstāšana, būtu labi, ja *PFAS* novērtēšana būtu elastīga, kas ļautu izveidot elastīgu *PFAS* sarakstu gan monitoringam, gan novērtēšanai.

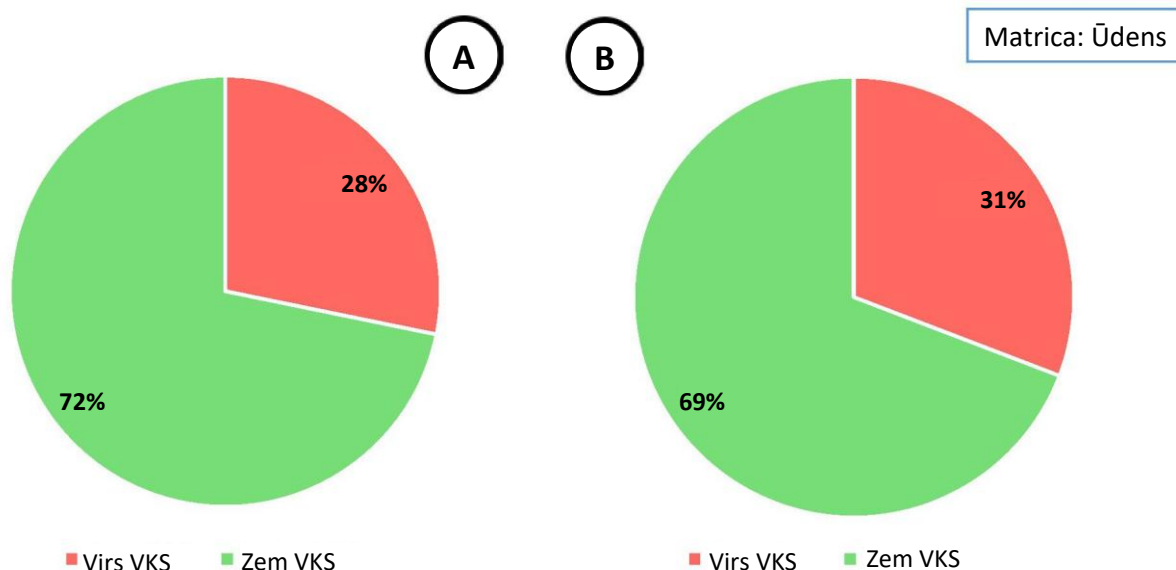
5.2. Ūdens matrica

Novērtējumam izmantotajā datubāzē bija iekļauti 6882 ūdens paraugi, no kuriem lielākā daļa bija ņemti no saldūdens avotiem (4. attēls), bet daži paraugi arī no dažādiem citiem ūdens avotiem, piemēram, gruntsūdeņiem, notekūdeņiem u. c. (tostarp paraugi no izskalojumiem, tehnoloģiskā ūdens un grāvjiem).



4. attēls. Vides monitoringa paraugu sadalījums ūdens matricai

Regulāra datu paziņošana par PFAS ūdens matricā tika sākta 2014. gadā, pirms tam paziņots tikai par aptuveni 30 paraugiem. Tāpēc novērtējumā galvenā uzmanība pievērsta laika periodam no 2014. gada līdz 2022. gadam, statistikā iekļaujot arī agrāk paziņotos datus, bet ne vienmēr tos atspoguļojot skaitļos. Lielākajā daļā šajā apakšnodaļā sniegto novērtējumu izmantoti tikai dati par jūras, ūdensteču un ezeru vidi, pie katra attēla norādot apakšgrupas. Daži attēli un tabulas par citām apakškopām pieejamas dokumenta II pielikumā: Papildu kartes, attēli un tabulas.



5. attēls. Kopējais sliekšņa vērtības pārsniegums visos ūdens paraugos attiecībā uz 24 PFAS summu (A) un visu izmērīto PFAS summu (B). Piemērotā sliekšņa vērtība (4,4 ng/l) ir noteikta jaunajā Vides kvalitātes standartu direktīvas priekšlikumā, kas vēl nav apstiprināts.

Visiem paraugiem piemērojot ES VKSD atjauninājumā ierosinātās sliekšņa vērtības (4,4 ng/l), kaut vai tikai attiecībā uz ES izveidotajā sarakstā iekļautajām 24 PFAS, aptuveni ceturtdaļa paraugu pārsniegtu sliekšņa vērtību (5. attēls). Ja izvērtējam visas paraugos izmērītās PFAS, sliekšņa vērtības pārsniegumu skaits palielinās par dažiem procentpunktiem, sasniedzot gandrīz trešdaļu no visiem paraugiem.

Tā kā ierosinātā sliekšņa vērtība attiecībā uz ūdeni zināmā mērā nav tik stingra kā pašreizējā (tikai 0,00013 µg/l jeb 0,13 ng/l attiecībā uz PFOS), jūras vides stāvoklis ir ievērojami labāks nekā PFOS novērtējums ūdens matricā HOLAS-3 [6]. Vidējais pārsniegums jūras vidē, piemērojot jauno sliekšņa vērtību, ir tikai 7,3% (3. tabula), bet jūras ūdens paraugu skaits ir ļoti neliels salīdzinājumā ar paraugiem no citām vidēm.

3. tabula. Visu PFAS summas (PFOA ekvivalentos) sliekšņa vērtību pārsniegums ūdens paraugos sadalījumā pa paraugu ņemšanas vidēm

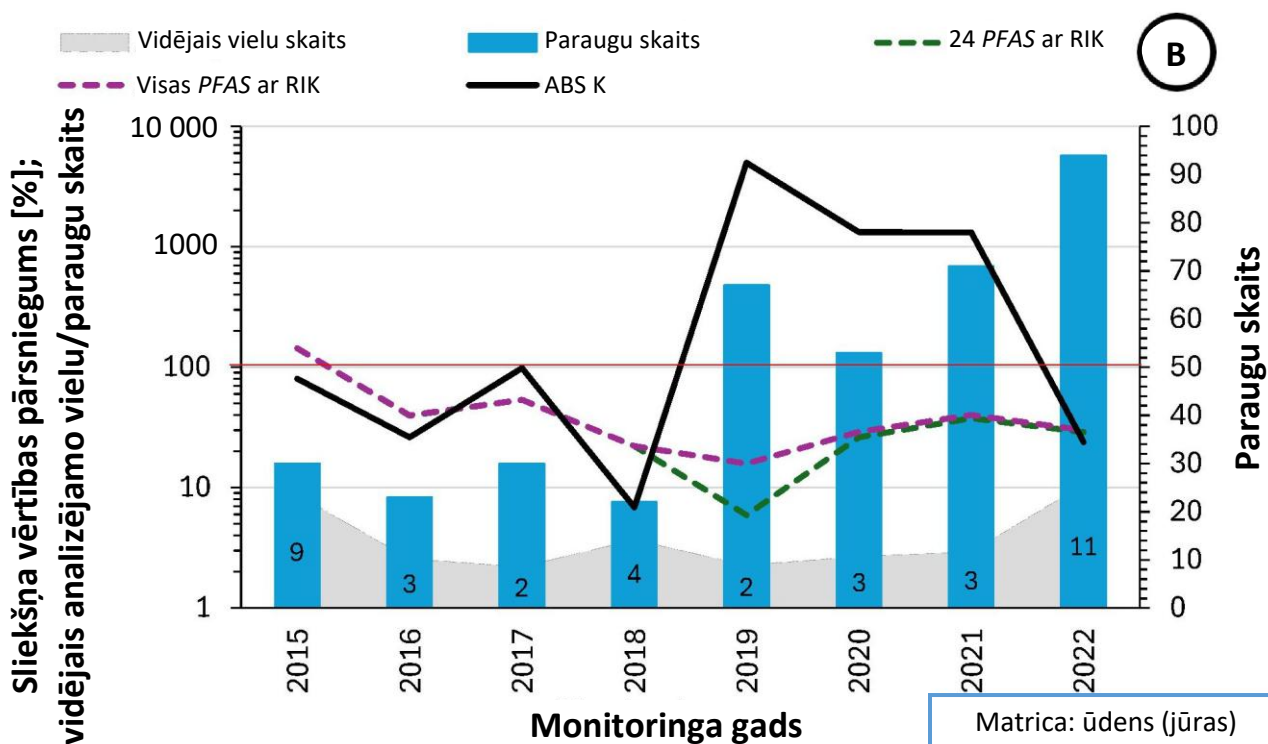
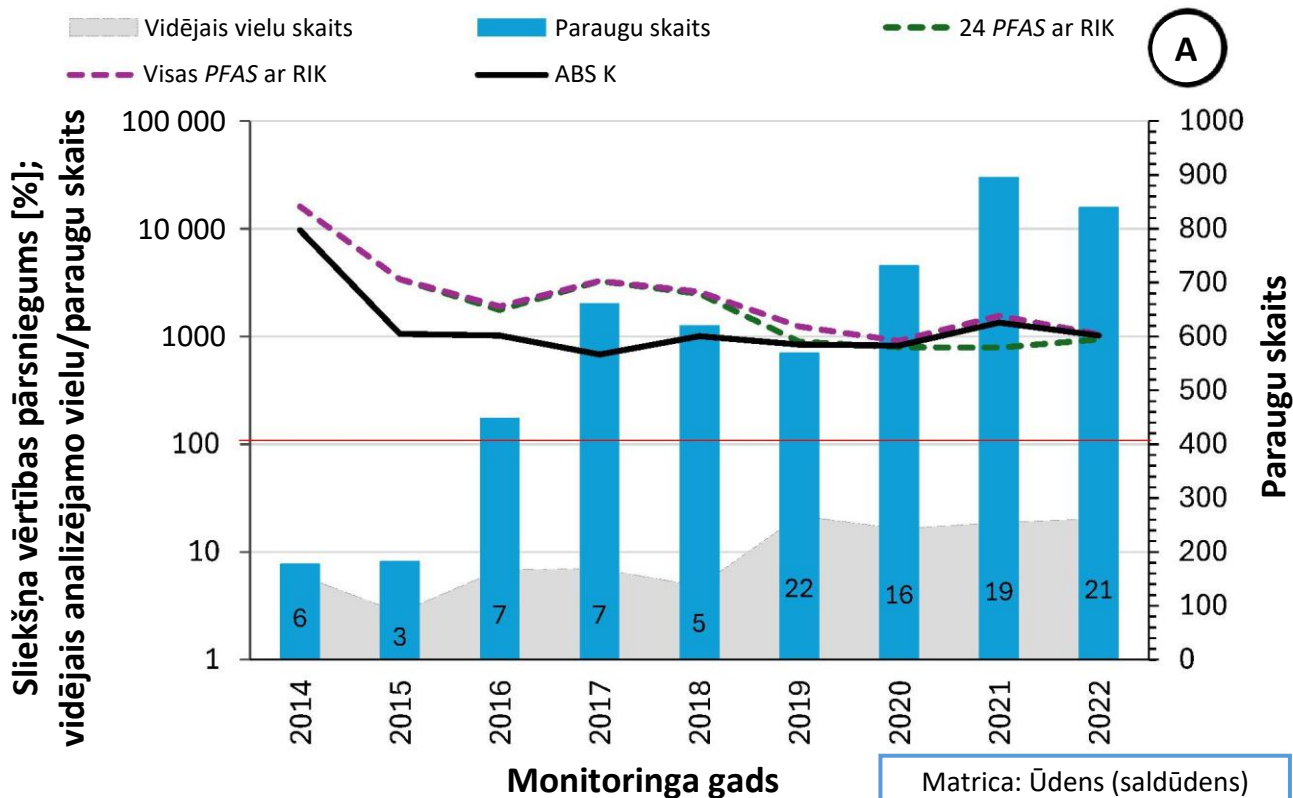
	Jūra	Upes/ūdensteces	Ezeri	NŪAI
Paraugu skaits	411	4489	708	338
Skaits virs sliekšņa vērtības	30	1420	152	232
% virs sliekšņa vērtības	7,3%	31,6%	21,5%	68,6%

6. attēlā vienkāršoti parādītas tendences pa gadiem, atsevišķi aplūkojot saldūdens (A) un jūras vides paraugus (B). Salīdzinot dažādu PFAS gada vidējo koncentrāciju summas ar ierosinātajām sliekšņa vērtībām, redzams, ka visos gados upju un ezeru paraugos pastāvīgi būtiski tiek pārsniegta ierosinātā sliekšņa vērtība – vidēji 6 līdz 20 reizes virszemes ūdeņu paraugos. Tomēr, piemērojot RIK, abu summu vērtībām ir spēcīga lejupejoša tendence (korelācija pārsniedz 0,5), pat no aprēķiniem izslēdzot 2014. gadu, ko var uzskatīt par novirzes gadījumu. Tajā pašā laikā PFAS absolūtās koncentrācijas (ABS K) saldūdens paraugos ir ar nelielu augšupejošu tendenci, kas norāda uz zināmo (un īpaši iedarbīgo) PFAS aizstāšanu ar jaunākiem savienojumiem.

Salīdzinot “24 PFAS ar RIK” un “Visas PFAS ar RIK” summas, no 2019. gada var novērot, ka notiek abu šo parametru summu sadalīšanās, kas liecina, ka PFAS monitoringa apmēri saldūdenī palielinās, iekļaujot vielas (piemēram, FOSA, FOSAA un saistītos savienojumus), kas nav iekļautas pašreizējā ES 24 PFAS summā. Kopējais vidējais vielu skaits (tumši zilā zona un skaitļi) arī parāda šīs izmaiņas laikā no 2014. līdz 2018. gadam (vidēji 9 unikālas PFAS izmērītas katrā paraugā) un laikā no 2019. līdz 2022. gadam (vidēji 20 unikālas PFAS). Ezeru un upju virszemes ūdeņu paraugu kopējais skaits ir strauji pieaudzis divreiz, proti, laikā no 2015. līdz 2017. gadam (3 reizes 2 gadu laikā) un no 2019. līdz 2021. gadam (vēl 1,5 reizes 2 gadu laikā).

6. attēla B daļā attēlota vienkāršota jūras ūdens paraugu tendenču analīze pa gadiem, tai pat laikā vidējais paraugu skaits no šīs vides ir desmit reizes mazāks nekā no saldūdens. Nav ziņots par ūdens paraugiem 2014. gadā, bet laikā no 2015. līdz 2018. gadam ziņots par aptuveni 25 paraugiem, tomēr, sākot ar 2019. gadu, paraugu skaits ir pieaudzis. Arī izmērīto unikālo PFAS daudzums ir ievērojami mazāks – vairumā gadu vidēji paraugā izmērītas tikai 2–4 individuālas PFAS.

Vidējo koncentrāciju abas summārās vērtības (abām piemēro RIK) kopš 2016. gada ir bijušas zem ierosinātās sliekšņa vērtības, savukārt uz faktiskajām koncentrācijām balstītā PFAS summa 2019.–2021. gadā ievērojami palielinājās, galvenokārt tāpēc, ka Vācijas ņemtajos paraugos vairākos TFA mērījumos tika konstatēta ļoti augsta koncentrācija, bet piemērots zema iedarbīguma koeficients. Tā kā TFA nav mērīts nevienā citā paraugā (saldūdeņos, biotā vai nogulsnēs), pamatojoties uz zinātnisko literatūru, visticamāk, ka arī daudzos citos paraugos tā absolūtā koncentrācija būtu ļoti augsta.



6. attēls. Dažādu PFAS summāro parametru tendences pa gadiem: A – saldūdens (ezeru un upju ūdens) un B – jūras ūdens paraugos. Trīs dažādi summārie parametri ir attēloti ar dažādām līnijām, kas parāda, cik daudz paraugos gada vidējais rādītājs pārsniedz jaunās ierosinātās sliekšņa vērtības (0,0044 µg/l PFOA ekvivalentam). Pelēkā zona fonā parāda katru gadu paraugos analizēto dažādu PFAS savienojumu vidējo skaitu (papildus doti arī skaitliski apzīmējumi), savukārt gaiši zilās kolonnas parāda attiecīgajā gadā analizēto paraugu kopējo skaitu (atbilst sekundārajai Y asij).

5.2.1. Galvenās PFAS ūdens matricā

Lai novērtētu, kuri PFAS savienojumi individuāli rada vislielāko piesārņojumu virszemes ūdeņu paraugos (tostarp ezera, ūdensteču un jūras ūdens paraugos), 4. un 5. tabulā apkopotas TOP 10 PFAS, pamatojoties uz divām dažādām statistikas pieejām. Tabulas ar visu paziņoto PFAS novērtējumu (sadalījumu pa vietām) pilnā apjomā sk. dokumenta II pielikumā.

Matrica: ūdens (virszemes ūdens)

4. tabula. TOP 10 PFAS visos ūdens paraugos, kas noteiktas, pamatojoties uz "slietņa vērtības pārsnieguma" kopējo apmēru, ko aprēķina, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, piemērojot RIK. Šī metode īpaši izceļ visbiežāk mērītos PFAS savienojumus.

Savienojums	Izmēritie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (ng/L PFOA)	Kopējais slietņa vērtības pārsniegums (% no SV)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFNA	3381	965	244,32	5 358 487,15	44,88	44,88
PFOS	5644	2999	50,06	3 411 748,23	28,58	73,46
6:2 FTS	2252	556	81,71	1 032 574,22	8,65	82,11
PFOA	4338	2677	11,10	675 554,91	5,66	87,77
PFUnDA	2950	191	106,38	461 767,36	3,87	91,63
PFHxS	2747	1194	14,10	382 492,96	3,20	94,84
PFDA	3398	370	21,09	177 389,02	1,49	96,32
PFHpA	2788	1966	3,08	137 714,10	1,15	97,48
N-EtFOSA	1054	150	40,00	136 363,64	1,14	98,62
PFHpS	2037	221	4,77	23 980,02	0,20	98,82

Matrica: ūdens (virszemes ūdens)

5. tabula. TOP 10 PFAS ūdens paraugos, kas noteiktas, pamatojoties uz slietņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, piemērojot RIK. Šī metode neņem vērā to, cik bieži savienojums ir mērīts un kāda ir tā kopējā ietekme uz vidi.

Savienojums	Izmēritie paraugi	Pārsniegta slietņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA ekv.)	Vidējais slietņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFNA	3381	497	15	244	5553	1
6:2 FTS	2252	346	15	82	1857	2
PFOS	5644	867	15	50	1138	3
FHxSA	15	15	100	17	379	4
N-EtFOSA	1054	150	14	40	909	5
PFUnDA	2950	122	4	106	2418	6
FBSA	3	3	100	10	227	7
PFDA	3398	167	5	21	479	8
N-MeFOSE	1054	4	0	208	4725	9
PFHxS	2747	216	8	14	320	10

Veicot šo divu pieeju salīdzinājumu, kur saskaņā ar pirmo aprēķins balstīts uz to, kādā apmērā katra viela atsevišķi ir veicinājusi kopējo slietņa vērtības (jauno ierosināto robežvērtību 0,0044 µg/l PFOA ekvivalenta) pārsniegumu, un saskaņā ar otro aprēķins ir balstīts uz to, cik bieži atsevišķi savienojumi pārsniedz slietņa

vērtības un vidējās koncentrācijas >LOQ paraugos, daudz niansētāk redzami problemātiskie PFAS savienojumi.

Izvērtējot pēc abu pieeju piemērošanas iegūtos TOP 10, septiņas no šīm PFAS (*PFNA*, *PFOS*, *6:2 FTS*, *PFUnDA*, *PFHxS*, *PFDA* un *N-EtFOSA*) ir ierindojušās abos TOP 10 sarakstos, kas liecina, ka šīm PFAS ir gan salīdzinoši liela kumulatīvā ietekme, gan augsts pārsnieguma biežums. Svarīgi arī atzīmēt, ka divas no šīm vielām (*6:2 FTS* un *N-EtFOSA*) nav iekļautas ES 24 PFAS sarakstā, kas, iespējams, varētu būt pārpratums.

Pārējās sešas PFAS, kas iekļuvušas tikai vienā no TOP 10, ir *PFOA* (11. vietā saskaņā ar otru pieeju), *PFHpA*, *PFHpS*, pamatojoties uz kumulatīvo ietekmi, un *FHxSA*, *FBSA* un *N-MeFOSE* (11. vietā saskaņā ar otru pieeju), pamatojoties uz pārsnieguma biežumu. Pēdējās trīs arī nav iekļautas arī ES 24 PFAS sarakstā.

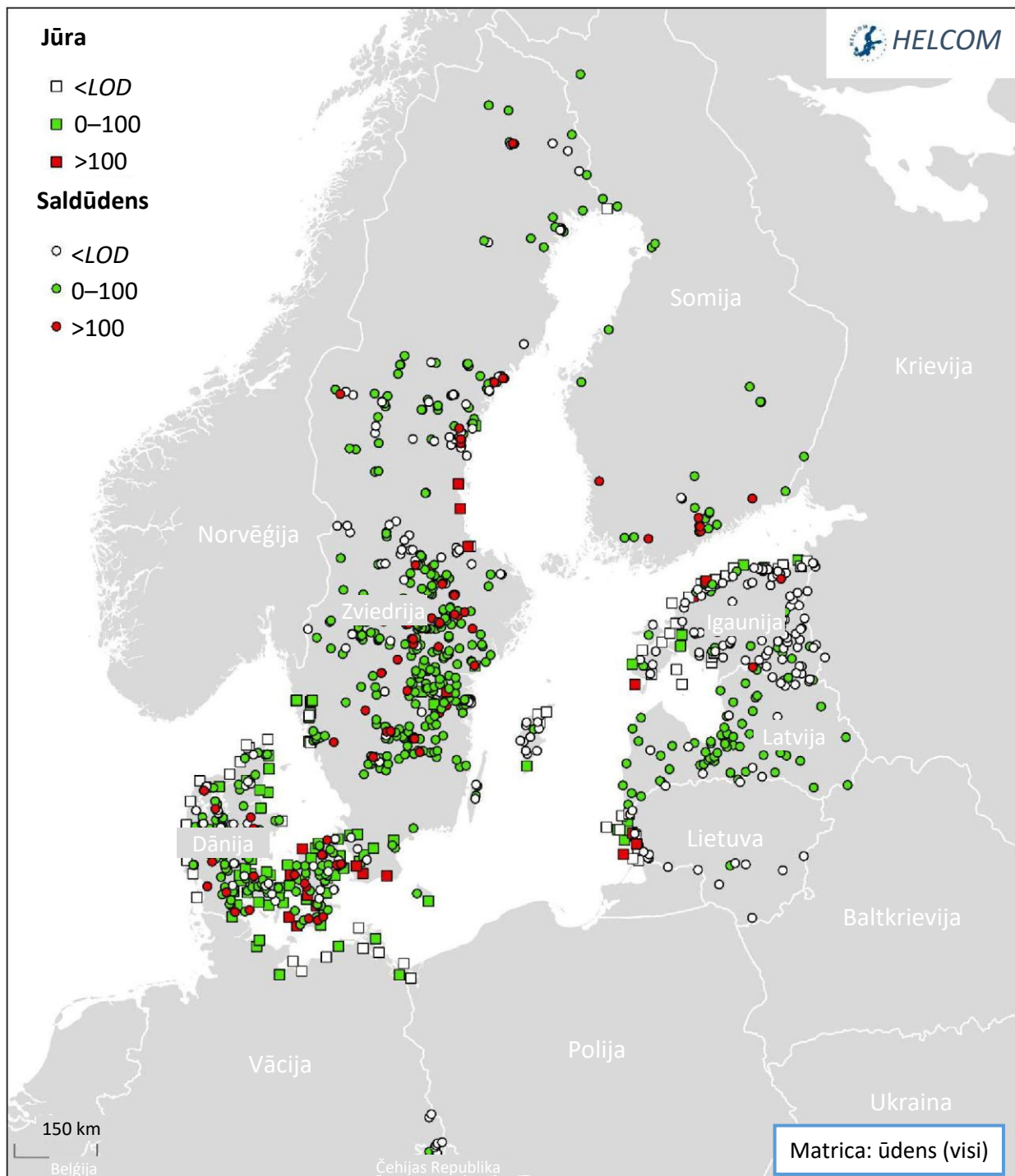
Lai gan kopējais datu apjoms, kas iegūts tikai no jūras ūdens paraugiem, ir samērā neliels un visbiežāk tajos izmērīti tikai daži PFAS savienojumi, lielākā daļa TOP PFAS ir nemainīgas – augstus rezultātus uzrāda *PFOS*, *PFOA*, *PFNA* un *PFUnDA* abu metožu piemērošanas gadījumos. Pārsteidzoši, ka arī *TFA* ar tikai 100 mērijumu rezultātiem, kas iegūti no jūras ūdeņu paraugiem Vācijā, ierindojas TOP 4. vietā abu metožu piemērošanas gadījumos. Citas PFAS, kuru koncentrācijas jūras ūdens paraugos bija lielākas nekā citos ūdens paraugos, bija *PFBA* un *FOSA*. Tabulas ar jūras ūdens paraugu novērtējumu (sadalījumu pa vietām) pilnā apjomā pieejamas arī dokumenta II pielikumā (29. un 31. tabula).

5.2.1. PFAS teritoriālais sadalījums, vērtējot pēc ūdens paraugiem

Aplūkojot paraugu teritoriālo sadalījumu (7. attēls), ir skaidri redzams, ka kopējā situācija attiecībā uz ūdens paraugiem ir daudzsoļīga – tikai neliels skaits punktu ir sarkani, kas liecina, ka paraugā pārsniegta jaunā ierosinātā sliekšņa vērtība ūdenim. Kartē arī skaidri redzams, ka lielākā daļa jūras paraugu ņemti no piekrastes ūdeņiem, bet gandrīz nav ņemti ūdens paraugi no atklātās jūras. Diezgan daudzās piekrastes ūdeņu paraugos bija pārsniegtas sliekšņa vērtības, un līdzīga situācija varētu būt arī atklātajā jūrā, jo, ņemot vērā rezultātus no citām matricām, PFAS piesārņojums ir izplatīts visā reģionā.

Diezgan daudzi no visiem punktiem kartē ir attēloti baltā krāsā, kas nozīmē, ka attiecīgajā vietā rezultāti nesasniedz noteikšanas robežu (*LOD*). Tomēr daudzos gadījumos tas nenozīmē, ka šo paraugu rezultāti bijuši zem sliekšņa vērtības. Tā kā jaunā ierosinātā sliekšņa vērtība ir 4,4 ng/l *PFOA* ekvivalentiem un dažas PFAS jaunajā sistēmā tiek reizinātas ar koeficientu 10, zemākā noteikšanas robeža (*LOD*), ko jaunā sistēma nosaka piemērot praksē, ir 0,44 ng/l. Diemžēl vēsturisko monitoringa datu, kas iegūti kopš 2010. gada, izmantošana nozīmē, ka ievērojamai daļai datu pirms 2019. gada ir piemērotas *LOD* no 1 līdz 10 ng/l. Tāpēc, atkarībā no konkrētā savienojuma un tā RIK, pat rezultāti, kas fiksēti kā <*LOD*, iespējams, pārsniedz jauno sliekšņa vērtību. Ar jaunākiem datiem tā notiek reti, un, tā kā pasaulē PFAS pievērsta liela uzmanība, ir būtiski uzlabojušās PFAS analīzes metodes un jutība.

Dati 7. attēlā ietver tikai dabas monitoringa punktus, bet datubāzē bija savākts arī daudz datu no potenciālajiem punktveida piesārņojuma avotiem – notekūdeņu attīrīšanas stacijām. Šo datu ģeogrāfiskā izplatība atspoguļota dokumenta II pielikumā (45. attēls), jo papildu datu punktu dēļ šajā apakšnodalā ievietotā karte kļuva pārāk grūti salasāma. Lai gan notekūdeņu attīrīšanas iekārtām juridiski nav pienākuma likvidēt PFAS notekūdeņos (PFAS nav iekļautas arī 2024. gadā atjauninātajā Komunālo notekūdeņu attīrīšanas direktīvā kā mikropiesārņotāji, kas jālikvidē), efluentu var uzskatīt par komunālā PFAS piesārņojuma ceļu no uz dabīgajiem ūdens avotiem. Lielākajā daļā gadījumu efluentā no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām un to saņemtajos ūdensobjektos (ja nav iepriekš aprakstīto problēmu ar *LOD* vērtībām), PFAS koncentrācijas nepārsniedza jauno ierosināto VKSD sliekšņa vērtību.



7. attēls. Visu izmērīto PFAS summēto rezultātu ģeogrāfiskais sadalījums ūdens matricā. Parādīts tikai pēdējais paraugs no katras vietas. Krāsas atbilst jaunajai ierosinātajai sliekšņa vērtībai 4,4 ng/l PFOA ekvivalenta, sarkanā krāsā ir paraugi, kas pārsniedz sliekšņa vērtību. Paraugi, kas atzīmēti ar <math>< LOD</math>, ne vienmēr ir zem sliekšņa vērtības, jo vecāku datu gadījumā jāņem vērā LOD jutīguma problēmas.

Svarīgi arī atzīmēt, ka problēmjaucājumi saistībā ar ūdens matricu jau uzsvērti *HOLAS-3* indikatoru ziņojumā, bet dažos gadījumos ES ierosināto jauno VKS ūdenim (0,0044 $\mu\text{g/l}$) var uzskatīt par maigāku nekā iepriekšējais standarts (0,00013 $\mu\text{g/l}$ PFOA). Lai gan jaunā summa attiecas uz "24 PFAS summu" un PFOA koncentrācijas jāreizinā ar 2, daudzos vēsturiskajos paraugos tika mērīta tikai PFOA. Bet, tā kā attēlos visi paraugi parādīti neatkarīgi no iekļauto savienojumu skaita, piemērojot jauno ierosināto sliekšņa vērtību, šie punkti tagad ir zaļā krāsā, bet *HOLAS-3* tie bija sarkanā krāsā. Tomēr ar jauno pieeju ūdens matricas stāvoklis varētu būt ievērojami labāks nekā iepriekš novērtēts, jo īpaši tāpēc, ka PFOA, ko līdz šim izmantoja novērtēšanā, ir viens no būtiskākajiem PFAS piesārņotājiem saskaņā ar 4. un 5. tabulu.

No pavisam kopā savāktajiem 411 jūras ūdens paraugiem tikai 30 paraugos pārsniegta 24 PFAS summas sliekšņa vērtība, kas liecina, ka jauno vērtēšanas kritēriju piemērošana Baltijas jūras ūdens matricas novērtēšanai varētu parādīt mazāk kritisku piesārņojuma ainu. Tā kā gandrīz neviens paraugs nav ņemts atklātā jūrā, lai iegūtu labāku priekšstatu par jūras pašreizējo stāvokli, ir svarīgi palielināt ūdens paraugu skaitu.

5.2.2. Tendences ūdens paraugos monitoringa stacijās

Lai labāk izprastu PFAS tendences laikā Baltijas jūras reģionā, paraugi tika sagrupēti pa neoficiālām "monitoringa stacijām", pamatojoties uz paraugu ņemšanas vietām, kā tas jau iepriekš izklāstīts 4.2. nodaļā. Lai veiktu laika tendenču analīzi, tika iekļautas tikai tās vietas, no kurām bija vismaz 2 paraugi, kas ņemti dažādos gados, un vairākiem paraugiem no viena un tā paša gada automātiski tika aprēķināta vidējā aritmētiskā vērtība. Tika analizēti paraugi tikai no ūdenstecēm, ezeriem un jūras vides.

Matrica: ūdens (virszemes ūdens)

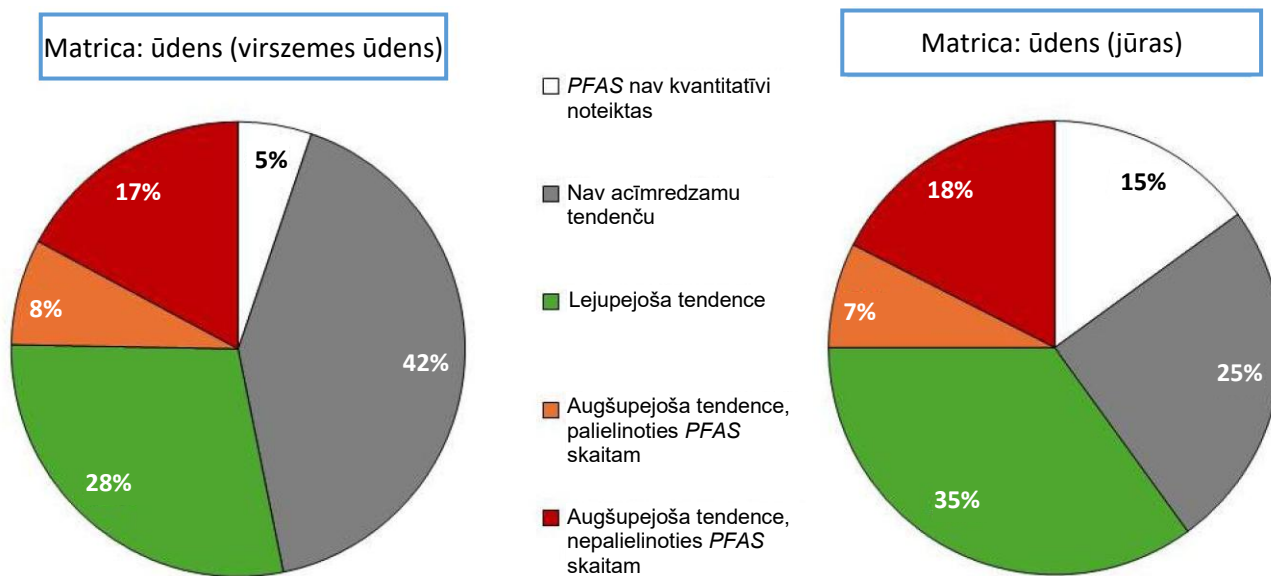
6. tabula. Vispārējais stāvoklis un tendences neoficiālajās ūdens "monitoringa stacijās"

Ticamība	Tendence	Kopā	Ūdenstece	Ezers	Jūra
	Stacijas, kurās PFAS nav kvantitatīvi noteiktas	18	10	2	6
	Stacijas bez nosakāmām tendencēm	143	114	19	10
AUGSTA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas SAMAZINĀS	50	30	7	13
AUGSTA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas un izmērīto PFAS skaits PALIELINĀS	19	16	0	3
AUGSTA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto PFAS skaits nepalielinās	39	30	3	6
VIDĒJA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas SAMAZINĀS	24	18	5	1
VIDĒJA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas un izmērīto PFAS skaits PALIELINĀS	2	0	2	0
VIDĒJA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto PFAS skaits nepalielinās	9	7	2	0
ZEMA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas SAMAZINĀS	24	21	3	0
ZEMA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas un izmērīto PFAS skaits PALIELINĀS	5	5	0	0
ZEMA	Stacijas, kurās PFAS koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto PFAS skaits nepalielinās	11	9	1	1
	Kopējais staciju skaits	344	260	44	40

Tendenču analīze tika balstīta uz diviem kritērijiem – lineārās regresijas vērtību, kas balstīta uz visu PFAS PFOA ekvivalentu summas izmaiņām pa gadiem, un regresijas ticamības intervālu. Visas lineārās regresijas, kas bija mazākas par 5% no sliekšņa vērtības gadā, tika atzīmētas kā “bez tendencēm”. Pamatojoties uz lineārās regresijas ticamību, rezultāti tika iedalīti “augstas” ($r^2 > 0,5$), “vidējas” ($r^2 > 0,3$), “zemas” ($r^2 > 0,15$) un “nav” ($r^2 < 0,15$) ticamības grupās. Paraugiem, kuros PFAS koncentrācijas palielinājās, tika veikta sekundārā analīze, lai noteiktu, vai laika gaitā ir palielinājies arī dažādu paraugā noteikto PFAS savienojumu skaits. Tendence neņem vērā to, vai kādā no paraugiem attiecīgajā vietā ir pārsniegtas jaunās ierosinātās sliekšņa vērtības, bet ņem vērā tikai koncentrācijas izmaiņu virzienu.

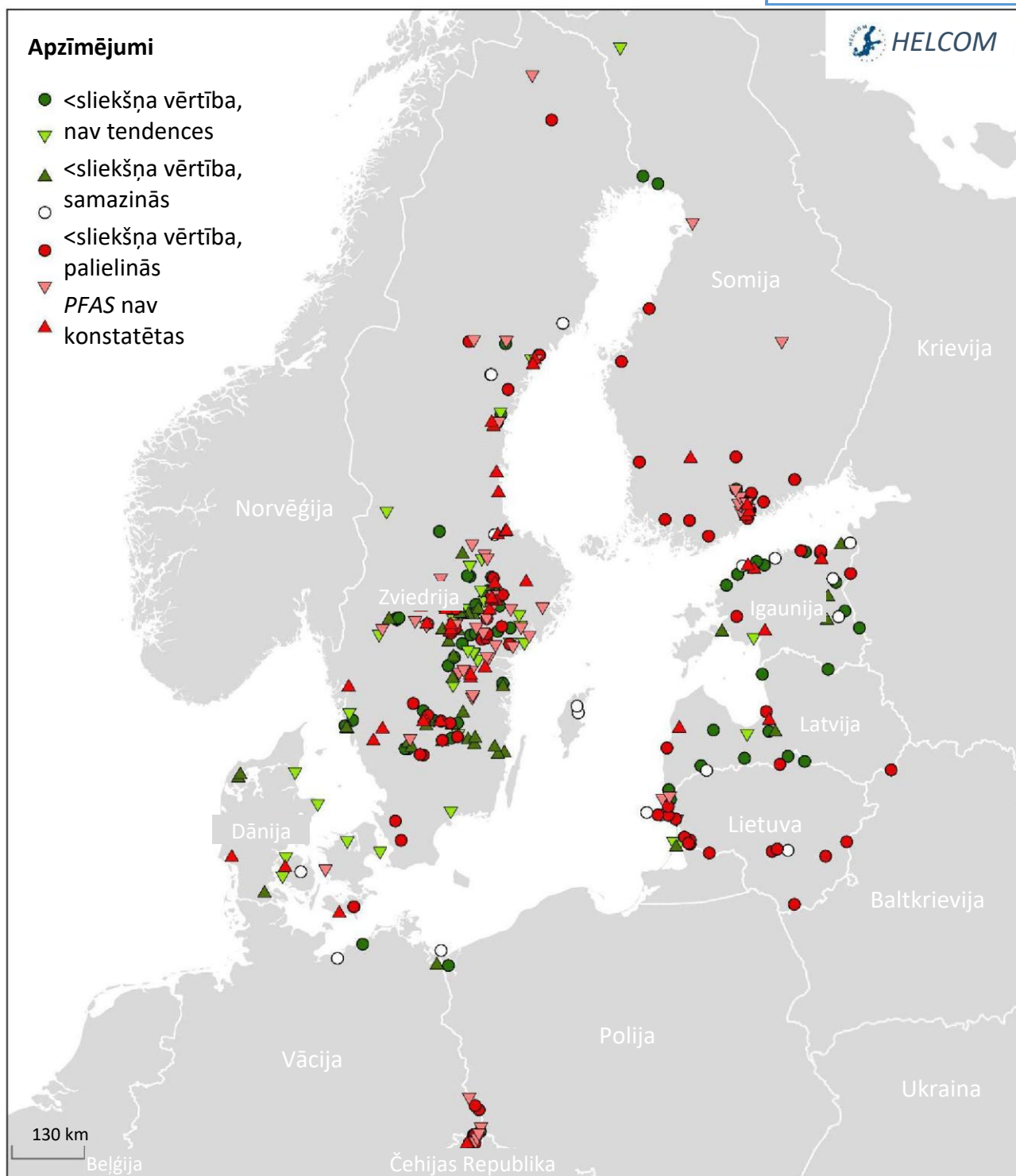
Tendences ūdens matricā ir parādītas 6. tabulā ar visiem attiecīgajiem ticamības novērtējumiem un 8. attēlā vienkāršotā veidā bez ticamības pakāpēm. Aptuveni trīs ceturtdaļas monitoringa staciju reprezentē ūdensteces un upes, un puse no tām neuzrāda izteiktas tendences, bet otrai pusei ir gandrīz vienādi augšupejošas un lejupejošas tendences ilgtermiņā. Koncentrācijas pieauguma tendencēm vidēji ir lielāka ticamība nekā samazinājuma tendencēm. Lai gan aplūkojot rezultātus, ko uzrāda ūdens matrica kopumā, redzamas PFAS samazināšanās tendences, aplūkojot rezultātus no monitoringa stacijām, neapstiprinās novērtējums, ka PFAS koncentrācijas ūdenī ievērojami samazinās.

Attiecībā uz jūras ūdens paraugiem lielākajā daļā staciju bija vērojamas augstas ticamības tendences, no kurām 13 stacijās PFAS koncentrācija samazinājās un 9 stacijās – palielinājās. Lielākā daļa šo palielinājumu nebija saistīti ar PFAS skaita palielināšanos stacijā, drīzāk tas liecina, ka daudzās piekrastes jūras ūdens stacijās ir vērojama PFAS koncentrācijas palielināšanās tendence. 25% jūras monitoringa staciju neuzrāda nekādas acīmredzamas tendences, un 15% staciju nekad nav noteiktas PFAS (jaunākie mērījumi katrā stacijā veikti 2021.–2022. gadā).



8. attēls. Kopējās tendences laikā ūdens paraugos no neoficiālām monitoringa stacijām ezeros, ūdenstecēs un jūras vidē (kreisajā pusē) un tikai jūras vidē (labajā pusē)

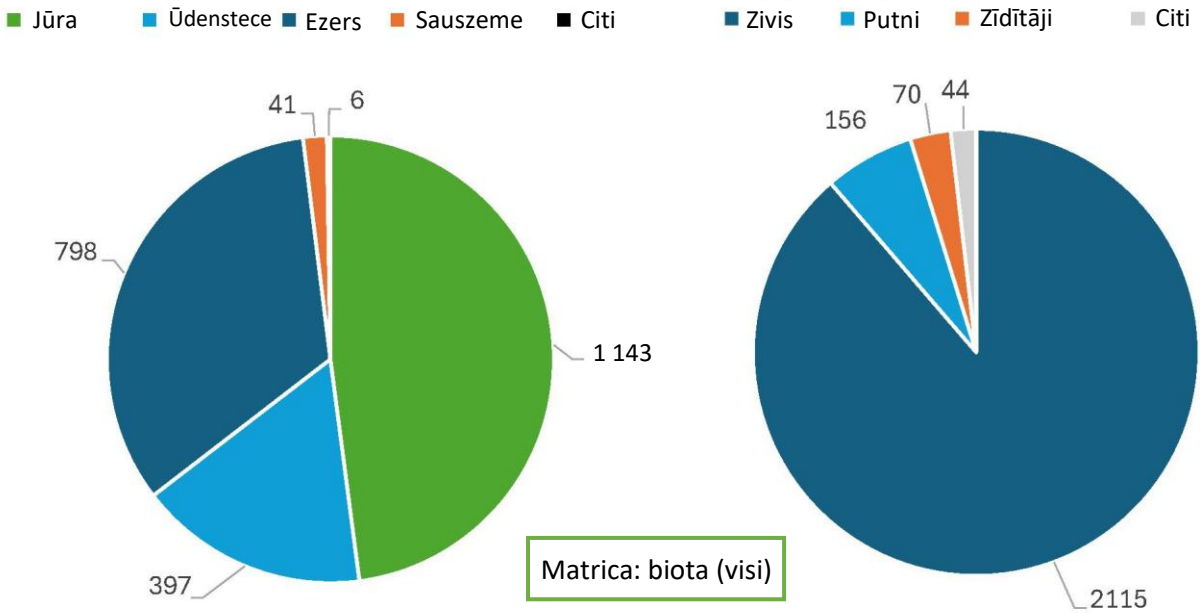
Staciju ģeogrāfiskais sadalījums parādīts 9. attēlā. Šķiet, ka Dānijas, Vācijas un Zviedrijas dienvidu piekrastes ūdeņos vērojama neliela tendence samazināties PFAS koncentrācijām jūrā, par ko iepriekš ziņojuši arī valstu eksperti. Tajā pašā laikā pārējā Baltijas jūras teritorijā nav vērojamas šādas tendences, kas norāda, ka šī tendence varētu būt tikai reģionāla. Tā kā šo apgabalu visvairāk ietekmē sāļā ūdens ieplūde no Ziemeļjūras, šai tendencei varētu būt hidroloģiska rakstura iemesli. Iespējams arī, ka tas saistīts ar jūras putu veidošanos lielāka sāļuma apstākļos un viļņu iedarbības rezultātā šajā Baltijas jūras daļā. Un, kā pierādīts, tad putas ir nozīmīgs PFAS pārnēsētājs atpakaļ uz sauszemi [7].



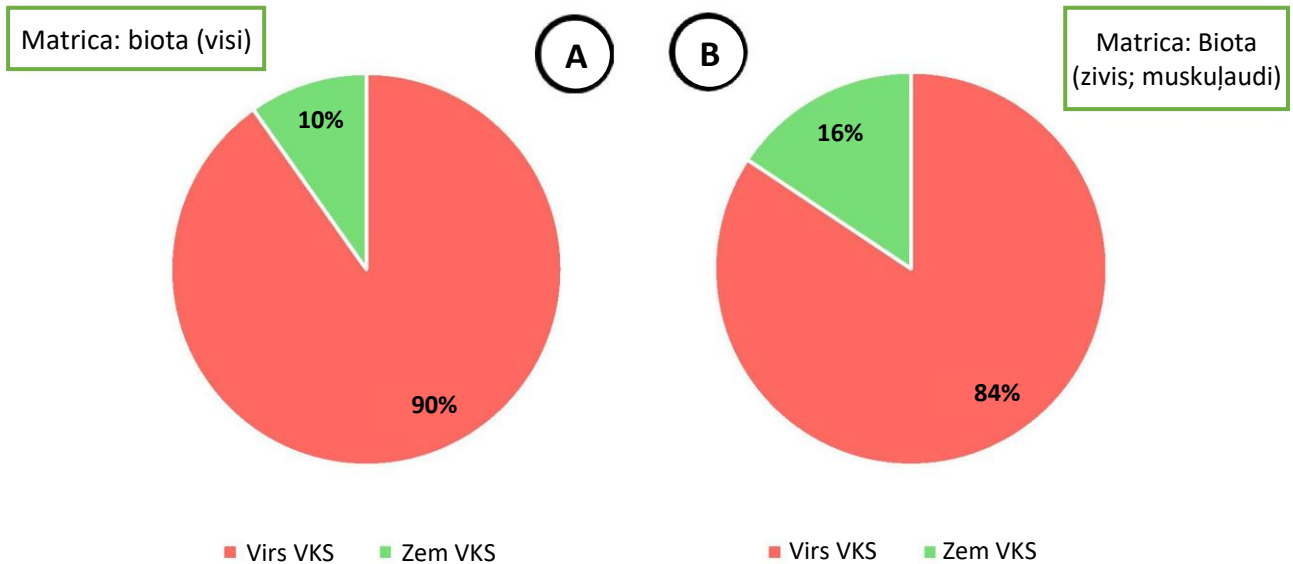
9. attēls. Tendenču virziens ūdens matricā monitoringa stacijās, no kurām datubāzē ir dati par vismaz diviem gadiem. Sarkanā un zaļā krāsa norāda, vai kādā no stacijā ņemtajiem paraugiem ir pārsniegta jaunā ES ierosinātā VKSD sliekšņa vērtība 4,4 $\mu\text{g}/\text{kg}$ PFAS summai (iekļaujot visu izmērīto PFAS summu).

5.3. Biotas matrica

Konsolidējot datubāzi līdz unikāliem biotas paraugiem, kopā tika iegūti 2385 ieraksti (10. attēls), no kuriem aptuveni puse bija ņemti no jūras vides. Datubāzē ir arī 41 paraugs no Zviedrijas ar atzīmi "sauszemes" paraugs, un lielākā daļa no tiem ir no ūdriem (*Lutra lutra*) un dažī no ziemeļbrīžiem (*Rangifer tarandus tarandus*). Lai izvairītos no pārpratumiem, dažos skaitļos un statistikas datos tie ir iekļauti kā "zīdītāji", bet lielākajā daļā statistikas datu tie ir norādīti vai nu kā visa biota, vai arī konkrētas zivis.



10. attēls. Vides monitoringa paraugu sadalījums biotai pēc paraugu ņemšanas vides (kreisajā pusē) un monitoringā iekļautajām sugām (labajā pusē)



11. attēls. Sliekšņa vērtības pārsnieguma biežums visiem paziņotajiem biotas paraugiem (A) un biotas paraugu apakškopai, kurā ir tikai zivju muskuļaudi/filejas paraugi (B). Visas katrā paraugā noteiktās PFAS tika summētas, piemērojot RIK.

Biotas paraugus salīdzinot ar ūdens paraugiem, saskaņā ar jauno ES VKSD priekšlikumu biotas paraugos būtu ievērojami augstāks sliekšņa vērtību pārsnieguma biežums (5. attēls). Kopumā 90% no visiem biotas paraugiem pārsniegtu jauno ierosināto sliekšņa vērtību 0,077 µg/kg mitrā masā, un šāds pārsniegumu apjoms būtu gan attiecībā uz parametru “24 PFAS summa”, gan “visu PFAS summa” (tikai 5 papildu paraugi no vairāk nekā 2000 paraugiem pārsniedza sliekšņa vērtību, ja summas parametram pievienoja papildu PFAS). Jauno sliekšņa vērtību piemērojot tikai zivju muskuļaudu paraugiem (kam tā ir paredzēta) un neveicot pārrēķinus attiecībā uz citiem audiem vai trofiskajiem līmeņiem, sliekšņa vērtības pārsnieguma biežums būtu 84% gan parametram “24 PFAS summa”, gan “visu PFAS summa”.

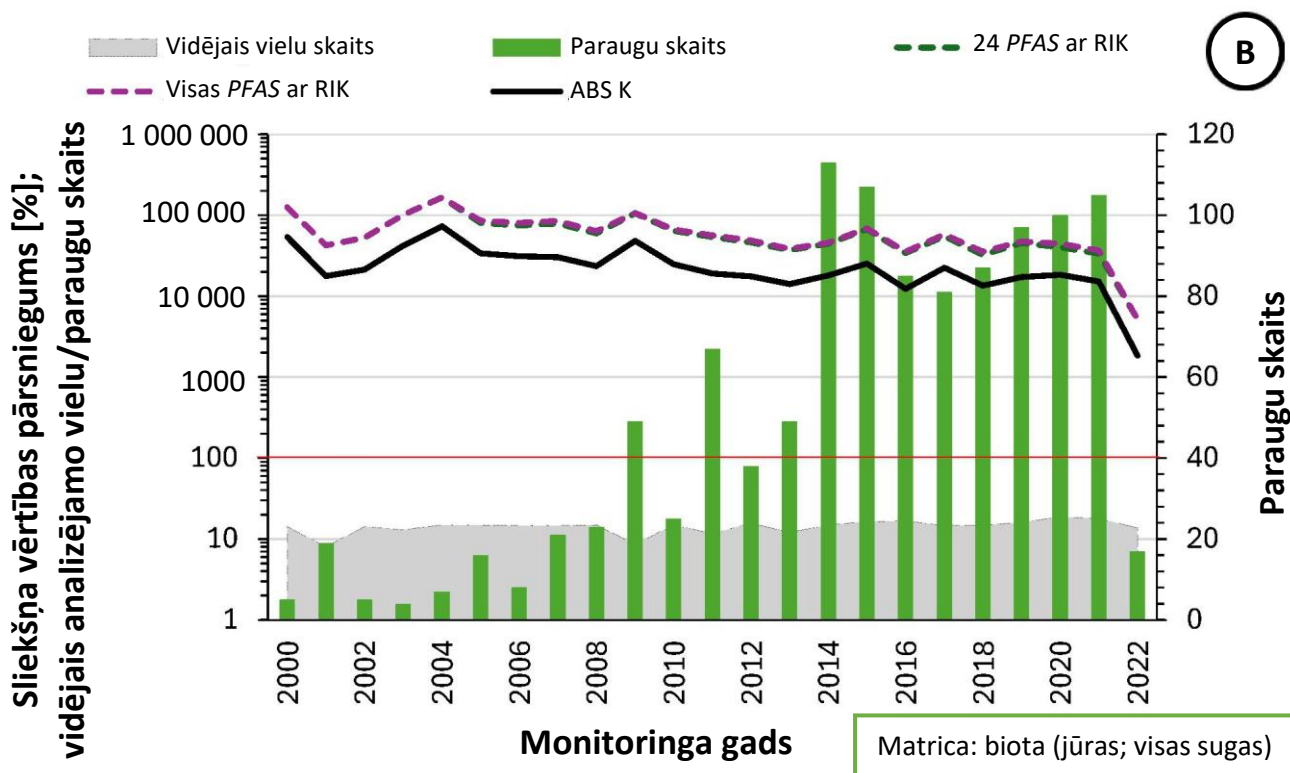
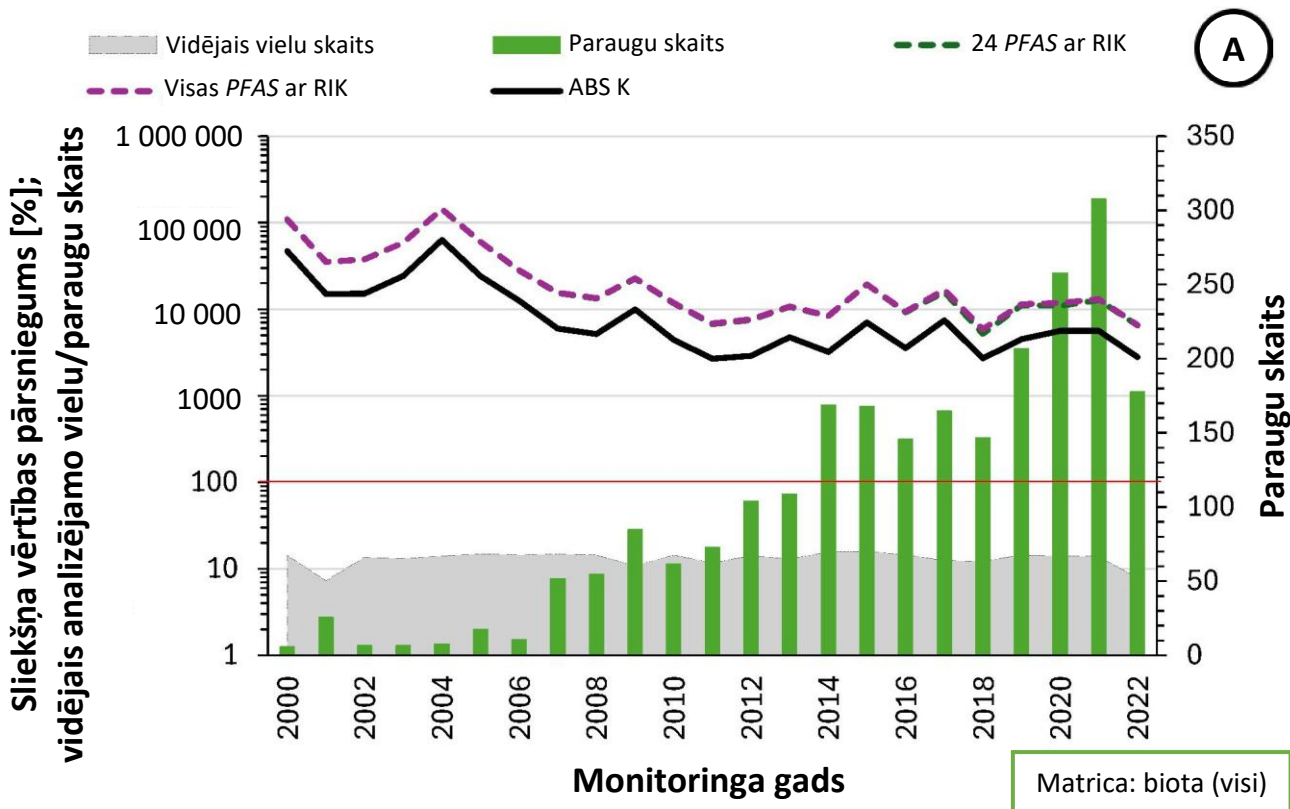
Tas rada pretrunīgu situāciju saistībā ar novērtējumu, jo ES VKSD jaunās sliekšņa vērtības ir noteiktas, domājot par cilvēku veselību, tādējādi novēršot plaisu starp Jūras stratēģijas pamatdirektīvas 8. deskriptoru (piesārņotāju koncentrācija jūras vidē) un 9. deskriptoru (piesārņotāju koncentrācija zivīs un citās jūras veltēs, kas paredzētas lietošanai pārtikā). Tas nozīmē, ka saskaņā ar jaunajām VKSD vērtībām 84% Baltijas jūras reģiona zivju, no kurām ņemti paraugi, nebūtu nekaitīgas cilvēku veselībai; savukārt spēkā esošos pārtikas nekaitīguma standartus dažādām pārtikas kategorijām nosaka Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestāde (EPNI), un pašlaik tās noteiktais standarts ir 2–45 µg/kg (mitrajā masā) PFOS, PFOA, PFHxS un PFNA summa dažādām zivju kategorijām (atjaunināts 2022. gadā). Atšķirības starp šiem diviem tiesību aktu kopumiem (viens ir izstrādes procesā, bet otrs – spēkā esošs) ir lielas. EPNI ir noteikusi arī ieteicamo pieļaujamo nedēļas devu (TWI) – 4,4 ng PFAS 4 uz kilogramu ķermeņa svara, kas vairāk atbilst jaunajām VKSD paredzētajiem līmeņiem nekā pašreizējiem pārtikas nekaitīguma standartiem. Uz šo neatbilstību pašreizējam riska novērtējumam dažādās ES regulās ir norādījuši arī citi eksperti [8].

Tomēr droši var teikt, ka pašreizējie PFAS līmeņi biotā, jo īpaši jūras vidē, kur vidējais biotas paraugs pārsniedz jauno ierosināto robežvērtību 95% gadījumā, ir ļoti satraucošs un parāda patieso PFAS piesārņojuma ainu. Un tas būtu jāuzskata par neapstrīdamu pierādījumu PFAS jautājuma aktualitātei pašreizējā cīņā pret ķīmisko piesārņojumu vidē, ar ko varētu pamatot plaša mēroga pasākumus, piemēram, vispārēju PFAS aizliegumu, ko ierosinājušas piecas ES dalībvalstis un kuru pašlaik izskata Eiropas Ķīmikāliju aģentūra (ECHA).

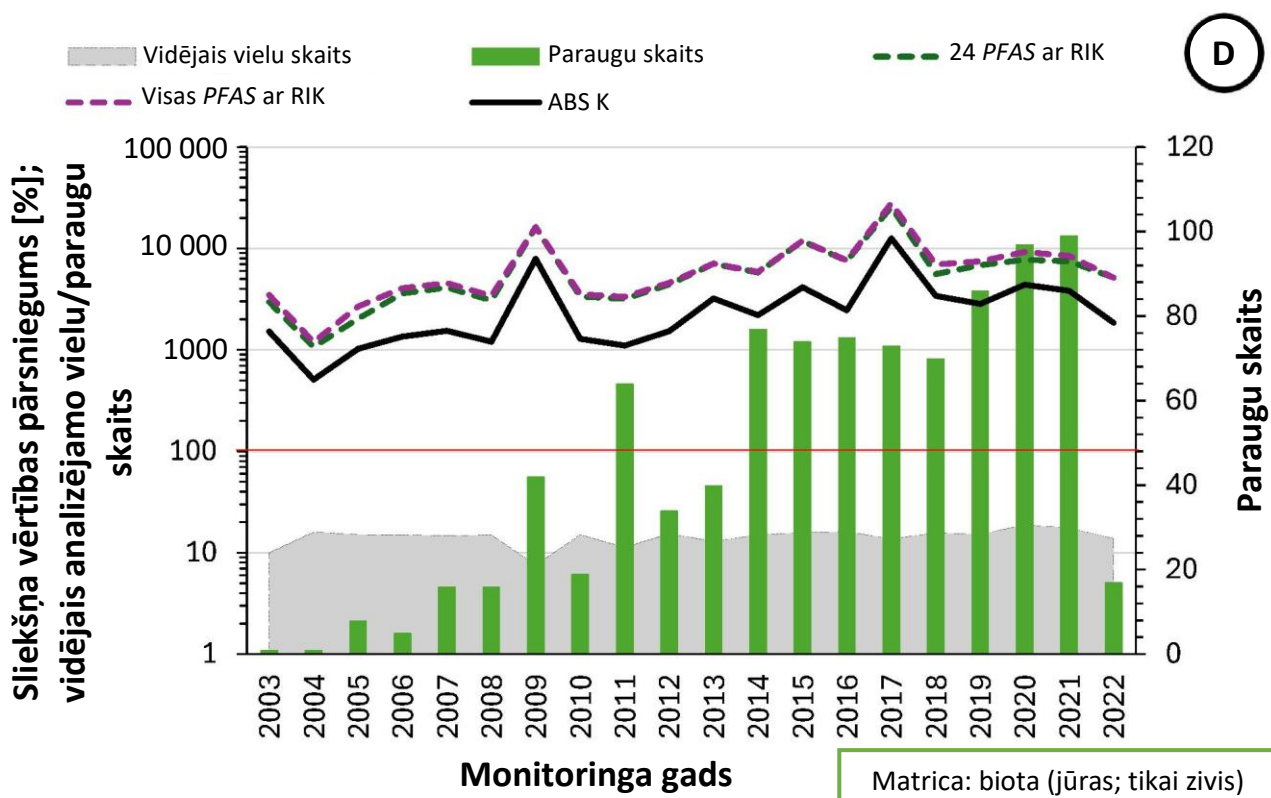
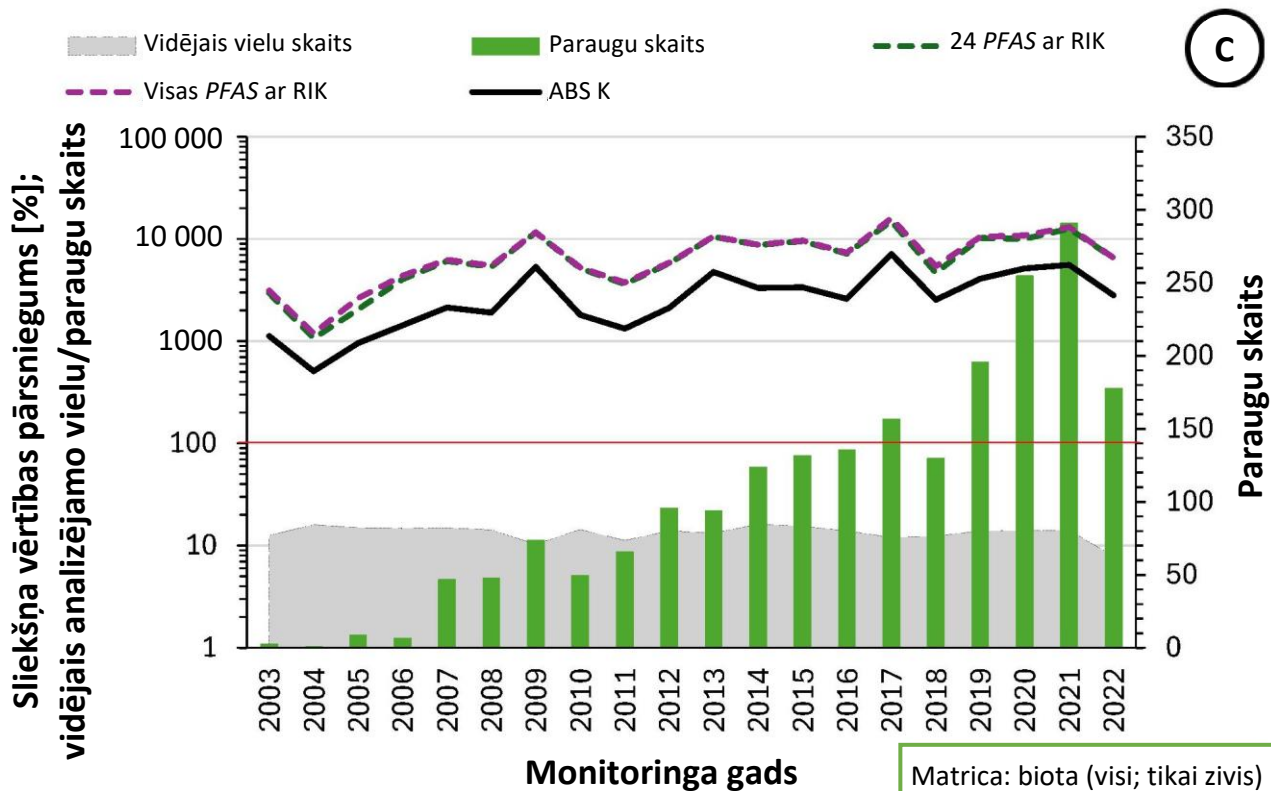
Jūras vides biota uzrāda vidēji visaugstāko PFAS koncentrāciju, otrajā vietā ierindojas zivis ezeros, savukārt upju biota uzrāda viszemāko PFAS koncentrāciju, proti, tai ir viszemākais sliekšņa vērtības pārsnieguma biežums (7. tabula). Šie rezultāti ir gandrīz pilnīgi pretēji attiecīgajiem rezultātiem ūdens matricā (3. tabula), kas norāda, ka, visdrīzāk, nepastāv tieša korelācija starp augstiem rezultātiem ūdens matricā un augstiem rezultātiem biotas matricā, bet tos būtiski ietekmē citi parametri, tostarp caurplūdums, sugas un trofiskās atšķirības.

7. tabula. 24 PFAS summas / visu PFAS summas (PFOA ekvivalentos, kas atšķiras tikai jūras vides paraugos) sliekšņa vērtības pārsniegums biotas paraugos, sadalījumā pa paraugu ņemšanas vidēm. Zivju ikru / zīdītāju paraugu analīzē tika piemēroti trofiskie pārrēķina koeficienti, kuru vērtības attiecīgi bija 10 un 100, bet vispārējam novērtējumam neatkarīgi no konkrētās sugas vai savienojuma konversijai no aknu uz muskuļaudiem tika izmantots vispārējs pārrēķina koeficients 17,9.

	Jūra	Upes/ūdensteces	Ezeri	Zīdītāji
Paraugu skaits	1143	397	798	41
Skaits virs sliekšņa vērtības	1 069/1 072	307/309	731	34
% virs sliekšņa vērtības	93,5–93,8%	77,3–77,8%	91,6%	83,9%



12. attēls. Dažādu PFAS summas parametru tendences pa gadiem: A – visi ūdeņi un B – tikai paraugi no jūras vides. Iekļauti dati par visām paziņotajām sugām, piemērojot trofiskos pārrēķina koeficientus, bet visiem aknu paraugiem piemērots vienkāršots pārrēķina koeficients 17,9. Trīs dažādi summārie parametri ir attēloti ar dažādām līnijām, kas parāda, cik daudz paraugos gada vidējais rādītājs pārsniedz jaunās ierosinātās sliekšņa vērtības ($0,077 \mu\text{g/l}$ mitrā masā PFOA ekvivalentam). Pelēkā zona fonā parāda katru gadu paraugos analizēto dažādu PFAS savienojumu vidējo skaitu, savukārt gaiši zaļās kolonnas parāda attiecīgajā gadā analizēto paraugu kopējo skaitu (atbilst sekundārajai Y asij).



13. attēls. Dažādu PFAS summāro parametru tendences pa gadiem: C – visos zivju paraugos un B – tikai zivju paraugos no jūras vides. Visiem datiem, kas iegūti par aknu paraugiem, ir piemērots vienkāršots pārrēķina koeficients 17,9, lai tos varētu labāk salīdzināt ar datiem par muskuļaudiem. Trīs dažādi summārie parametri ir attēloti ar dažādām līnijām, kas parāda, cik daudz paraugos gada vidējais rādītājs pārsniedz jaunās ierosinātās sliekšņa vērtības (0,077 µg/l mitrā masā PFOA ekvivalentam). Pelēkā zona fonā parāda katru gadu paraugos analizēto dažādu PFAS savienojumu vidējo skaitu, savukārt gaiši zaļās kolonnas parāda attiecīgajā gadā analizēto paraugu kopējo skaitu (atbilst sekundārajai Y asij).

Aplūkojot vispārējās tendences visos analizētajos biotas paraugos (12. attēlā), un visos zivju paraugos (13. attēlā), var secināt, ka, aplūkojot visus biotas paraugus kopumā, ir vērojamas vispārējas lejupejošas tendences, tomēr no pārējiem paraugiem, izņemot zivju paraugus, paveras pavisam cita aina. Nav skaidrs, vai nedaudz augšupejoša tendence (lai gan matemātiski no 2007. līdz 2021. gadam tendence nav konstatēta) zivju paraugos varētu būt saistīta ar biežāku monitoringu, taču gan saldūdens, gan jūras vidē situācija ir vienāda. Tajā pašā laikā pēdējo divdesmit gadu laikā biotas matricā analizēto dažādo PFAS savienojumu daudzums nav būtiski mainījies, un vidējais izmērīto savienojumu skaits paraugā visu šo gadu laikā saglabājas no 12 līdz 16, ar dažiem izņēmumiem, ja dati sadalīti apakšmatricās.

Visu 12. attēlā redzamo biotas paraugu tendences ir matemātiski drošākas, jo r^2 vērtības visām lejupejošajām tendencēm no 2007. līdz 2021. gadam ir no 0,31 līdz 0,47. Par sākuma gadu tendenču novērošanai izvēlēts 2007. gads, jo iepriekšējos gados bijušas lielas paraugu skaita svārstības. Katru gadu izvēlētajā laika periodā kopā ir paziņots par vismaz 50 biotas paraugiem, no kuriem vismaz 20 ir ņemti no jūras vides. Svarīgi atzīmēt, ka, ja dažādām sugām katram PFAS savienojumam būtu piemēroti atšķirīgi pārrēķina koeficienti, statistikas dati varētu nedaudz atšķirties no datiem, kas iegūti, piemērojot tikai vienkāršoto 17,9, kā šajā piemērā. Tajā pašā laikā, kā norādīts 5.3.2. apakšnodaļā, kopš 2011. gada monitorings fokusējies uz muskuļaudu monitoringu, kas nozīmē, ka nākotnē varētu samazināties vajadzība pēc simtiem pārrēķina koeficientu, lai iegūtu kompleksāku novērtējumu.

Skatoties uz sliekšņa vērtības pārsniegumu skaitliskajām vērtībām, vēl skaidrāk redzams, cik liela nozīme ir PFAS monitoringam biotā – piemērojot ierosināto ES VKSD sliekšņa vērtību 0,077 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mitrā masā, vidēji paraugi ievērojami pārsniedz ierosināto sliekšņa vērtību. Pat tad, ja putnu olām un zīdītājiem piemēroja trofiskos pārrēķina koeficientus, attiecīgi 10 un 100, "24 PFAS summas" vidējā vērtība joprojām bija no 100 līdz 1000 reizju lielāka par ierosināto jauno sliekšņa vērtību. Ja aplūko tikai zivis, tad pārsniegums ir bijis vidēji no 10 līdz 250 reizēm lielāks par ierosināto sliekšņa vērtību, kas ir ievērojami mazāk nekā visai biotai kopā, tomēr tas joprojām ir ļoti satraucoši. Tā kā pašreiz VKSD noteiktā sliekšņa vērtība (neņemot vērā notiekošo atjaunināšanu) PFOS biotā ir 9,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mm, kas faktiski ir aptuveni 250 reizju zemāka sliekšņa vērtība, un tas nozīmē, ka lielākā daļa zivju paraugu tiktu uzskatīti par tādiem, kas nepārsniedz sliekšņa vērtību, kā tas bija HOLAS-3 novērtējuma gadījumā [6].

Salīdzinot PFAS absolūtās koncentrācijas (summētas, nepiemērojot RIK) ar summām, kuru aprēķinos piemērots RIK, var netieši noteikt, kāda ķēdes garuma PFAS dominē. Tas saistīts ar to, ka garākas ķēdes PFAS parasti ir ar augstāku toksicitāti (izņemot ļoti garās (*ultra-long*) ķēdes PFAS), tāpēc to RIK ir augstāki nekā īsākas ķēdes PFAS (ultraīsās ķēdes PFAS piemērojamie RIK ir aptuveni 0,001 un 0,002). Ja, piemērojot RIK, aprēķinātā summārā vērtība ir augstāka nekā absolūtās koncentrācijas, tas norāda, ka augstākas koncentrācijas rada PFAS, kam piemērots RIK virs 1, kas attiecas uz visiem biotas rezultātiem. Kā minēts iepriekš, tas varētu būt saistīts arī ar to, ka nav ziņots par ultraīso ķēžu PFAS mērījumiem biotā, jo no nedaudzajiem jūras ūdens paraugiem, kuros noteikts TFA (6. attēls), uzreiz bija redzams, ka PFAS absolūtā koncentrācija ir augstāka nekā piemērojot RIK.

5.3.1. Galvenās PFAS biotas matricā

Lai novērtētu, kuriem PFAS savienojumiem individuāli ir vislielākā ietekme uz piesārņojumu biotas paraugos, 8. un 9. tabulā ir apkopotas TOP 10 PFAS, pamatojoties uz divām dažādām statistikas pieejām. Tabulas ar visu paziņoto PFAS novērtējumu (sadalījumu pa vietām) pilnā apjomā pieejamas arī dokumenta II pielikumā.

8. tabula. TOP 10 PFAS visos ūdens paraugos, kas noteiktas, pamatojoties uz "slietkšna vērtības pārsnieguma" kopējo apmēru, ko aprēķina, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, piemērojot RIK. Aknu paraugiem tika izmantots pārrēķina koeficients 17,9, bet putnu olām un zīdītāju paraugiem trofiskie koeficienti 10 un 100. Šī metode īpaši izceļ visbiežāk mērītos PFAS savienojumus.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg mm)	Kopējais slietkšna vērtības (SV) pārsniegums (% no SV)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFOS	3788	3534	4,82	22 102 519,76	62,13	62,13
PFNA	1992	1444	2,00	3 753 102,25	10,55	72,68
PFDA	1994	1613	1,66	3 487 578,50	9,80	82,48
PFUnDA	1976	1589	1,48	3 056 724,01	8,59	91,07
PFDoDA	1584	1227	0,68	1 079 192,83	3,03	94,10
PFTrDA	1336	1166	0,47	710 735,83	2,00	96,10
PFDS	2165	563	0,51	375 401,34	1,06	97,16
FOSA	2356	1510	0,18	357 367,56	1,00	98,16
PFOA	2393	733	0,14	131 321,68	0,37	98,53
PFHpS	424	126	0,79	129 881,34	0,37	98,90

9. tabula. TOP 10 PFAS biotas paraugos, kas noteiktas, pamatojoties uz slietkšna vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, piemērojot RIK. Aknu paraugiem tika izmantots pārrēķina koeficients 17,9, bet putnu olām un zīdītāju paraugiem trofiskie koeficienti 10 un 100. Šī metode neņem vērā to, cik bieži savienojums ir mērīts un kāda ir tā kopējā ietekme uz vidi.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Pārsniegta slietkšna vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (µg/kg mm)	Vidējais slietkšna vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFOS	3788	3302	87,17	4,82	6254,25	1
FBSA	18	18	100,00	2,07	2694,14	2
PFDA	1994	1543	77,38	1,66	2162,17	3
PFNA	1992	1420	71,29	2,00	2599,10	3
PFUnDA	1976	1517	76,77	1,48	1923,68	5
6:2 FTS	231	42	18,18	1,04	1347,75	6
PFDoDA	1584	933	58,90	0,68	879,54	7
10:2 FTS	14	1	7,14	22,60	29 350,65	7
PFTrDA	1336	853	63,85	0,47	609,55	9
4:2 FTS	122	16	13,11	0,87	1128,62	9

Pirmā no abām pieejām ir balstīta uz kopējo slietkšna vērtības pārsniegumu, ko ietekmē tas, cik reizes savienojuma mērījums ir pārsniedzis LOQ, bet otrā pieeja ir balstīta uz relatīvo biežumu (procentuālais mērījumu skaits virs slietkšna vērtības). Salīdzinot šīs pieejas, var noteikt, kuri PFAS savienojumi pašlaik ir galvenie monitorētā piesārņojuma avoti un kuras vielas varētu iekļūt šajā sarakstā, ja vien nedaudzie pašlaik veiktie mērījumi norādītu uz to patieso izplatību. Sešas no TOP 10 vielām biotas paraugos ir ierindojušās abos sarakstos – PFOS, PFNA, PFDA, PFUnDA, PFDoDA un PFTrDA. Pirmās četras no tām bija arī abos ūdens

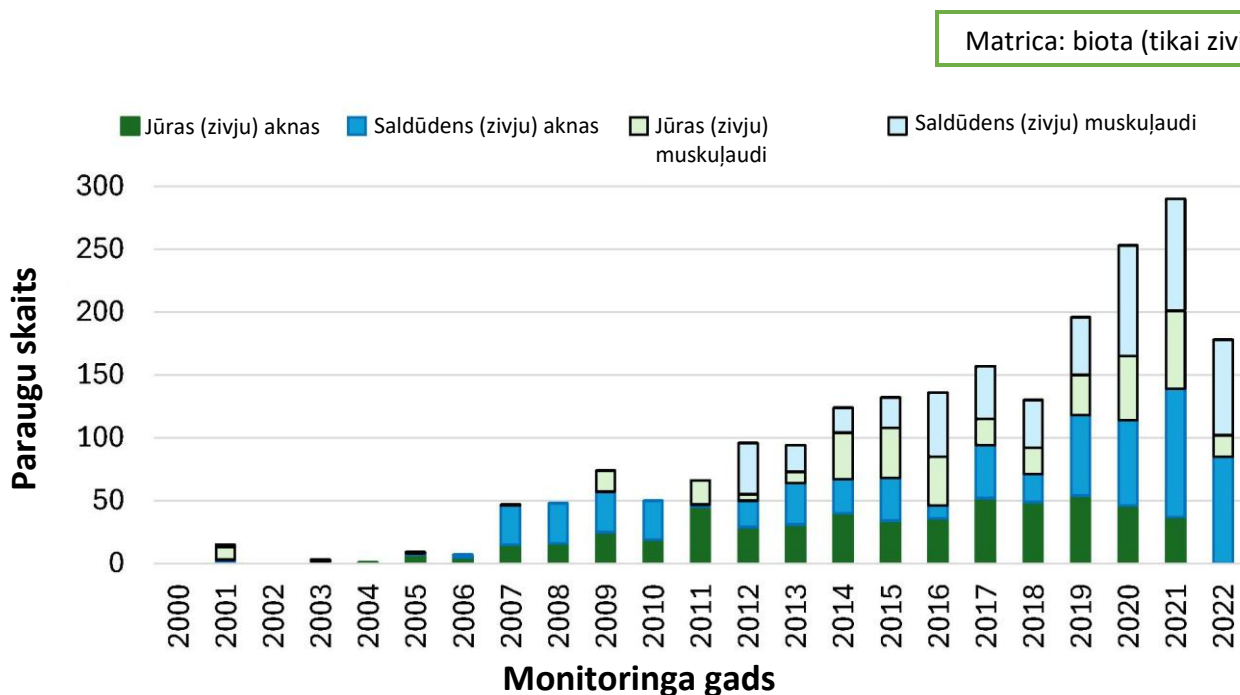
matricas TOP 10 sarakstos, kas liecina, ka tās pašlaik varētu uzskatīt par visindikatīvākajām PFAS visas vides piesārņojuma noteikšanā. Izņemot tās četras PFAS, kas ir visās matricās, biotas matricā parasti ir garākas ķēdes PFAS savienojumi, kas norāda uz zemāku mobilitāti ūdenī, bet lielāku bioakumulāciju biotā.

Tikai viena 8. tabulā iekļautā PFAS (FOSA) nav iekļauta ES 24 PFAS sarakstā, lai gan to bieži vien skaidro ar to, ka biotas matricas monitoringa plānos parasti ir tradicionālāks PFAS saraksts, salīdzinot ar ūdens monitoringu, tāpēc jaunās PFAS biotā tiek monitorētas retāk. Arī 9. tabulā redzam, ka TOP 10 ir četras vielas, kas nav iekļautas ES 24 PFAS sarakstā, bet FBSA ieņem 2. vietu, jo tās pārsnieguma rādītājs ir 100% un izmērītās koncentrācijas ir diezgan augstas. Pārējās trīs sarakstā iekļautās jaunās PFAS pieder fluortelomērsulfonātu apakšķegorijai (4:2, 6:2 un 10:2 FTS), kas būtu jāizpēta vairāk. Arī 6:2 FTS iekļauta abos ūdens matricas TOP 10 sarakstos.

Lai gan dati, kas sniegti TOP 10 sarakstos, attiecas uz visām paraugu ņemšanas vidēm, rezultāti būtiski neatšķiras, ja aplūko tikai paraugus no jūras vides, un abās tabulās ir gandrīz vienādas vielas (izņemot 10:2 FTS, par kuru nav neviena paziņota mērījuma no jūras biotas). Tabulas ar jūras ūdens paraugu novērtējumu (sadalījumu pa vietām) pilnā apjomā pieejamas arī dokumenta II pielikumā (33. un 35. tabula).

5.3.2. Audu atlase biotas monitoringam

Jaunais ES ierosinātais biotas vides kvalitātes standarts attiecībā uz PFAS ir vērst uz cilvēku veselību, tāpēc tas būtu jāpiemēro zivju muskuļaudiem (filejai), ko var tieši sasaistīt ar zivju patēriņu. Sākotnēji, kad monitoringa programmās tika ieviesti PFAS mērījumi, izmantotās analītiskās metodes bija ar zemāku jutību nekā pašlaik. Tāpēc dažās monitoringa programmās par mērķa audiem tika izvēlētas aknas, jo PFAS zivju aknās uzkrājas lielākā daudzumā nekā muskuļaudos (bieži vien vairāk nekā 10 reizes) (14. attēls). Palielinoties PFAS analīzes metožu jutīgumam, aizvien biežāk tiek analizēti muskuļaudi – pēdējo desmit gadu laikā tie veido aptuveni pusi no visiem zivju paraugiem.



14. attēls. Gada statistika par noteiktiem zivju audiem, kam veikti PFAS mērījumi

Lai aknu analīžu rezultātus salīdzinātu ar muskuļaudiem noteikto sliekšņa vērtību, jāpiemēro aknu un muskuļaudu pārrēķina koeficienti. Vairākos pētījumos [9] noskaidrots, ka individuālām PFAS vielām jāpiemēro atšķirīgi koeficienti pārrēķinam no aknu uz muskuļaudiem. Turklāt dažādām zivju sugām piemērojami atšķirīgi individuālo vielu pārrēķina koeficienti. Tas apgrūtina pārrēķinu starp šiem abiem audu veidiem, jo īpaši tāpēc, ka monitorings vairs nefokusējas tikai uz PFOS, bet gan uz plašāku PFAS vielu spektru. Būtu nepieciešams visaptverošs pārrēķina koeficientu saraksts ar atsevišķiem koeficientiem katrai PFAS un zivju sugai. Izmantojot muskuļaudus PFAS analīzei, var izvairīties no nepieciešamības izmantot pārrēķina koeficientus un vienkāršāk pievienot jaunus PFAS savienojumus novērtējumam, ja nepieciešams. Tas būs noderīgi Baltijas jūras reģionā, kur dažādās valstīs monitoringa programmās iekļautas dažādas sugas, kas atšķiras arī no pārējā pasaulē uzraudzītajām sugām.

Matrica: biota (jūra; zivis)

10. tabula. PFAS noteikšanas, sliekšņa vērtības (SV) pārsnieguma un LOD atšķirības jūras zivju paraugos atkarībā no analizētajiem audiem. Tabulā ir atspoguļoti dati par visām PFAS kopā un individuālo PFAS TOP 10 (saskaņā ar iepriekšējo apakšodaļu).

Savienojums	AKNAS			MUSKUĻAUDI			A>M	A>M
	Izmēritie paraugi	Paraugi >LOQ %	Paraugi >SV %	Izmēritie paraugi	Paraugi >LOQ %	Paraugi >SV %	Izmaiņas >LOQ %	Izmaiņas >SV %
Visas PFAS	8050	63,40	33,93	4 945	45,76	39,51	17,64	-5,59
PFOS	850	97,65	85,65	1 041	95,00	94,62	2,64	-8,97
PFNA	538	89,41	86,99	235	74,04	74,04	15,36	12,95
PFUnDA	537	93,67	86,03	232	65,09	65,09	28,58	20,95
PFDA	539	93,88	86,27	245	65,71	65,31	28,16	20,96
PFTTrDA	371	85,98	22,37	163	63,80	53,99	22,18	-31,62
PFDoDA	396	85,35	21,46	243	47,74	47,33	37,62	-25,86
PFDS	678	20,65	6,64	239	18,83	17,99	1,82	-11,35
FOSA	854	89,93	34,19	81	46,91	35,80	43,02	-1,61
PFOA	542	63,28	7,56	439	35,76	18,00	27,52	-10,43
PFHxS	566	47,70	0,53	214	31,78	9,81	15,93	9,28

Dažādu PFAS savienojumu noteikšanas biežuma dažādos analizētajos audos salīdzinājums ir sniegts 10. tabulā. Vidēji absolūtais kvantitatīvi noteiktu paraugu īpatsvars aknu audu paraugos ir aptuveni 18% lielāks (kas nozīmē, ka par aptuveni 30% samazinās iespēja, ka PFAS tiks konstatētas muskuļaudos). Tā ir diezgan liela atšķirība, kas liecina, ka vidēji PFAS joprojām biežāk tiek konstatētas aknu audos. Aplūkojot individuālas PFAS, PFOS kā visietekmīgākās PFAS noteikšanas atšķirība abos audos ir aptuveni vienāda. Citu PFAS savienojumu noteikšanas atšķirības svārstās no 2% līdz 43%. Tomēr būtu vēlams neveikt pārāk tiešus salīdzinājumus, pamatojoties uz šiem datiem, jo tabula nav balstīta uz vienlaicīgiem abu veidu audu mērījumiem vienām un tām pašām zivīm.

Tabulā arī parādīts, cik bieži izmērītās PFAS katrā audu veidā pārsniegušas ierosinātās jaunās sliekšņa vērtības. Tas varētu sniegt kādas vispārējas norādes par dažādām PFAS piemērojamiem atšķirīgajiem pārrēķina koeficientiem, jo pašlaik visām vielām un zivīm izmanto tikai vispārēju aknu un muskuļaudu pārrēķina koeficientu 17,9 (sākotnēji paredzēts PFOS; [6]). Izvērtējot visas PFAS, pašlaik muskuļaudu paraugos aptuveni par 6% biežāk tiek konstatēta koncentrācija, kas pārsniedz jauno sliekšņa vērtību, kas varētu nozīmēt, ka, piemērojot vispārējo koeficientu 17,9, pašlaik nedaudz par zemu tiek novērtētas PFAS koncentrācijas aknās. Individuālas atšķirības starp konkrētiem savienojumiem ir daudz lielākas, kas ir vēl viens pierādījums tam, ka katram PFAS savienojumam būtu nepieciešams piemērot atšķirīgu pārrēķina koeficientu.

Papildu informācija par visiem paziņotajiem PFAS savienojumiem ir atrodamā dokumenta II pielikumā, bet padziļinātai izpētei dati ir sniegti divās tabulās – vienā dati par visiem zivju paraugiem kopā (36. tabula) un otrā – tikai par jūras zivju paraugiem (37. tabula).

Kopsavilkums:

- Jaunais ES VKS priekšlikums attiecas uz zivs muskuļaudiem, jo ir noteikta tieša ietekme uz cilvēku veselību, tāpēc, lai varētu salīdzināt ar sliekšņa vērtību, visas koncentrācijas aknās ir jāpārrēķina muskuļaudu ekvivalentos.
- Jaunajā ES VKS priekšlikumā ir palielināts to PFAS skaits, kurām nepieciešami pārrēķina koeficienti, kas vēl vairāk sarežģī situāciju, jo katrai no zivju sugām, kas iekļautas Baltijas jūras apgabala monitoringā, nepieciešams savs pārrēķina koeficientu kopums attiecībā uz katru savienojumu.
- Iespējas noteikt PFAS muskuļaudos joprojām ir mazākas nekā aknās, taču, paaugstinoties analītiskajai jutībai, šī atšķirība ir samazinājusies.
- Lai gan PFAS noteikšana muskuļaudos varētu būt retāka, salīdzinot ar audu konversijas sarežģījumiem, tiek ieteikts koncentrēties uz muskuļaudiem kā primārajiem audiem, tai pat laikā būtu jāturpina darbs pie pārrēķina koeficientu izstrādes, lai iepriekš iegūtos monitoringa datus par aknām varētu izmantot tendenču noteikšanai.

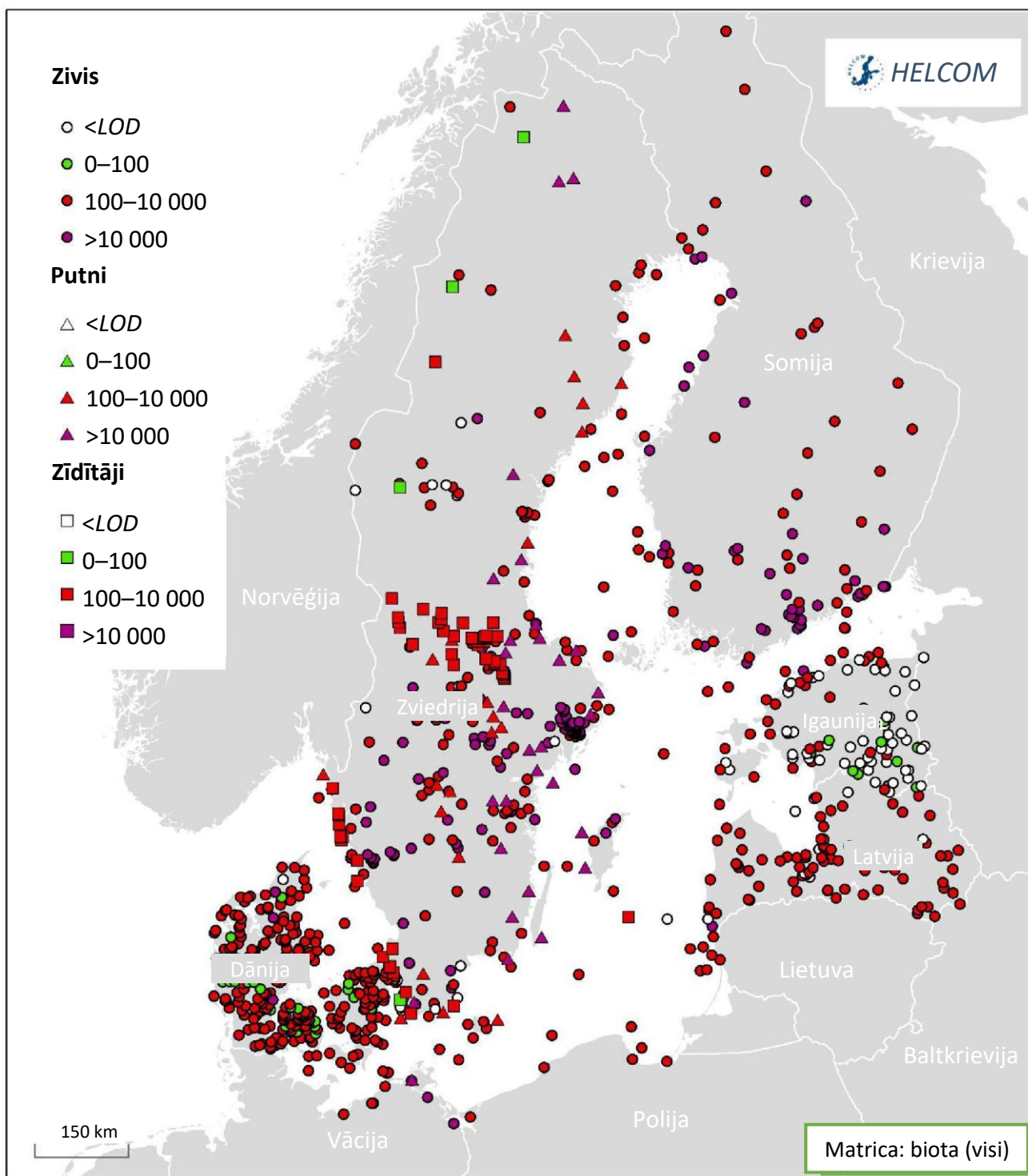
5.3.3. PFAS teritoriālais sadalījums, vērtējot pēc biotas paraugiem

Biotas paraugu teritoriālais sadalījums ir parādīts 15. attēlā. Salīdzinot ar ūdens paraugu sadalījumu (7. attēls), biotas dati ietver diezgan daudz datu par paraugiem, kas savākti arī no Baltijas jūras atklātajām teritorijām. Salīdzinot abas matricas, redzams ir arī tas, cik bieži biotas paraugi pārsniedz jauno ES ierosināto sliekšņa vērtību, kas padziļināti aplūkots iepriekšējās apakšnodaļās.

Paraugi, kas nepārsniedz <LOD biotas matricā ir daudz retāk sastopami, savukārt dažas agrākās mērījumu kampaņas, galvenokārt Igaunijā un Latvijā, joprojām saskaras ar analītiska rakstura problēmu, jo izmantotās LOD vērtības ir augstākas par jauno ierosināto sliekšņa vērtību. Tāpēc daļa vietējo datu, galvenokārt par saldūdens biotu, šīm teritorijām nav pārlicinoši.

Kopumā paraugu sadalījums ir diezgan pietiekams, bet kartē redzams, ka ļoti augsti sliekšņa vērtību pārsniegumi biežāk ir konstatēti Zviedrijā un Somijā. Lai gan kartē nav norādīts konkrēts katrā paraugā noteikto PFAS savienojumu skaits, Zviedrijas paraugos kopumā bija lielāks izmērīto PFAS savienojumu skaits. Ir paredzams, ka, summējot vairāk vielu, palielinās arī gala rezultāts, tādējādi novērtējums vēl vairāk pārsniedz sliekšņa vērtību. Vidēji katrā paraugā noteiktas aptuveni 10 no 24 PFAS. Ņemot par pamatu galvenos PFAS piesārņojuma izraisītājus biotā, turpmāk monitoringā, iespējams, būtu jākoncentrējas uz 6–7 galvenajām “mantotajām” PFAS, kā arī dažām jaunākām vielām, kas tiks identificētas skrīninga kampaņās, lai, novērtējot piesārņojumu, ārpus redzesloka nepaliktu rūpnieciskie aizstājēji.

Salīdzinot dažādas sugu grupas, kopumā visos paraugos no putniem (putnu olām) bija pārsniegta jaunā ierosinātā sliekšņa vērtība, neskatoties uz to, ka visiem paraugiem tika piemērots trofiskais koeficients 10. Tas varētu liecināt vai nu par to, ka vajadzētu piemērot papildu faktorus, lai salīdzinātu putnus līdzīgā sistēmā kā zivis, vai arī par to, ka putnu olās PFAS uzkrājas vairāk nekā citās sugu grupās. Zīdītāju grupā pārsvarā bija pārstāvētas trīs dažādas sugas (*Tarandus tarandus*, *Lutra lutra* un *Phocoena phocoena*), kuru rezultāti salīdzinājumā ar rezultātiem no putnu paraugiem bija daudzveidīgāki. Visi ziemeļbriežu paraugu un viena jūras cūkdelfīna parauga rezultāti bija zem sliekšņa vērtības (pēc vairākkārtējas pārrēķina koeficientu piemērošanas), bet pārējie paraugi vidēji aptuveni 10 reizes pārsniedza sliekšņa vērtību.



15. attēls. Visu izmērīto PFAS summēto rezultātu ģeogrāfiskā izplatība biotas matricā. Parādīts tikai pēdējais paraugs no katras vietas. Atbilstoši jaunajai ierosinātajai sliekšņa vērtībai 0,077 ng/l mm PFOA ekvivalentam – sarkanā krāsā ir paraugi, kas pārsniedz sliekšņa vērtību, un violetā krāsā ir paraugi, kas pārsniedz sliekšņa vērtību vairāk nekā 100 reizes. Paraugi, kas atzīmēti ar $< LOD$, ne vienmēr ir zem sliekšņa vērtības, jo vecāku datu gadījumā jāņem vērā LOD jutīguma problēmas.

Svarīgi atzīmēt, ka ES ierosinātais jaunais biotas vides kvalitātes standarts (0,077 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mitrā masā) ir daudz stingrāks nekā iepriekšējais (9,1 $\mu\text{g}/\text{kg}$ mitrā masā), ko izmantoja HOLAS-3, un tagad tas attiecas uz 24 savienojumu summu, nevis tikai uz PFOS.

Tas nozīmē, ka visas Baltijas jūras novērtējuma vienības ievērojami pārsniegtu jauno sliekšņa vērtību, un tas liecinātu par sliktu vides stāvokli. Kopumā tas krasi maina skatījumu uz *HELCOM* līdz šim sniegto *PFAS* novērtējumu un norāda uz nepieciešamību rīkoties, lai nodrošinātu, ka Baltijas jūras ekosistēma, kā arī 85 miljoni cilvēku, kas dzīvo tās sateces baseinā, tiktu pienācīgi aizsargāti.

5.3.4. Tendences biotas paraugos monitoringa stacijās

Tāpat kā ūdens matricas gadījumā, arī biotas paraugi tika sagrupēti neoficiālajās “monitoringa stacijās”, pamatojoties uz paraugu ņemšanas vietām, un plašāk šī metode ir aprakstīta 4.2. un 5.2.3. apakšnodaļā. Šajā analīzē tika iekļauti visi dažāda veida biotas paraugi, bet katrā monitoringa stacijā monitorēta tikai viena suga – zivis, putnu olas, zīdītāji vai kāda cita. Tas tika darīts, lai nodrošinātu, ka šī paraugu novērtējuma ietvaros trofisko pārrēķina koeficientu izmantošana neietekmētu vispārējās tendences.

Matrica: biota (visi)

11. tabula. Vispārējais stāvoklis un tendences neoficiālajās ūdens “monitoringa stacijās”

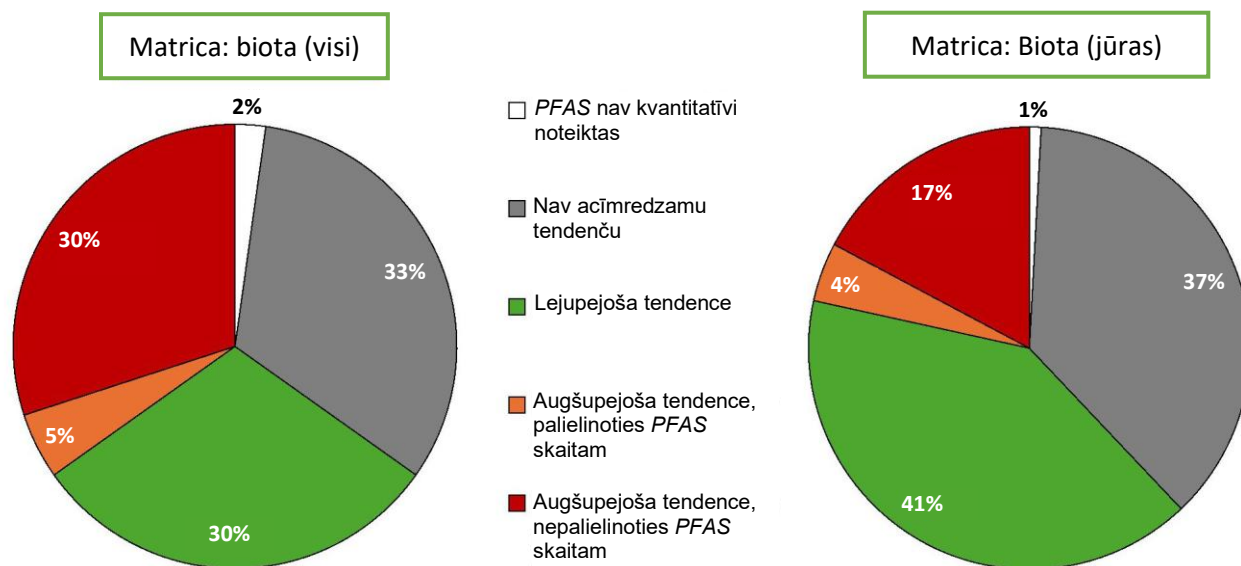
Ticamība	Tendence	Kopā	Ūdenstece Ezers		Jūra
	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> nav kvantitatīvi noteiktas	6	4	1	1
	Stacijas bez nosakāmām tendencēm	88	4	38	43
AUGSTA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas SAMAZINĀS	61.	17	11	33.
AUGSTA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas un izmērīto <i>PFAS</i> skaits PALIELINĀS	8	1	4	3
AUGSTA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto <i>PFAS</i> skaits nepalielinās	68	26	28	14
VIDĒJA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas SAMAZINĀS	10	0	1	9
VIDĒJA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas un izmērīto <i>PFAS</i> skaits PALIELINĀS	2	0	2	0
VIDĒJA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto <i>PFAS</i> skaits nepalielinās	6	1	2	3
ZEMA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas SAMAZINĀS	11	0	6	5
ZEMA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas un izmērīto <i>PFAS</i> skaits PALIELINĀS	3	0	1	2
ZEMA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto <i>PFAS</i> skaits nepalielinās	7	0	4	3
	Kopējais staciju skaits	270	53	98	116

Tendences biotas matricā ir parādītas 11. tabulā ar visiem attiecīgajiem ticamības novērtējumiem un 16. attēlā vienkāršotā veidā bez ticamības novērtējumiem. Ūdens matricā visvairāk bija pārstāvētas monitoringa stacijas ūdenstecēs un upēs, bet biotas matricā gandrīz puse no 270 monitoringa stacijām pārstāvēja jūras vidi (116).

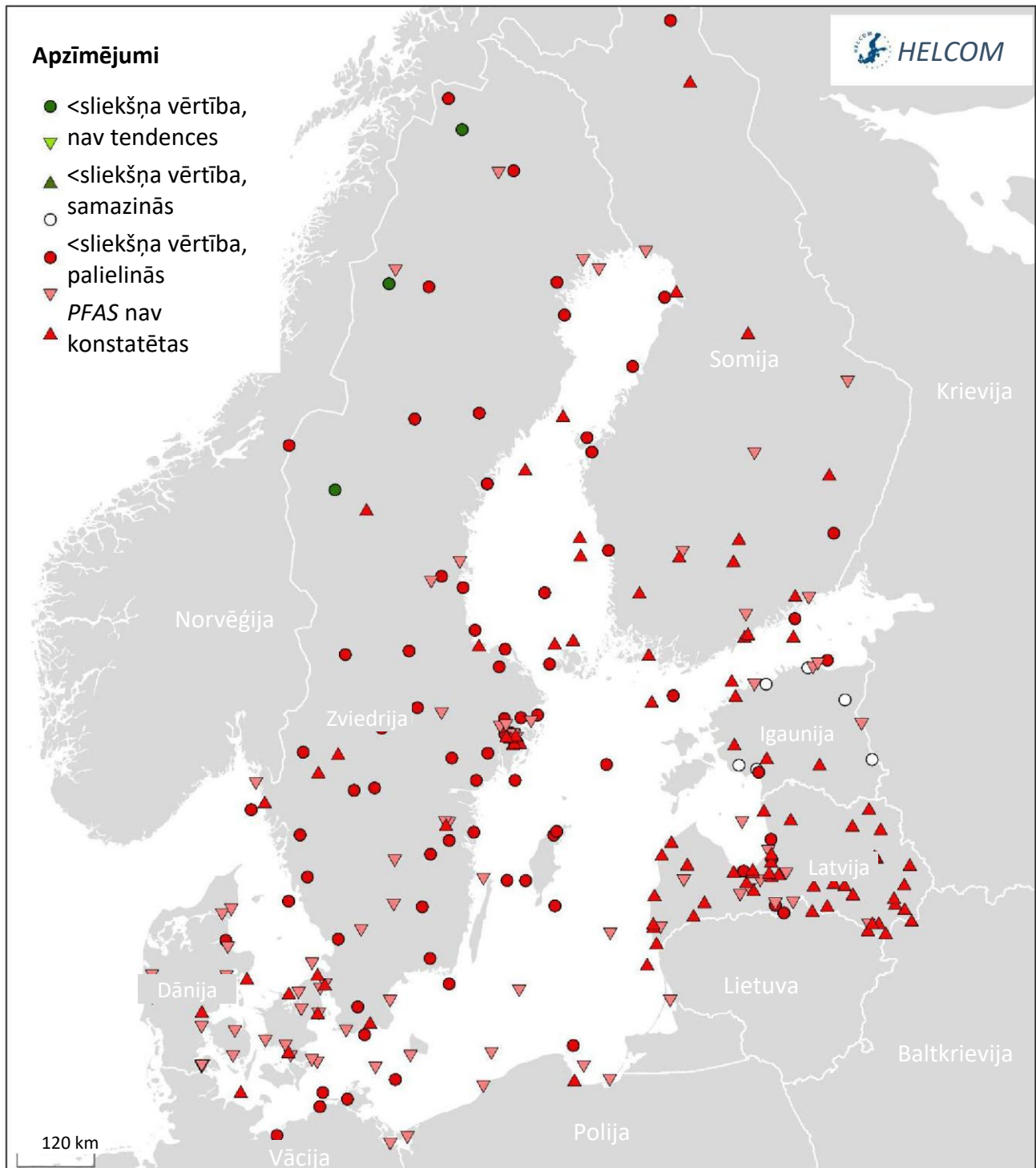
Aptuveni vienā trešdaļā staciju nebija vērojamas nekādas tendences, otrā trešdaļā staciju koncentrācijas palielinājās, bet pēdējā trešdaļā – samazinājās. Jūras vidē 41% no visām stacijām bija vērojamas lejupejošas tendences, un tikai 21% staciju – koncentrāciju palielināšanās, un tā varētu būt pozitīva zīme. Līdzīga vispārēja lejupejoša tendence jau bija redzama 12. attēlā par visiem izmērītajiem biotas paraugiem, bet, vērtējot zivju paraugus atsevišķi, šāda tendence nebija vērojama.

Tomēr, aplūkojot staciju, kurās vērojama lejupejoša tendence (17. attēls), atrašanās vietas, šķiet, ka visbiežāk tās atrodas Baltijas jūras dienvidu daļā, bet stacijas, kurās vērojama augšupejoša tendence, atrodas Baltijas jūras ziemeļu daļā. Koncentrāciju samazināšanās vērojama arī Somijas un Igaunijas piekrastes stacijās, bet atklātā jūrā tendences ir nemainīgas vai augšupejošas. Kā kartē skaidri parādīts ar sarkano krāsu, gandrīz visās biotas monitoringa stacijās ir konstatēti sliekšņa vērtību pārsniegumi, bet trīs zaļie punkti Zviedrijā ir ziemeļbriežu monitoringa stacijas. Arī šajos aknu paraugos tika konstatēta augsta PFAS koncentrācija, taču, piemērojot vairākus dažādus pārrēķina koeficientus (trofisko pārrēķina koeficientu 100 un aknu un muskuļaudu pārrēķina koeficientu 17,9, kas paredzēts PFOS noteikšanai zivīs), rezultāti bija zem sliekšņa vērtības. Papildus šīm trim ziemeļbriežu stacijām tika iekļautas arī trīs jūras cūkdelfīnu stacijas, taču, neraugoties uz piemērotajiem pārrēķina koeficientiem, tās joprojām palika sarkanas, turklāt divās no tām koncentrācijas palielinājās, bet vienā samazinājās.

Vispārējā tendenču ticamība bija daudz augstāka nekā ūdens paraugiem. Tāpat kā ūdens paraugos, vairumā gadījumu augšupejošas tendences nebija saistītas ar PFAS savienojumu skaita palielināšanos.



16. attēls. Kopējās tendences laikā biotas paraugos no neoficiālajām monitoringa stacijām ezeros, ūdenstecēs un jūras vidē (kreisajā pusē) un tikai jūras vidē (labajā pusē)



17. attēls. Tendenču virziens ūdens matricā monitoringa stacijās, no kurām datubāzē ir dati par vismaz diviem gadiem. Sarkanā un zaļā krāsa norāda, vai kādā no stacijā ņemtajiem paraugiem ir pārsniegta jaunā ES ierosinātā VKSD sliekšņa vērtība $0.077 \mu\text{g}/\text{kg}$ mitrā masā PFAS summai (iekļaujot visu izmērīto PFAS summu).

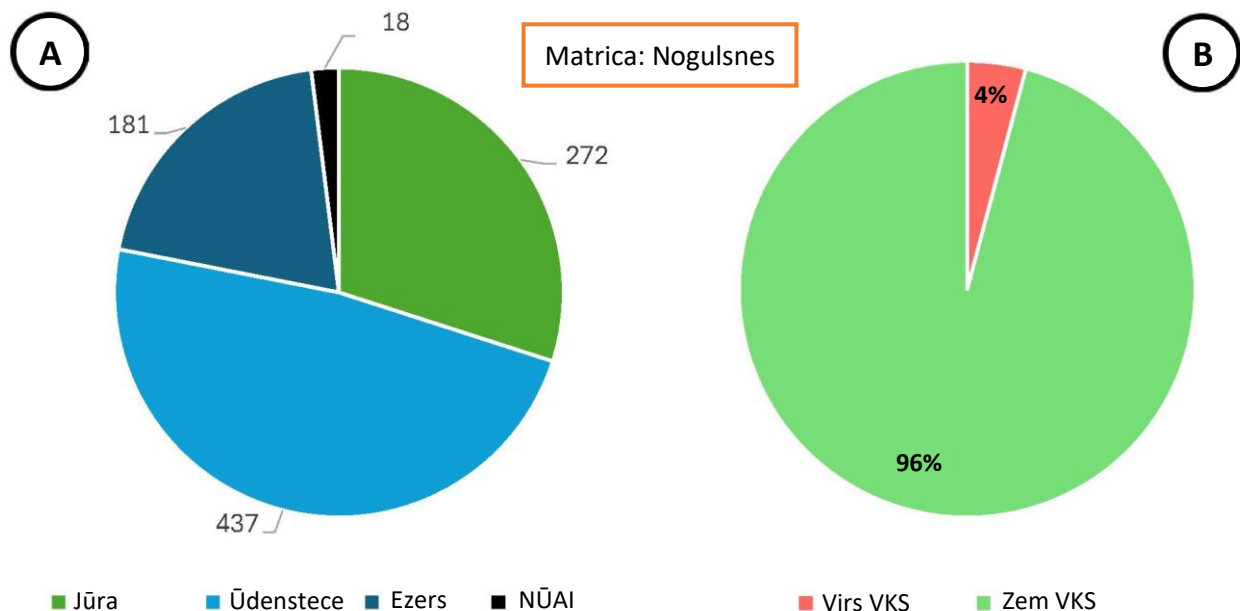
5.4. Nogulšņu matrica

Salīdzinot ar ūdens un biotas matricām, kad runa ir par PFAS, nogulšņu matrica bieži nemaz netiek ņemta vērā – nogulsnēm nav pat vispārpieņemtu sliekšņa vērtību. Pat jaunajā ES vides kvalitātes standartu atjauninājumā nav nekādu ierosinājumu attiecībā uz nogulsnēm, kas ļoti sarežģī nogulšņu matricas novērtēšanu.

Tomēr PFAS vērtības nogulsnēs ir apspriestas, un viena no pēdējām diskusijām bijusi saistībā ar Veselības, vides un jauno risku zinātniskās komitejas (SCHEER) 2022. gada 18. augusta zinātnisko atzinumu, kurā apstiprināta ierosinātā sliekšņa vērtība PFOS – 13,5 µg/kg sausnā nogulsnēs ar 5% organiskā oglekļa (OC). Atzinumā arī minēts, ka attiecībā uz citām PFAS ir nepieciešams noteikt papildu sliekšņa vērtības, un, lai pārbaudītu šos secinājumus, ir jāturpina nogulšņu zinātniskā izpēte.

Līdz brīdim, kad tiks ierosināta vai ar tiesību normām noteikta zinātniski un politiski pamatotāka sliekšņa vērtība nogulsnēm, par pamatu nogulšņu matricas novērtēšanai tiks ierosināts izmantot PFOS sliekšņa vērtību 13,5 µg/kg sausnā ar 5% OC. Lai gan šīs matricas toksicitātes mehānismi ir pilnīgi atšķirīgi salīdzinājumā ar ūdeni un biotu, šeit sniegtajā paraugu novērtējumā RIK sistēma piemērota arī nogulšņu matricai, galvenokārt tāpēc, lai novērtējumu varētu salīdzināt ar citām matricām. Tā kā RIK sistēma ir balstīta uz PFOA ekvivalentiem un PFOS piemērojamā RIK vērtība ir 2, nogulšņu novērtējumā PFAS summai PFOA ekvivalentos tiks izmantota pagaidu sliekšņa vērtība 27 µg/kg sausnā. Diemžēl lielākā daļa monitoringa datu, kas savākti par nogulšņu matricu, neietvēra nekādus papildu parametrus par organiskā oglekļa saturu, kas vēl vairāk samazina šā novērtējuma ticamību.

Novērtējumam izmantotajā datubāzē bija iekļauti pavisam 11 473 datu punkti, kas sadalīti 908 unikālos nogulšņu paraugos. Līdzīgi kā citās matricās, lielākā daļa paraugu bija no saldūdens avotiem (18. attēls), un aptuveni 30% paraugu bija no jūras vides. 18 paraugi no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām saņemti no 2012. gadā Igaunijā veiktā pētījuma par notekūdeņu dūņām, kas šajā apakšnodaļā nav iekļauti turpmākajā novērtējumā.



18. attēls. Vides monitoringa paraugu sadalījums nogulšņu matricā (A) un visu paziņoto nogulšņu paraugu sliekšņa vērtības pārsnieguma biežums (B). Visas katrā paraugā izmērītās PFAS tika summētas, piemērojot RIK.

Piemērojot *SCHEER* apstiprināto sliekšņa vērtību, līdzīgi kā RIK balstīto sistēmu *PFAS* summai, tikai aptuveni 4% no visiem nogulšņu paraugiem bija pārsniegta sliekšņa vērtība. Interesanti, ka lielākā daļa sliekšņa vērtības pārsniegumu nogulsnēs tika izmērīti jūras nogulsnēs (12. tabula), un potenciālā sliekšņa vērtība bija pārsniegta aptuveni 10% paraugu. Ūdensteču un ezeru nogulsnēs sliekšņa vērtība tika pārsniegta ļoti reti – aptuveni 1% paraugu.

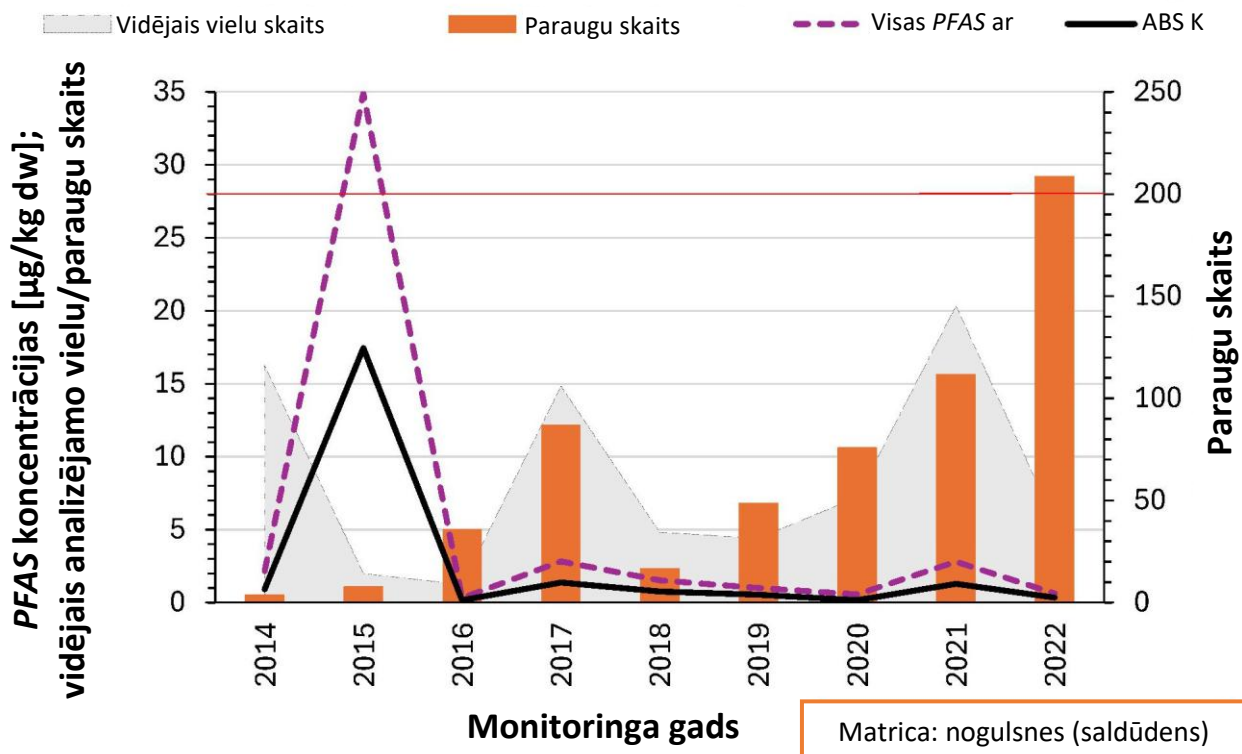
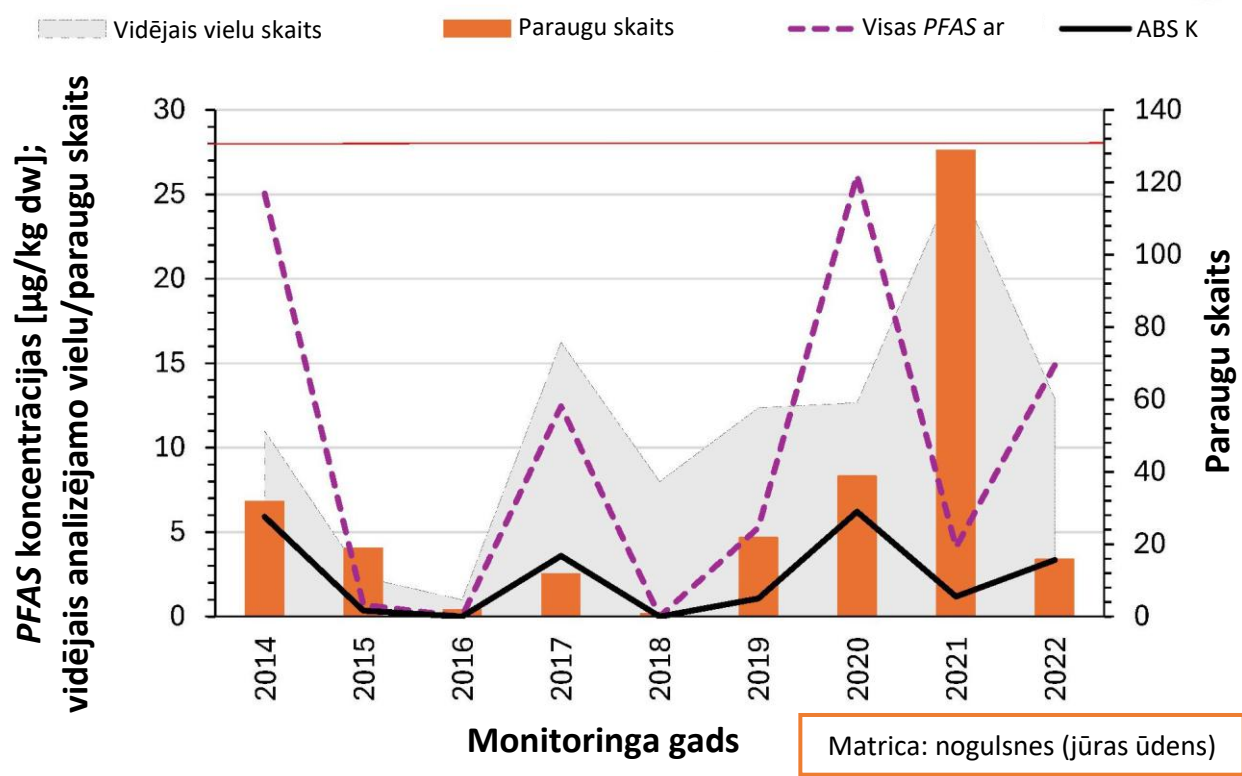
12. tabula. 24 *PFAS* summas / visu *PFAS* summas (*PFOA* ekvivalentos, kas atšķiras tikai jūras vides paraugos) sliekšņa vērtības pārsniegums biotas paraugos, sadalījumā pa paraugu ņemšanas vidēm. *SCHEER* apstiprinātā sliekšņa vērtība *PFOS* tika piemērota kopā ar citu matricu RIK sistēmu.

	Jūra	Upes/ūdenstece	Ezeri	Kopā
<i>Paraugu skaits</i>	272	437	181	890
<i>Skaits virs sliekšņa vērtības</i>	29	5	2/3	36/37
<i>% virs sliekšņa vērtības</i>	10,7%	1,1%	1,1/1,7%	4,0/4,2%

Regulārs nogulšņu monitorings *PFAS* noteikšanai lielākoties tika uzsākts 2014. gadā, bet 2007. un 2008. gadā ņemti daži izlases paraugi, kuros visas konstatētās koncentrācijas bija zem *LOD*. Ir divi vēl agrāk ņemti paraugi – viens 2009. gadā un otrs 2011. gadā, – bet novērtējumā galvenā uzmanība pievērsta periodam no 2014. līdz 2022. gadam.

19. attēlā norādītas gada vidējās koncentrācijas un paraugu daudzumi saldūdens (A) un jūras ūdens paraugiem (B). Pretēji līdzīgiem skaitļiem dokumenta sadaļās par ūdeni un biotu vidējās koncentrācijas, kas parādītas attēlos, nepārsniedz ierosināto sliekšņa vērtību. Daļēji tas varētu būt saistīts ar to, ka *PFAS* piesārņojumam vēl nav spēcīgas klātbūtnes nogulsnēs, vai arī ar to, ka izmantotā sliekšņa vērtība vēl nav pilnībā zinātniski pamatota. Izvēlēta sliekšņa vērtība nogulšņu novērtējumam parādīta attēlos kā sarkana līnija, bet, izmantojot RIK, tikai saldūdens paraugi no 2015. gada to nedaudz pārsniedz. Attiecībā uz absolūtajām koncentrācijām nevienā gadā vidējā gada koncentrācija nepārsniedza sliekšņa vērtību. Kā parādīts 12. tabulā, no visas datu kopas tikai 37 nogulšņu paraugi pārsniedza ierosināto sliekšņa vērtību.

No skaitļiem arī skaidri redzams, ka paziņotajos datos par dažādiem gadiem ir lielas atšķirības, tostarp ļoti lielas atšķirības attiecībā uz to, cik daudz dažādu vielu ir izmērītas. Tāpēc nogulšņu *PFAS* rezultātos nevar konstatēt laika tendences. Vienīgā redzamā nozīmīgākā vizuālā tendence, salīdzinot saldūdens un jūras ūdens paraugus, – lai gan attiecībā uz saldūdens paraugiem ir vairāk mērījumu, izmērītā koncentrācija ir bijusi nemainīgi zema (izņemot maksimumu 2015. gadā, ko galvenokārt izraisīja viens Zviedrijas ezera nogulšņu paraugs). Jūras ūdens paraugos konstatētā koncentrācija nogulsnēs ir daudz atšķirīgāka, un paredzams, ka nākotnē tā palielināsies, jo Baltijas jūrā *PFAS* biotā nogulsņējas. Līdzīgi koncentrācijas kāpumi ir vērojami par vairākiem gadiem, bet visi šie paraugi ir ņemti atklātā jūrā, bieži vien no vides, kas nav pilsētvide. Lielākā daļa šo paraugu ar augstu koncentrāciju ir ņemti no Botnijas līča apgabala, kas sīkāk aplūkots 5.4.2. apakšnodaļā.

A**B**

19. attēls. Laika tendences dažādiem PFAS summārajiem parametriem A – saldūdens (ezeros un upēs) un B – jūras ūdens paraugos. Divas dažādas summāro parametru koncentrācijas ir attēlotas ar dažādām līnijām. Pelēkais apgabals fonā norāda katru gadu paraugos iekļauto dažādo PFAS vidējo skaitu, savukārt oranžās kolonnas norāda attiecīgajā gadā iekļauto paraugu kopējo skaitu (atbilst sekundārajai Y asij). Potenciālā sliekšņa vērtība 27 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$ abos attēlos ir norādīta ar sarkanu līniju.

5.4.1. Galvenās PFAS nogulšņu matricā

Lai novērtētu, kuriem PFAS savienojumiem atsevišķi ir vislielākā ietekme nogulšņu matricā, 13. un 14. tabulā ir norādītas TOP 10 PFAS, pamatojoties uz divām dažādām statistikas pieejām. Tabulas ar visu paziņoto PFAS novērtējumu (sadalījumu pa vietām) pilnā apjomā sk. dokumenta II pielikumā.

Matrica: Nogulsnes

13. tabula. TOP 10 PFAS no visiem nogulšņu paraugiem, pamatojoties uz kopējo "sliekšņa vērtības pārsniegumu", kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK metodi. Šī metode īpaši izceļ visbiežāk mērītos PFAS savienojumus.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg PFOA)	Kopējais sliekšņa vērtības pārsniegums (% no SV)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFNA	621	133	12,74	6273,33	38,81	38,81
PFOS	861	424	3,80	5972,67	36,95	75,76
PFDA	620	160	2,61	1549,62	9,59	85,34
PFUnDA	511	214	1,61	1278,81	7,91	93,25
PFOA	738	154	0,76	431,01	2,67	95,92
N-EtFOSAA	137	10	4,30	159,31	0,99	96,91
PFDoDA	440	88	0,30	96,73	0,60	97,50
PFTTrDA	256	125	0,20	90,57	0,56	98,06
N-EtFOSE	194	15	1,53	85,25	0,53	98,59
PFHpA	447	53	0,25	48,49	0,30	98,89

Matrica: Nogulsnes

14. tabula. TOP 10 PFAS, kas izmērītas nogulšņu paraugos, pamatojoties uz sliekšņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, izmantojot RIK pieeju. Šī metode neņem vērā to, cik bieži savienojums ir mērīts un kāda ir tā kopējā ietekme uz vidi.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Pārsniegta sliekšņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (µg/kg PFOA)	Vidējais sliekšņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFNA	621	25	4,03	12,74	47,17	1
N-EtFOSA	191	0	0	5,50	20,37	2
PFOS	861	6	0,70	3,80	14,09	3
N-EtFOSAA	137	0	0	4,30	15,93	3
N-MeFOSAA	137	0	0	3,17	11,76	5
PFDA	620	0	0	2,61	9,69	6
N-MeFOSE	191	0	0	2,22	8,22	7
10:2 FTS	137	0	0	2,10	7,78	8
PFUnDA	511	0	0	1,61	5,98	9
N-EtFOSE	194	0	0	1,53	5,68	10

Tāpat kā iepriekšējās apakšnodalās, abās šajās pieejās par pamatu tiek izmantota sliekšņa vērtība (šajā gadījumā tiek izmantota sliekšņa vērtība 27 µg/kg dw PFOA ekvivalenta), taču ir svarīgi atzīmēt, ka vielu

secība pirmajā pieejā nav atkarīga no izmantotās sliekšņa vērtības, bet secība otrajā pieejā daļēji mainītos (atšķirīgā pārsnieguma biežuma dēļ), ja tiktu piemērota cita sliekšņa vērtība. Tomēr abas pieejas balstās uz RIK sistēmu, kas nākotnē varētu nebūt izmantojama nogulšņu matricas gadījumā.

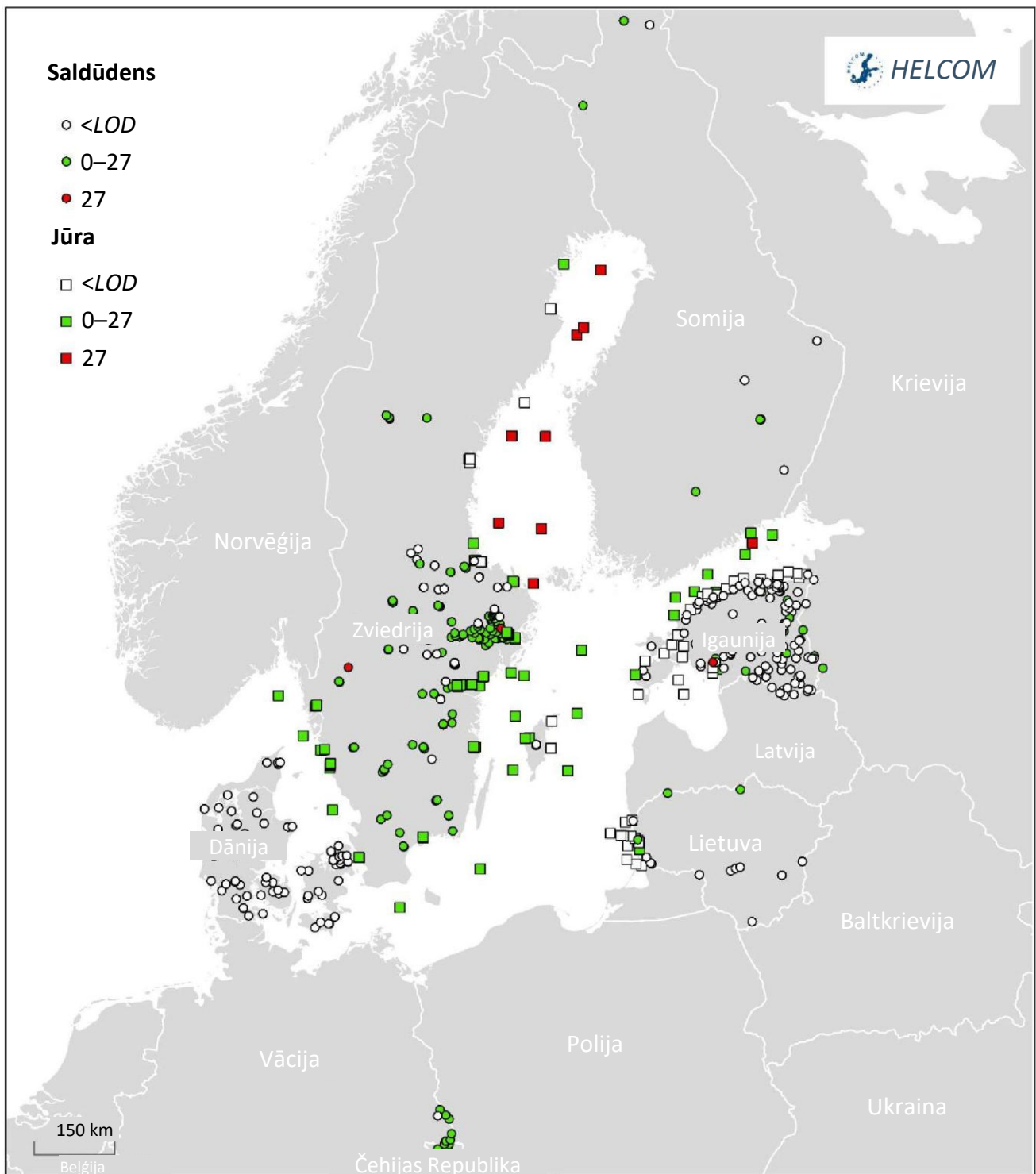
Ņemot vērā abas TOP 10 PFAS, PFNA nepārprotami ir lielākais pašreizējais PFAS piesārņojuma veicinātājs nogulšņu matricā, bet tās RIK ir 10, kas ievērojami uzlabo rezultātus. Kopumā abos sarakstos ir iekļautas sešas vielas (PFNA, PFOS, PFDA, PFUnDA, N-EtFOSAA, N-EtFOSE), kas skaidri parāda, ka nogulsnēs esošajās PFAS pašlaik dominē garās ķēdes PFAS. Aplūkojot atšķirības starp abām pieejām, var ierosināt, ka attiecībā uz PFOA, PFDoDA, PFTrDA un PFHpA pašlaik ir mērījumu biežuma novirze, kas palielina to kumulatīvo ietekmi, savukārt N-EtFOSA, N-MeFOSAA, N-MeFOSE un 10:2 FTS koncentrācija nogulšņu paraugos ir vidēji augstāka, bet to mērījumi vidēji tiek veikti trīs reizes retāk. Kopumā bažas rada tas, ka daudzi potenciāli nozīmīgi PFAS savienojumi nogulsnēs nav iekļauti ES PFAS 24 savienojumu summā, kas, lai gan ierosināta ūdens un biotas matricām, visticamāk, kļūs par kopēju "standartu" vairumam PFAS analīžu turpmākajos gados.

Aplūkojot jūras ūdens nogulšņu paraugus atsevišķi, lielākā daļa no galvenajām vielām saglabājas nemainīgas un līdzīgās pozīcijās, savukārt dažādas FOSE/FOSA/FOSAA vielas atrodas vidēji zemāk nekā visos nogulšņu paraugos kopā. Diemžēl datu apjoms nav pietiekams, lai varētu noteikt būtiskas atšķirības starp dažādu PFAS nogulsnešanos ezeros/upēs un jūras vidē, bet šī apakšgrupa atšķiras visvairāk starp abām datu kopām. Pilnīgas tabulas, kurās norādīta tikai jūras ūdens nogulšņu paraugu klasifikācija, ir atrodamas dokumenta II pielikumā (39. un 41. tabula).

5.4.2. PFAS telpiskais sadalījums nogulšņu paraugos

Nogulšņu paraugu telpiskais sadalījums ir parādīts 20. attēlā. Salīdzinot ar ūdeni un biotu, nogulšņu paraugi pašlaik neuzrāda lielu PFAS piesārņojuma izplatību, un lielākajā daļā saldūdens paraugu PFAS nav konstatētas. Lai gan <LOD punkti biotai un ūdenim bieži vien ir saistīti ar nenoteiktību, jo vēsturiskajiem mērījumiem nav pietiekamas jutības salīdzinājumā ar jaunajām sliekšņa vērtībām, pašlaik nešķiet, ka tā būtu problēma attiecībā uz nogulšņu paraugiem. Protams, daļēji tas ir saistīts ar to, ka nogulsnēs pašlaik nav stingri noteiktas sliekšņa vērtības. Tomēr, salīdzinot ar PFOS sliekšņa vērtību 13,5 µg/kg dw (un uz tā pamata noteikto PFOA sliekšņa vērtību 27 µg/kg dw), tikai nedaudzos paraugos LOD bija augstāka. Tāpēc lielākā daļa <LOD punktu nogulšņu kartē faktiski norāda, ka attiecīgajās nogulsnēs būtu jābūt ļoti zemi vides koncentrācijai, un tās noteikti ir zem apstiprinātās sliekšņa vērtības.

Jūras ūdens nogulšņu paraugi ietver gan piekrastes, gan atklātās jūras zonas, kas ir labāk nekā paraugu sadalījums ūdens matricā. Vislielāko interesi izraisa nogulšņu paraugi no atklātas jūras, jo gandrīz visi no Botnijas līča ņemtie paraugi no atklātas jūras pārsniedz sliekšņa vērtību. Šī ir īpaši svarīga tendence, jo paraugi ir ņemti vairākos dažādos gados gan Somijā, gan Zviedrijā, kas nozīmē, ka paraugu ņemšanas vai analīzes kļūdu iespējamība ir ļoti maza. Vairāki no šiem paraugiem ir atzīmēti arī kā fona paraugi ārpus pilsētas vides, kas norāda uz iespējamu apakšbaseina piesārņojuma problēmu visā Botnijas līcī. Tā kā gandrīz visos biotas paraugos konstatētas augstas koncentrācijas un ūdens paraugi nav ņemti no atklātās jūras teritorijām, ir grūti pateikt, vai tas nozīmē, ka Botnijas līcī kopumā PFAS problēma ir lielāka nekā lielākajā daļā citu Baltijas jūras apakšbaseinu, vai arī augstākas nogulšņu koncentrācijas norāda uz vēsturiskiem piesārņojuma punktveida avotiem, kas mūsdienās vairs nav sastopami.



20. attēls. Visu izmērīto PFAS summēto rezultātu ģeogrāfiskais sadalījums nogulšņu matricā. Parādīts tikai pēdējais paraugs no katras vietas. Krāsas atbilst iedarbības sliekšņa vērtībai (27 $\mu\text{g}/\text{kg}$), kas apstiprināta PFOS, bet tiek izmantota kopā ar citu matricu RIK sistēmu, lai to piemērotu visu PFAS summai. Paraugos, kas atzīmēti ar $< LOD$, netika izmērīts neviens PFAS savienojums, kas pārsniedz attiecīgās noteikšanas robežas (LOD) vērtības.

5.4.3. Nogulšņu paraugu tendences monitoringa stacijās

Līdzīgi kā iepriekšējā apakšnodaļā attiecībā uz ūdens un biotas paraugiem, arī nogulšņu paraugus sagrupēja neoficiālās “monitoringa stacijās”. Kopumā varēja konstatēt 72 “stacijas”, kurās tika ņemti nogulšņu paraugi, un katrā no tām bija vismaz divi paraugi no dažādiem gadiem, par kuriem datubāzei tika ziņots. Tendences nogulsnēm tika aprēķinātas, pamatojoties uz *PFOA* ekvivalentu koncentrāciju, neizmantojot sliekšņa vērtību, kas ļautu novērtēt iespējamās tendences arī bez noteikta kvalitātes standarta. Tāpēc tendences parāda tikai to, vai koncentrācija stacijā palielinās vai ne.

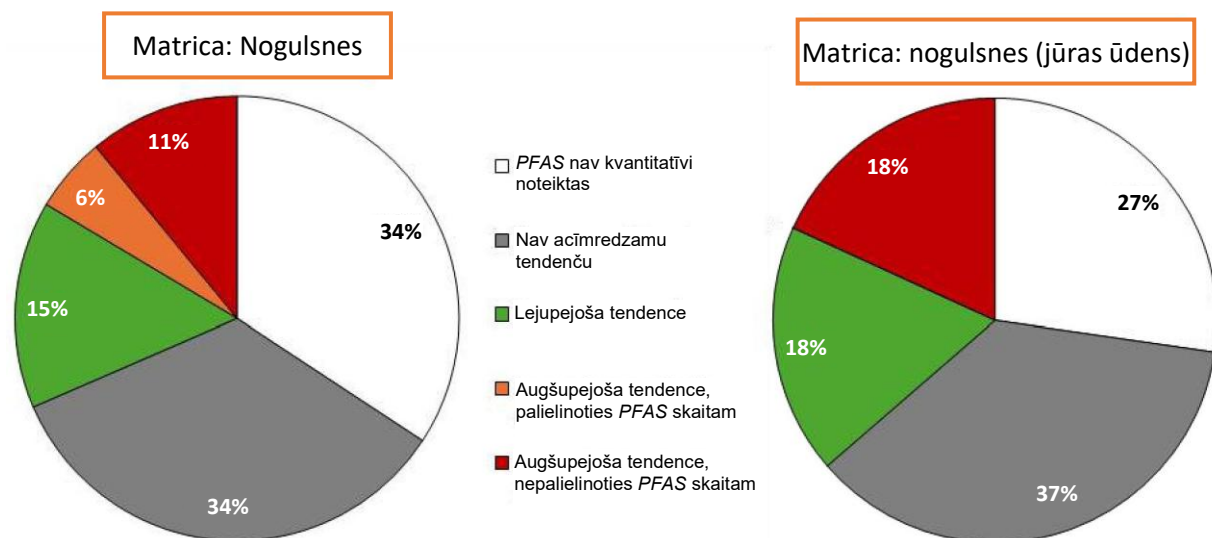
Matrica: Nogulsnes

15. tabula. Kopējais stāvoklis un tendenču virziens neoficiālajās nogulšņu “monitoringa stacijās”

Ticamība	Tendence	Kopā	Ūdenstece	Ezers	Jūra
	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> nav kvantitatīvi noteiktas	25	15	1	9
	Stacijas bez nosakāmām tendencēm	25	10	3	12
AUGSTA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas SAMAZINĀS	9	0	4	5
AUGSTA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas un izmērīto <i>PFAS</i> skaits PALIELINĀS	4	2	2	0
AUGSTA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto <i>PFAS</i> skaits nepalielinās	7	1	0	6
VIDĒJA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas SAMAZINĀS	1	0	0	1
VIDĒJA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas un izmērīto <i>PFAS</i> skaits PALIELINĀS	0	0	0	0
VIDĒJA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto <i>PFAS</i> skaits nepalielinās	0	0	0	0
ZEMA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas SAMAZINĀS	1	1	0	0
ZEMA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas un izmērīto <i>PFAS</i> skaits PALIELINĀS	0	0	0	0
ZEMA	Stacijas, kurās <i>PFAS</i> koncentrācijas PALIELINĀS, bet izmērīto <i>PFAS</i> skaits nepalielinās	1	1	0	0
	Kopējais staciju skaits	72	29	10	33

Tendences dažādu paraugu ņemšanas vietas nogulšņu paraugiem ir parādītas 15. tabulā un kopsavilkums parādīts 21. attēlā. Ļoti lielā daļā (34% no visiem paraugiem) nogulšņu paraugu *PFAS* nav izmērītas, bet vēl trešdaļā paraugu nav novērojamas nekādas acīmredzamas tendences. Pēdējā trešdaļā ir aptuveni vienāds pieauguma un samazinājuma tendenču sadalījums, un lielākā daļa no tiem ir jūras ūdens nogulšņu paraugi.

Kopumā nogulšņu tendenču ticamība ir augsta, bet bieži vien tas ir tāpēc, ka stacijās ir iekļauti tikai divi dažādi paraugi (un lineārā regresija starp divām vērtībām vienmēr ir ar augstu statistisko ticamību). Tā nebija atkārtota problēma attiecībā uz ūdens un biotas paraugiem, jo lielākajā daļā monitoringa staciju bija vairāki dažādi paraugi no dažādiem gadiem.

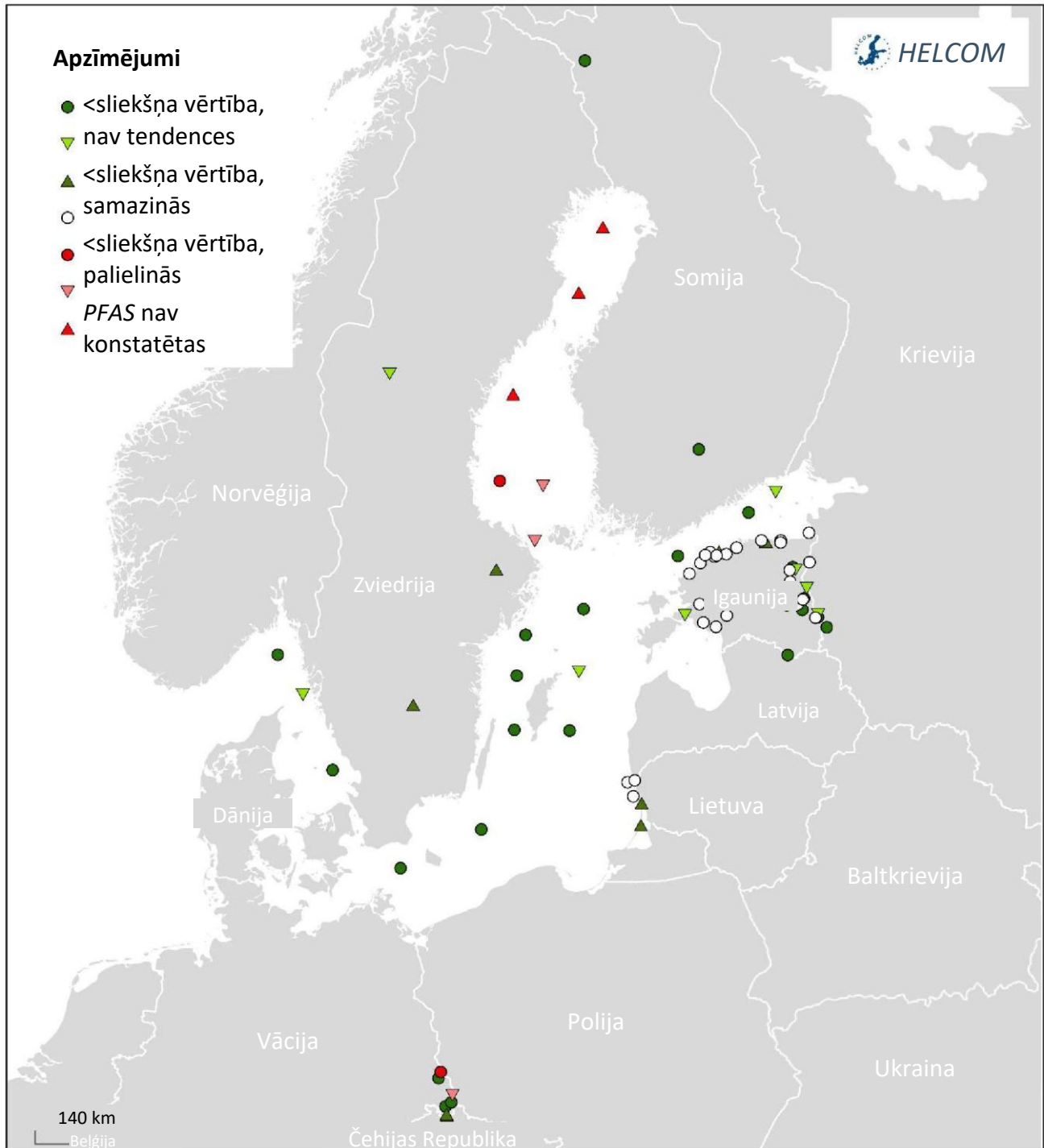


21. attēls. Nogulšņu paraugu kopējās laika tendences, pamatojoties uz neoficiālajām monitoringa stacijām ezeros, strautos un jūras vidē (kreisajā pusē) un tikai jūras vidē (labajā pusē)

Staciju ģeogrāfiskais sadalījums parādīts 22. attēlā. Līdzīgi kā iepriekšējā apakšsadaļā sniegtajā vispārējā paraugu sadalījuma kartē, lielākā daļa staciju, kurās konstatēti pārsniegumi, atrodas Botnijas līcī. No nedaudzajām apakšbaseina stacijām izriet, ka PFAS koncentrācija nogulsnēs joprojām palielinās Botnijas līča ziemeļu daļā, bet dienvidu daļā pie arhipelāga jūras vērojama samazināšanās tendence. Tas varētu liecināt par PFAS piesārņojuma avotu vai ceļu uz apakšbaseina ziemeļu daļu, tomēr nav pietiekami daudz informācijas, lai pamatotu stingrāku apgalvojumu.

Ārpus Botnijas līča pieaugoša koncentrācija nogulšņu paraugos vērojama arī dažās piekrastes monitoringa stacijās un dažos saldūdens nogulšņu paraugos, taču nevienā no tiem koncentrācija nepārsniedz šajā novērtējumā izmantoto ierosināto sliekšņa vērtību. Vienīgās pārējās stacijas, kas pārsniedz ierosināto sliekšņa vērtību, ir dažas saldūdens stacijas pie Vācijas un Polijas robežas Saksijas apgabalā, turklāt vienā no šīm divām stacijām koncentrācija ir stabila, bet otrā samazinās.

Interesanti, ka Igaunijā ir visvairāk saldūdens avotu nogulšņu staciju, kas norāda, ka paraugi ņemti no vienām un tām pašām vietām vairākos dažādos gados. Salīdzinot ar 20. attēlu, gan Zviedrijā, gan Dānijā arī ir daudz nogulšņu paraugu, par kuriem ziņots datubāzē, bet gandrīz neviens no tiem neattiecas uz monitoringu vairākos dažādos gados. Tāpēc staciju kartē nav Dānijas saldūdens nogulšņu monitoringa punktu un ir tikai daži reti punkti Zviedrijā.



22. attēls. Tendencu virziens nogulšņu matricā monitoringa stacijām, kuru datubāzē ir vismaz divu dažādu gadu dati. Sarkanā un zaļā krāsa norāda, vai kādā no stacijas paraugiem ir pārsniegta piemērojamā provizoriskā sliekšņa vērtība 27 $\mu\text{g}/\text{kg}$ dw PFAS summai (ieskaitot visu izmērīto PFAS summu).

C daļa. *EMPEREST* izmēģinājuma papildu rezultāti

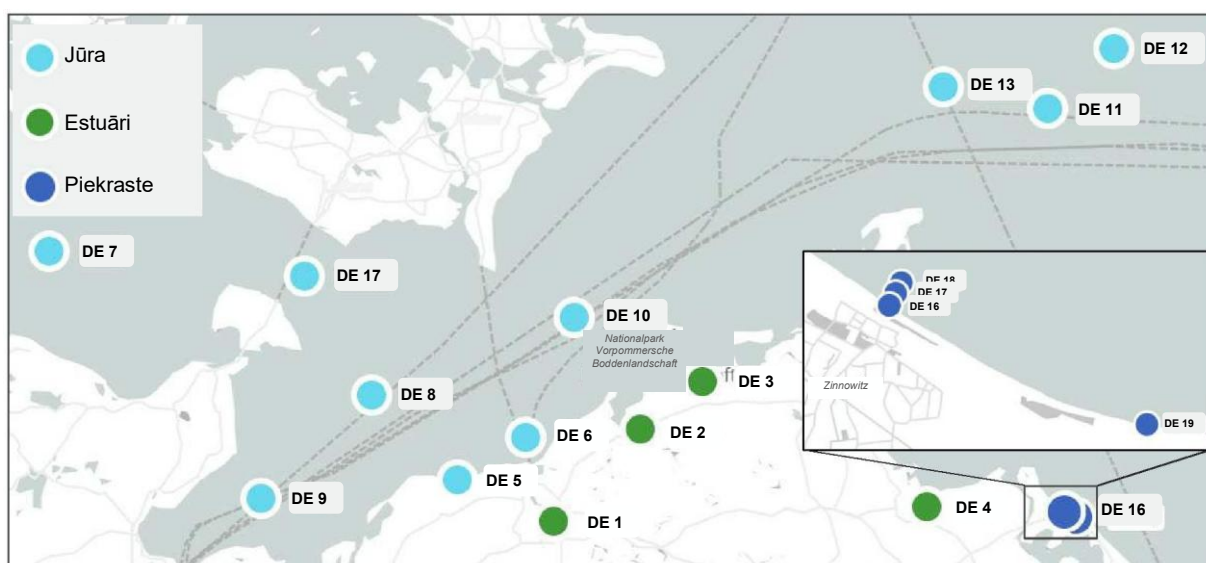
6. Izmēģinājuma pārskats

6.1. Aktivitāšu apraksts

Pamatojoties uz dažiem sākotnējiem datu trūkumiem, kas tika konstatēti, balstoties uz *EMPEREST* PFAS datu pieprasījuma analīzes sākotnējām kārtām, trīs *EMPEREST* projekta partneri veica papildu paraugu ņemšanu un analīzi, pamatojoties uz 1.1. nodevumā iekļautajām monitoringa vadlīnijām. Jūras ūdens paraugu vākšana bieži tika veikta sadarbībā ar attiecīgajām valsts iestādēm, bet savāktie paraugi tika nosūtīti uz komerciālām laboratorijām, lai tajās analizētu lielāko pieejamo PFAS izlasi. Tika pievērsta uzmanība šādiem galvenajiem trūkumiem:

a) Berlīnes Tehnoloģiju universitāte (*TUB*) sadarbojās ar Vācijas valsts paraugu ņemšanas iestādi, lai savāktu un analizētu papildu jūras ūdens paraugus, koncentrējoties uz lielu PFAS savienojumu izlasi, kas iepriekš netika analizēti vai netika bieži analizēti no jūras paraugiem (23. attēls).

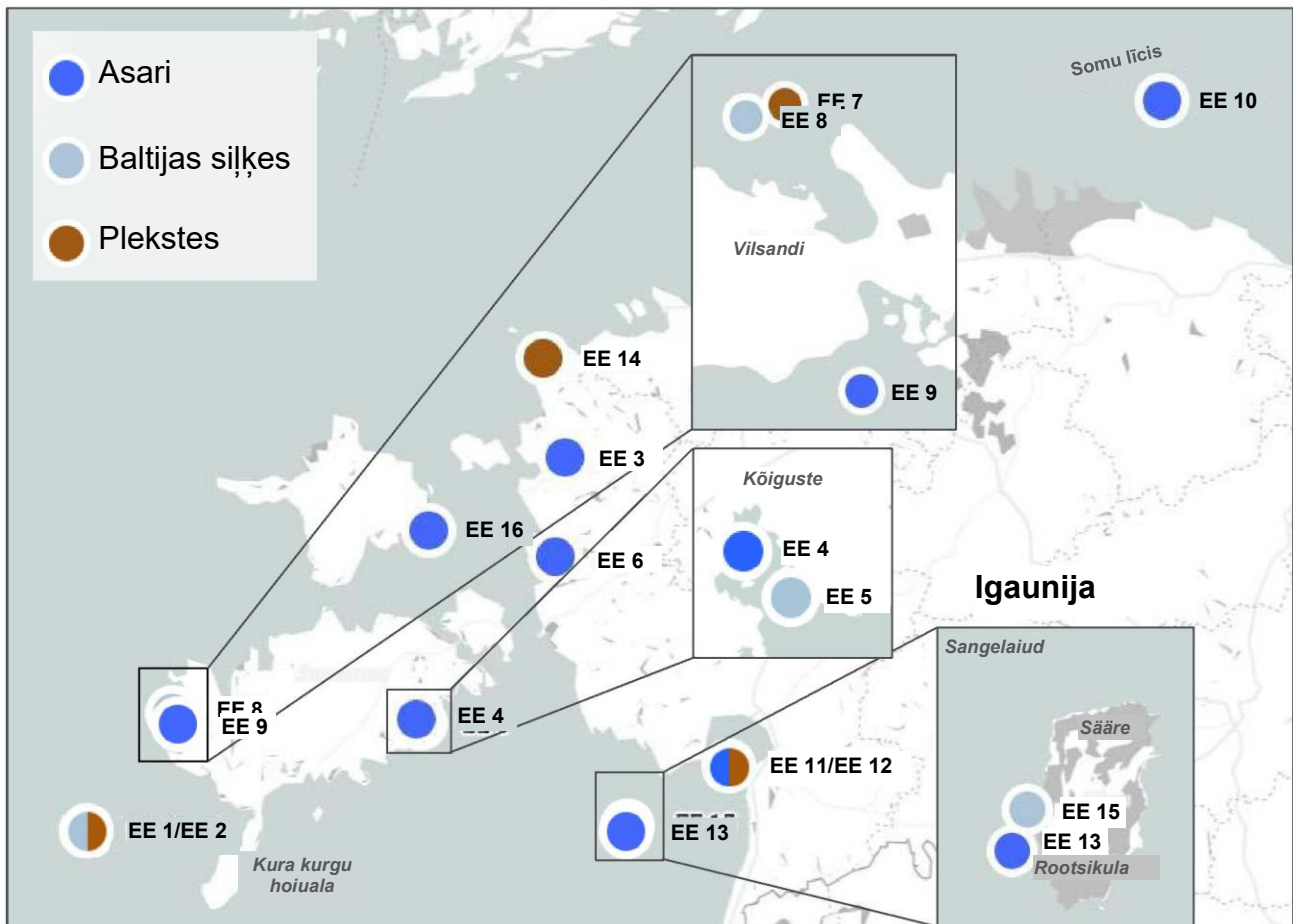
- Tika savākti un analizēti 18 ūdens paraugi (4 estuāru, 14 jūras ūdens paraugi).
- Viens references paraugs no Hāfeles upes Berlīnē (ārpus Baltijas jūras sateces baseina).
- Visi paraugi tika ņemti vienā un tajā pašā laika posmā.
- Katrā paraugā tika analizēti 57 PFAS savienojumi.



23. attēls. Berlīnes Tehnoloģiju universitātes savākto ūdens paraugu atrašanās vietas, vienā kartes daļā ir daļējs pietuvinājums, lai labāk parādītu dažas paraugu ņemšanas vietas. 15. paraugs nav attēlots kartē, jo tas ņemts no upes Berlīnē.

b) Tartu Universitāte (*TU*) sadarbojās ar Igaunijas valsts paraugu ņemšanas iestādi, lai savāktu un analizētu papildu biotas paraugus no Baltijas jūras, pievēršot uzmanību arī lielai PFAS savienojumu izlasei, kas tikai nesen kļuvuši pieejami vai līdz šim nav tik bieži analizēti (24. attēls).

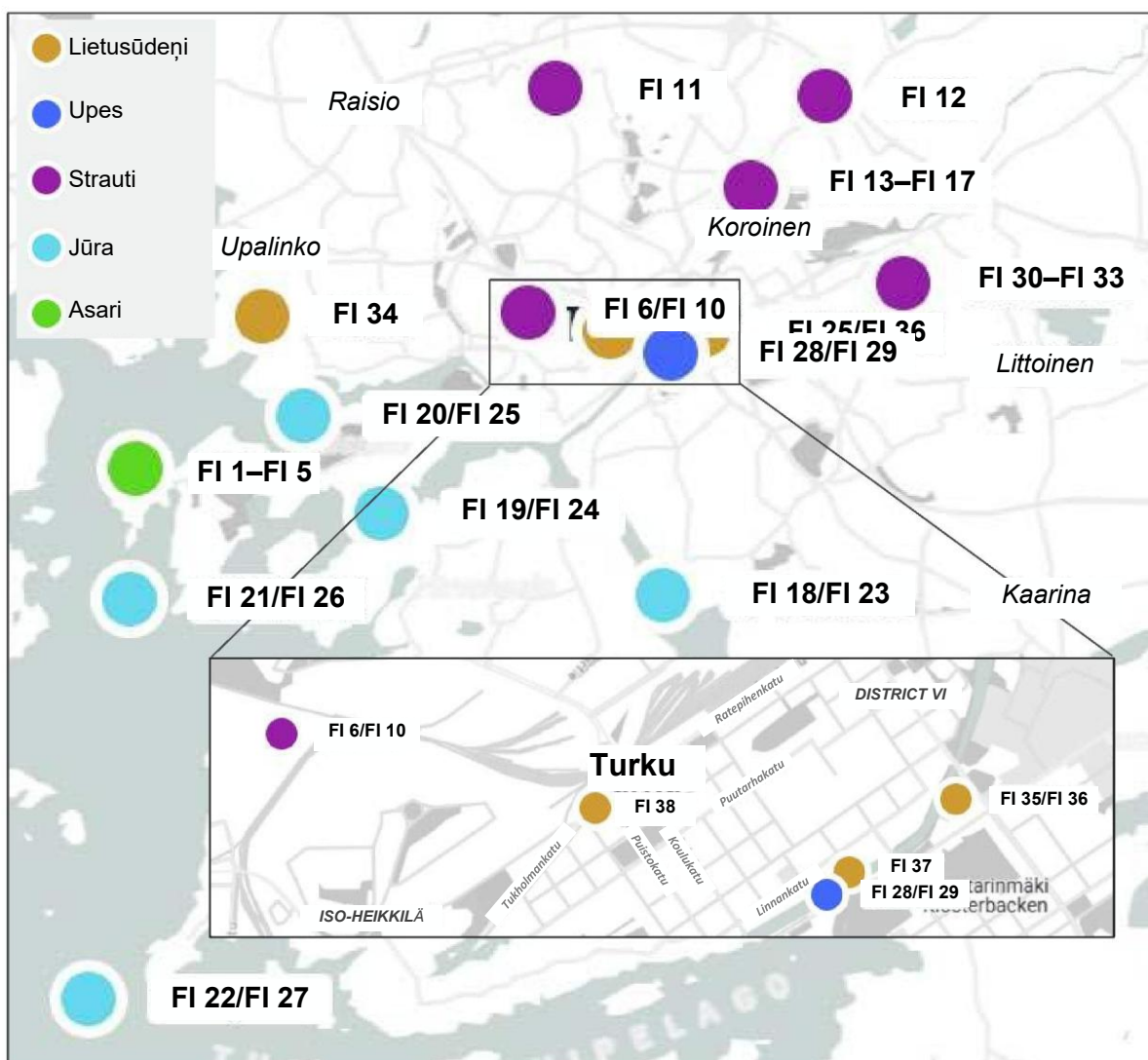
- Tika savākti un analizēti 16 biotas paraugi (8 asari, 4 siļķes, 4 plekstes).
- Visi paraugi tika ņemti vienā sezonā.
- Katrā paraugā tika analizēti 50 PFAS savienojumi.



24. attēls. Tartu Universitātes savākto biotas paraugu ņemšanas vietas. Paraugu punktu krāsas norāda paraugā iekļautās sugas, un trijās kartes daļās ir daļējs pietuvinājums, lai labāk parādītu dažas paraugu ņemšanas vietas. Dažos gadījumos precīzi vienā un tajā pašā vietā tika nozvejotas dažādas zivis, kas tad ir norādītas ar diviem parauga numuriem un divām krāsām.

c) Turku Lietišķo zinātņu universitāte (TUAS) veica ūdens paraugu ņemšanu dažādās ūdenstecēs, kas ietek Turku arhipelāga jūrā, un biotas paraugu ņemšanu arhipelāga jūrā, īpašu uzmanību pievēršot mijiedarbībai starp dažādām ūdens vidēm un sezonālītāti (25. attēls).

- No strautiem tika ņemti 18 ūdens paraugi no 6 dažādām vietām.
- No jūras ūdens tika ņemti 10 ūdens paraugi no 5 dažādām vietām.
- No grāvjiem un lietusūdens kanāliem tika ņemti vēl 5 ūdens paraugi.
- Turku līcī tika savākti 5 saliktie asaru paraugi.
- Katrā biotā un ūdens paraugā tika analizēti 51 PFAS savienojumi.



25. attēls. Turku Lietišķo zinātņu universitātes savākto ūdens un biotas paraugu ņemšanas vietas. Paraugu punktu krāsas norāda parauga matricu un vidi, un vienā kartes daļā ir daļējs pietuvinājums, lai labāk parādītu dažas paraugu ņemšanas vietas.

Analīzē tika iekļauti arī 6 jauni PFAS savienojumi (16. tabula), par kuriem iepriekš monitoringa datubāzē nebija ziņots. Tas arī nozīmē, ka šie jaunie savienojumi netika iekļauti literatūras pārskatā, lai piesardzīgi piešķirtu RIK. Tāpēc, tā kā informācija par to pārveidošanas produktiem nav zināma, izmēģinājuma rezultātu analīzei tiem piesardzības labad piešķirta RIK vērtība 1.

Šo jauno savienojumu iekļaušana norāda uz tendenci PFAS analīzē aizvien vairāk pievērsties īsas ķēdes PFAS – visām jaunajām PFAS, izņemot HFPO-TA, ir tikai 2–4 fluorēti oglekļa atomi. Tajā pašā laikā visas jaunās PFAS, izņemot PFPrS, pieder perfluorēteru (skābju) apakšgrupai, kas nozīmē, ka oglekļa ķēdes ir pārtrauktas ar skābekļa atomiem, padarot jauno PFAS struktūras diezgan sarežģītas. Arī X paudze jeb HPFO-DA ir daļa no tās pašas apakšgrupas. Tas vēlreiz uzsvēr plašākas PFAS pieejas nozīmi, jo šīs vielas atkal ir zināmo un ierobežoto PFAS aizstājēji tirgū. Par laimi, no šiem 6 jaunajiem savienojumiem vides paraugos faktiski tika konstatēts tikai PFMPA, un tā koncentrācija bija zema (vidēji 0,3 ng/l), kas liecina, ka šīm vielām vēl nevajadzētu būt izplatītām vidē.

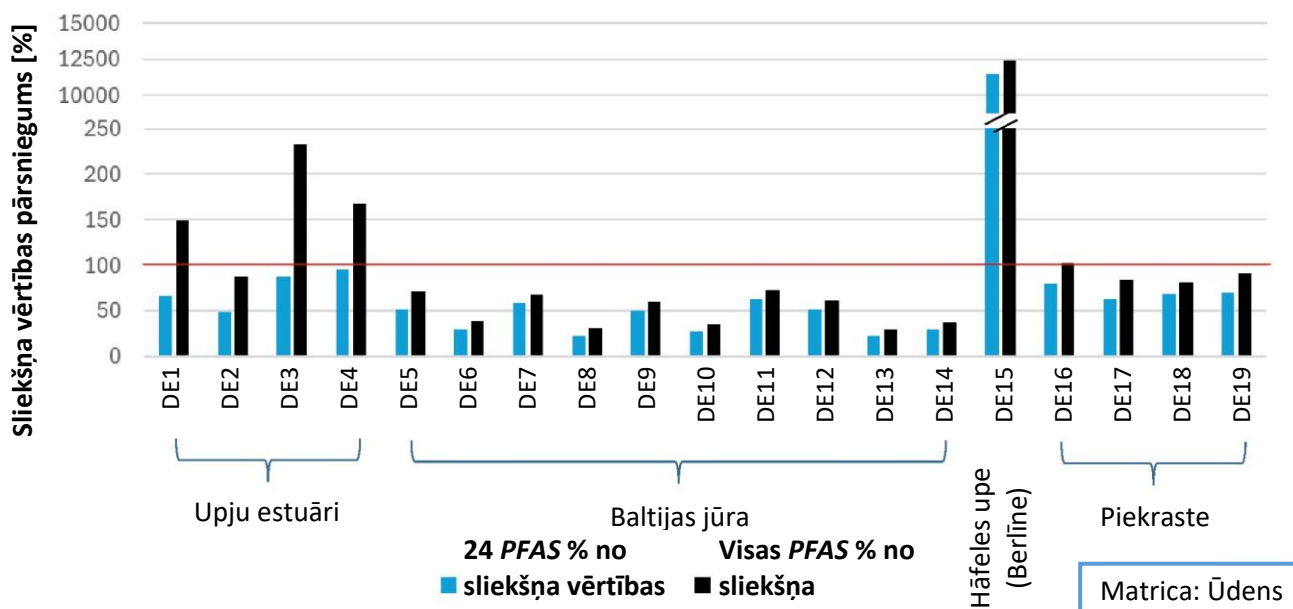
16. tabula. Informācija par jaunajiem PFAS savienojumiem, kas iekļauti izmēģinājuma paraugu analizē

Nr.p.k.	Vielas nosaukums	Akronīms	Alternatīvie akronīmi	CAS numurs	Grupa	% masā	RIK
67.	Perfluorpropānsulfonskābe	PFPrS		423-41-6	Sulfonskābe	53,18	1
68.	Perfluor-3,6-dioksaheptānskābe	NFDHA	PFDHA	151772-58-6	Ētera karbonskābe	57,76	1
69.	Perfluor-4-metoksibutānskābe	PFMBA	PFMOBA	863090-89-5	Ētera karbonskābe	61,06	1
70.	Perfluor-3-metoksipropānskābe	PFMPA	PFMOPrA	377-73-1	Ētera karbonskābe	57,81	1
71.	Perfluor-2,5-dimetil-3,6-dioksanonēnskābe	HFPO-TA	PFO2NA	13252-14-7	Ētera karbonskābe	65,11	1
72.	Perfluor(2-etoksietān)sulfonskābe	PFEESA		113507-82-7	Ētera sulfonskābe	54,09	1

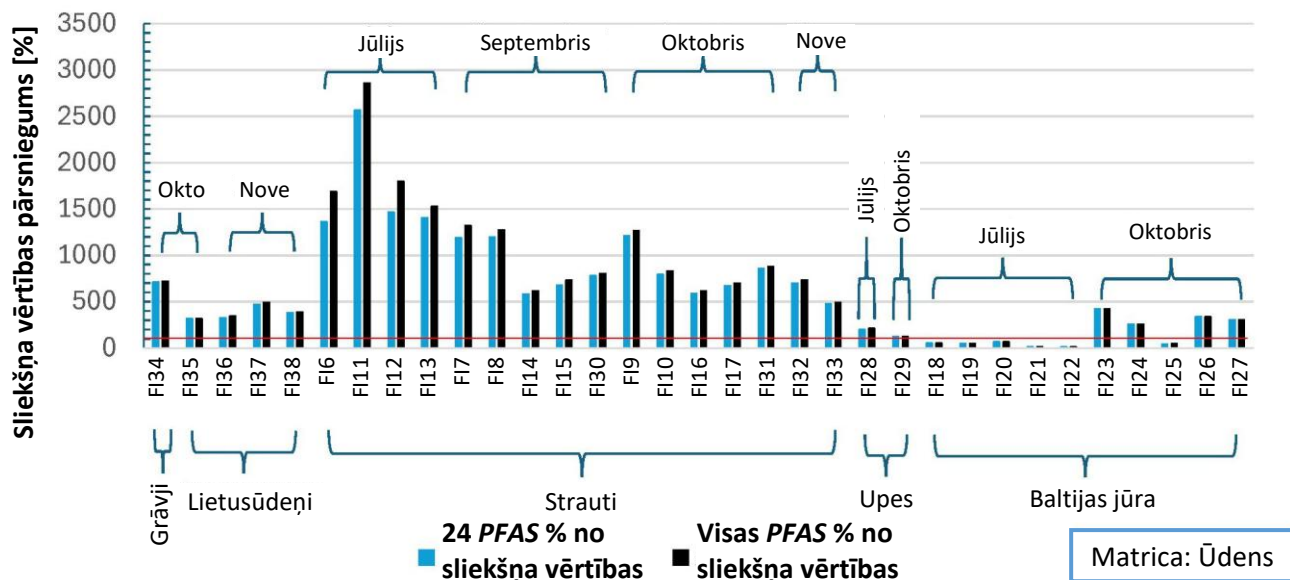
6.2. Izmēģinājuma rezultātu kopsavilkums

6.2.1. Kopējie rezultāti

Ūdens matricas izmēģinājuma vajadzībām paraugi tika ņemti no dažādām vidēm, tostarp no upēm, strautiem, estuāriem, piekrastes zonām un atklātas jūras teritorijām. Vācijas paraugi ir attēloti 26. attēlā. Interesanti, ka, tā kā tika izmērīta lielāka PFAS grupa nekā ES 24, visi ūdens paraugi (izņemot Hāfeles upi) bija zem 24 PFAS sliekšņa vērtības, bet vairāki ir virs sliekšņa vērtības, ja ņem vērā vairāk dažādu savienojumu. Ir arī skaidra tendence, kas liecina par augstāku vidējo koncentrāciju upju estuāros, nedaudz zemāku koncentrāciju tiešajās piekrastes zonās un vēl zemāku koncentrāciju jūras ūdens paraugos, kas atbilst aplēsēm, ka upes ir galvenie jūras vidē nonākošo PFAS avoti.



26. attēls. Berlīnes Tehniskās universitātes ņemto ūdens paraugu kopējie rezultāti *EMPEREST* projekta izmēģinājuma ietvaros. Y ass ir pārtraukta, lai parādītu augstāku koncentrāciju Hāfeles upē. Lielākā daļa paraugu tika ņemti jūlijā–augustā, bet piekrastes paraugi tika ņemti septembra beigās.



27. attēls. Turku Lietišķo zinātņu universitātes ņemto ūdens paraugu kopējie rezultāti *EMPEREST* projekta izmēģinājuma/skrīninga ietvaros. Papildu informācija iekavās sniedz sīkākus datus par savākto paraugu ņemšanas laiku un vietu.

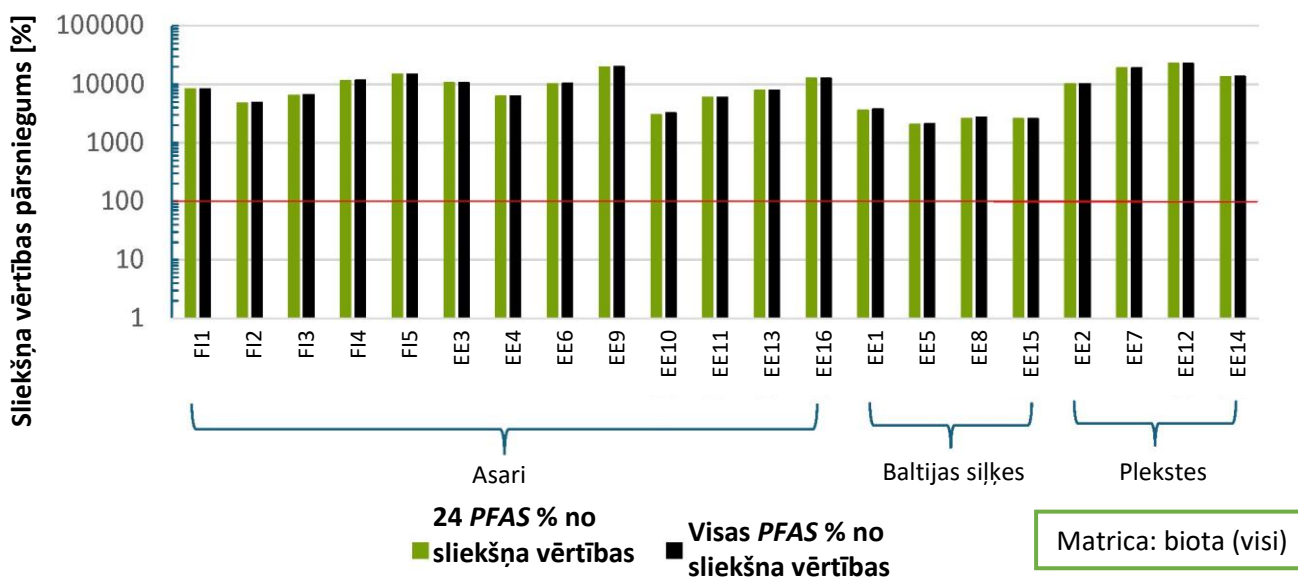
Somijas ūdens paraugi, kas ņemti ap Turku līci, parādīti 27. attēlā. Tā kā vairāk paraugu tika ņemts no dažādiem iepļūdes avotiem līcī, rezultāti ļoti atšķiras atkarībā no tā, no kurienes paraugs tika ņemts. Dažas individuālas atšķirības starp vienas grupas paraugiem rodas arī paraugu ņemšanas laikapstākļu, parauga veida (momentparaugs, 1 stundas saliktais paraugs, 12 stundu saliktais paraugs) un sezonas atšķirību dēļ.

Pamatojoties uz savāktajiem paraugiem, datus ir diezgan skaidri redzamas sezonālās atšķirības – intensīvāku nokrišņu mēnešos *PFAS* koncentrācija strautos un upēs ir augstāka; savukārt Turku līcī *PFAS* koncentrācija jūlijā ir ievērojami zemāka nekā oktobrī, kas, iespējams, norāda uz lielu papildu *PFAS* slodzi, kas rodas lietus sezonā. Šie rezultāti arī norāda, ka paraugu ņemšanas laiks un gadalaiks var būtiski ietekmēt piekrastes ūdens paraugus. Lai gan šajā izmēģinājuma pētījumā nav parādīti paraugi no atklātas jūras teritorijas, laikapstākļu un gadalaiku ietekmei vajadzētu būt gandrīz nenozīmīgai, jo tālāk no krasta līnijas tiek ņemts ūdens paraugs. Sezonas ietekme uz Turku līča paraugiem ir īpaši būtiska novērtējuma vajadzībām, jo, ņemot paraugus jūlijā, visi pieci paraugi ir zem jaunās ES sliekšņa vērtības, bet četri no pieciem paraugiem ir ievērojami virs sliekšņa vērtības, ja paraugi ir ņemti oktobrī.

Visbeidzot, bet ne mazāk svarīgi, 28. attēlā ir attēloti Turku līcī un Igaunijas piekrastes ūdeņos ievāktu biotas paraugu rezultāti. Tāpat kā attiecībā uz paraugiem no savāktās monitoringa datubāzes, jaunā ierosināta sliekšņa vērtība $0,077 \mu\text{g}/\text{kg ww}$ ir ļoti stingra, kas nozīmē, ka visos savāktajos paraugos sliekšņa vērtība tiktu pārsniegta 20–230 reizi. Tā kā paraugi tika ņemti no četrām dažādām sugām, visaugstākā *PFAS* vidējā koncentrācija tika konstatēta plekstēm, otrā augstākā – asariem, bet zemākā – Baltijas siļķēm. Vidējā koncentrācija plekstēs bija 170%, bet siļķēs – 30% no koncentrācijas asaros (gan 24 *PFAS*, gan visām *PFAS*).

Igaunijā paraugi tika ņemti dažādās piekrastes vietās, savukārt Somijā visi paraugi tika ņemti no vienas un tās pašas vietas Turku līcī – vienā dienā nozvejotos 28 atsevišķus asarus sakārtoja pēc lieluma un sadalīja piecos saliktos paraugos, pamatojoties uz to lielumu (ar vidējo svaru 36 g, 48 g, 64 g, 153 g, 250 g attiecīgi no FI 1 līdz FI 5). Arī *PFAS* koncentrācija paraugos bija diezgan atšķirīga – no FI 2 līdz FI 5 *PFAS* koncentrācija palielinājās no aptuveni $4 \mu\text{g}/\text{kg}$ svara līdz $12 \mu\text{g}/\text{kg}$ svara. Tomēr pirmais paraugs neatbilda šai tendencei, jo tajā bija aptuveni $6,6 \mu\text{g}/\text{kg}$ masas ar vismazāko zivju izmēra kategoriju. Tajā pašā laikā FI 2 līdz FI 5 paraugos lielākā daļa savākto asaru bija mātītes (attiecīgi 60%, 75%, 100%, 100%), savukārt FI 1 paraugā bija iekļauts vairāk īpatņu asaru un kopumā tikai 27 % asaru mātīšu.

Lai gan ar viena parauga rezultātiem nepietiek, lai pierādītu, vai zivju parauga dzimumam ir būtiska ietekme uz PFAS koncentrāciju vai nav, tomēr tas ir pietiekams pierādījums, lai liecinātu par būtisku saistību.



28. attēls. Turku Lietišķo zinātņu universitātes un Tartu Universitātes ņemto biotas paraugu kopējie rezultāti EMPEREST projekta izmēģinājuma/skrīninga ietvaros.

6.2.2. Galvenās PFAS ūdens un biotas matricās

Viens no EMPEREST projektā veiktā papildu izmēģinājuma ieguvumiem ir tas, ka tas ļauj salīdzināt TOP 10 PFAS rezultātus gan no ūdens, gan biotas ar sekundāro datubāzi, kurā gandrīz visi iekļautie savienojumi ir mērīti vienādu reižu skaitu. Tam vajadzētu samazināt dažu jaunāku PFAS savienojumu nepietiekamu novērtējumu un norādīt, vai to PFAS saraksts, kas visvairāk veicina vides piesārņojumu, mainās.

Matrica: ūdens (visi)

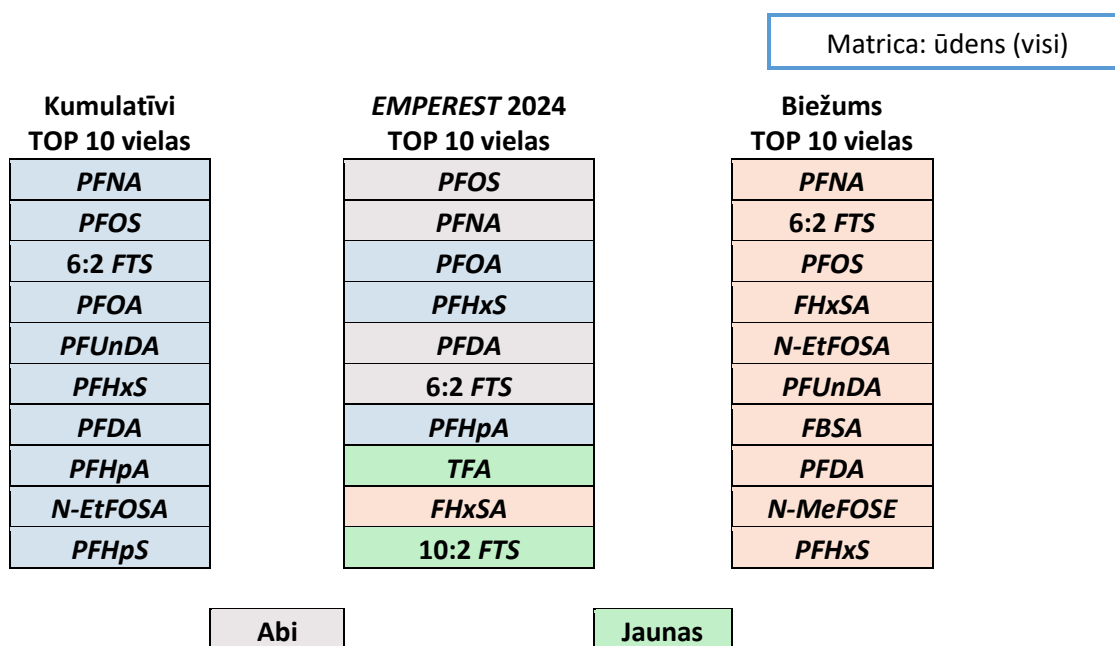
17. tabula. TOP 10 PFAS no visiem jaunajiem ūdens paraugiem, kas ņemti EMPEREST projektā, pamatojoties uz kopējo “sliekšņa vērtības pārsnieguma” apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu virs LOD/LOQ un šo mērījumu vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK metodi, lai summētu dažādos savienojumus.

Savienojums	Izmēritie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (ng/L PFOA)	Kopējais sliekšņa vērtības pārsniegums (% no SV)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFOS	52	49	15,98	783,08	48,82	48,82
PFNA	52	34	7,91	269,10	16,78	65,60
PFOA	52	52	3,36	174,81	10,90	76,49
PFHxS	52	47	1,73	81,50	5,08	81,58
PFDA	52	10	6,75	67,48	4,21	85,78
6:2 FTS	52	18	3,06	55,09	3,43	89,22
PFHpA	52	52	1,02	53,14	3,31	92,53
TFA	19	19	1,20	22,80	1,42	93,95
FHxSA	52	12	1,35	16,15	1,01	94,96
10:2 FTS	52	1	12,00	12,00	0,75	95,71

TOP 10 PFAS, pamatojoties uz ūdens matricu, ir parādītas 17. tabulā. Lai gan visās pārējās PFAS, par kurām tika veikti kvantitatīvi mērījumi, bija iekļauts vienāds skaits paraugu (52), TFA diemžēl bija izņēmums. Tā tika mērīta tikai Vācijas piekrastē ņemtajos ūdens paraugos. Bija arī citas nelielas atšķirības starp Eurofins laboratorijas Vācijā izmērīto PFAS sarakstu salīdzinājumā ar citām Eurofins laboratorijām, bet TFA ir vissvarīgākā no tām un vienīgā, kas ietekmē ūdens matricu.

Tā kā TFA tika izmērīta tikai trešdaļā visu paraugu, kumulatīvais pārsniegums patiesībā varētu būt vairākas reizes lielāks – līdz aptuveni 5%, tādējādi TFA ierindojoš TOP 10 vielu sarakstā par dažām vietām augstāk. Tajā pašā laikā, pat pamatojoties uz paziņotajiem mērījumiem, var droši apgalvot, ka TFA ir viens no 10 svarīgākajiem PFAS savienojumiem ūdens matricā, un tas pēc iespējas biežāk jāiekļauj monitoringā. Tas ir svarīgs rezultāts, jo, pamatojoties uz pašreizējo izpratni, TFA mērīšanai nepieciešama atsevišķa analītiskā metode, kas rada ievērojamas papildu izmaksas.

Jauno EMPEREST monitoringa datu salīdzinājums TOP 10 PFAS ūdens matricā ar divām dažādām pieejām, kas izmantotas dokumenta B daļā, ir sniegts 29. attēlā. Interesanti, ka pirmās septiņas vielas saskaņā ar EMPEREST izmēģinājumu ir tieši tās pašas, kas identificētas ar kumulatīvo pieeju, ar nelielām atšķirībām vielu secībā. Viena viela (FHxSA) tikai no pārsnieguma biežuma pieejas un divas vielas (TFA un 10:2 FTS), kas nav iekļautas nevienā no sarakstiem, EMPEREST izmēģinājuma ietvaros iekļūst TOP 10 vielu sarakstā. Abi šie jaunie papildinājumi ir gaidīti, jo tie bija iekļauti attiecīgajos sarakstos attiecībā uz biotu, bet iepriekš nebija ziņots ne par vienu mērījumu ūdens matricā.



29. attēls. TOP 10 PFAS rezultātu salīdzinājums ūdens matricā starp savāktajiem monitoringa datiem un jauno izmēģinājumu, kas veikts EMPEREST projektā 2024. gadā. Krāsas norāda, pie kura no sarakstiem savienojums sākotnēji piederēja; ar pelēku un zaļu krāsu attiecīgi apzīmētas vielas no abiem sarakstiem vai tās nav nevienā sarakstā.

Tāda pati statistika par TOP 10 PFAS biotas matricā ir sniegta 18. tabulā. Diemžēl šajos paraugos TFA netika mērīta, jo laboratorijās, kurās tika veiktas šīs analīzes, tā nebija pieejama. Interesanti, ka PFOS un PFNA īpatsvars no kopējā pārsnieguma ir ļoti tuvs, bet kopumā tikai 4 PFAS veido gandrīz 96% piesārņojuma, bet 7 PFAS veido 99% piesārņojuma. Tomēr paraugos tika konstatēti tikai 16 no 51 PFAS savienojuma, un tikai 9 no tiem koncentrācijā, kas ir pietiekami augsta, lai pārsniegtu sliekšņa vērtību, kurš noteikts summai kā viena viela. Lai gan šie biotas paraugi tika ņemti tikai no Turku līča un piekrastes ūdeņiem ap Igauniju, tie liek domāt, ka pašreizējā situācijā visrentablāk būtu galveno biotas monitoringu koncentrēt uz TOP 7 vielām.

Tomēr jaunas vielas ir jāturpina pārbaudīt, jo visas trīs pēdējās trīs vielas TOP 10 vielu tabulā ir PFAS, kas pat nav iekļautas ES 24 vielu sarakstā.

Matrica: biota (visi)

18. tabula. Galvenās 10 PFAS no visiem jaunajiem biotas paraugiem, kas ņemti *EMPEREST* projektā, pamatojoties uz kopējo “slietņa vērtības pārsnieguma” apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu virs *LOD/LOQ* un šo mērījumu vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK metodi, lai summētu dažādos savienojumus.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg mm)	Kopējais slietņa vērtības pārsniegums (% no SV)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
<i>PFOS</i>	21	21	3,01	63,16	39,88	39,88
<i>PFNA</i>	21	21	2,56	53,74	33,93	73,80
<i>PFDA</i>	21	21	0,89	18,73	11,83	85,63
<i>PFUnDA</i>	21	21	0,76	16,05	10,13	95,77
<i>PFDoDA</i>	21	17	0,13	2,25	1,42	97,19
<i>PFTTrDA</i>	21	19	0,10	1,87	1,18	98,37
<i>PFOA</i>	21	9	0,09	0,82	0,52	98,88
<i>FBSA</i>	21	18	0,04	0,77	0,49	99,37
<i>FOSA</i>	21	5	0,06	0,29	0,18	99,55
<i>PFECHS</i>	21	10	0,02	0,23	0,15	99,70

Matrica: biota (visi)

Kumulatīvi TOP 10 vielas

<i>PFOS</i>
<i>PFNA</i>
<i>PFDA</i>
<i>PFUnDA</i>
<i>PFDoDA</i>
<i>PFTTrDA</i>
<i>PFDS</i>
<i>FOSA</i>
<i>PFOA</i>
<i>PFHpS</i>

EMPEREST 2024 TOP 10 vielas

<i>PFOS</i>
<i>PFNA</i>
<i>PFDA</i>
<i>PFUnDA</i>
<i>PFDoDA</i>
<i>PFTTrDA</i>
<i>PFOA</i>
<i>FBSA</i>
<i>FOSA</i>
<i>PFECHS</i>

Biežums TOP 10 vielas

<i>PFOS</i>
<i>FBSA</i>
<i>PFDA</i>
<i>PFNA</i>
<i>PFUnDA</i>
6:2 FTS
<i>PFDoDA</i>
10:2 FTS
<i>PFTTrDA</i>
4:2 FTS

Abi

Jaunas

30. attēls. TOP 10 PFAS rezultātu salīdzinājums biotas matricā starp savāktajiem monitoringa datiem un jauno izmēģinājumu, kas veikts *EMPEREST* projektā 2024. gadā. Krāsas norāda, pie kura no sarakstiem savienojums sākotnēji piederēja; ar pelēku un zaļu krāsu attiecīgi apzīmētas vielas no abiem sarakstiem vai tās nav nevienā sarakstā.

Salīdzinot *EMPEREST* skrīninga TOP 10 vielas ar biotas monitoringa rezultātiem (30. attēls), redzams, ka TOP 6 savienojumi abos sarakstos ir vienādi un tādā pašā secībā. Tikai viena viela (*FBSA*) *EMPEREST* izmēģinājuma rezultātu sarakstā ir iekļauta tikai biežuma sarakstā, un viena viela nav iekļauta nevienā no sākotnējiem sarakstiem (*PFECHS*). *PFECHS* jau iepriekš ir mērīta biotas paraugos, bet iepriekšējos sarakstos tā nav bijusi tik augstu (25. vieta kumulatīvi un 16. vieta pēc biežuma). Tā kā paraugi tika ņemti diezgan lokāli, *PFECHS* lielāka ietekme varētu nozīmēt lielāku specifiskā savienojuma lokālu piesārņojumu Turku līcī un piekrastes ūdeņos ap Igauniju. Pilnīgas tabulas par visām PFAS, kas izmērītas gan ūdens, gan biotas paraugos, ir

Kopsavilkums un galvenie vēstījumi

Pašlaik Eiropā notiek lielas izmaiņas *PFAS* monitoringa un novērtēšanas jomā, jo ir kļuvis skaidrs, ka nepietiek tikai ar *PFOS* un *PFOA* monitoringu, lai pienācīgi novērtētu *PFAS* piesārņojuma izplatību. Ņemot vērā pašlaik notiekošo Vides kvalitātes standartu direktīvas atjaunināšanu un ierosināto jauno pieeju ar RIK sistēmu attiecībā uz *PFAS*, gaidāmas lielas izmaiņas *PFAS* monitoringā visā Eiropā.

Baltijas jūras reģionā *PFAS* monitorings dažādās valstīs ir ļoti atšķirīgs. Monitoringa saskaņošana labākai turpmākai novērtēšanai ir ļoti svarīga, bet daudz darba šajā jomā pašlaik ir apstājies, jo ES VKSD atjaunināšana turpinās jau vairāk nekā divus gadus, bet vēl nav pabeigta. Tajā pašā laikā ierosinātā jaunā pieeja attiecībā uz *PFAS* un sliekšņa vērtības ūdenim un biotai šajā procesā nav mainītas. Kā daļa no metodoloģijas ieteikumiem *PFAS* monitoringam un novērtēšanai ūdensvidē *EMPEREST* projektā tika izveidota Baltijas jūras reģiona monitoringa rezultātu datubāze, lai pārbaudītu un pārskatītu šo jauno ES pieeju un redzētu, kā tā maina *PFAS* novērtējumu reģionā. Projektā arī tiek pētīts, kas notiktu, ja novērtēšanā tiktu sperts solis tālāk un tajā tiktu iekļautas visas uzraudzītās un reģistrētās *PFAS* (vairāk nekā 60), nevis 24 *PFAS*, kas iekļautas pašreizējā ES ierosinātajā sistēmā.

Tomēr no monitoringa viedokļa ir skaidrs, ka *PFAS* monitorings turpināsies ūdens un biotas matricās, ietverot vairāk *PFAS* nekā tikai *PFOS*. Lai gan oficiāli sliekšņa vērtības attiecībā uz nogulsnēm nav noteiktas, arī nogulšņu monitorings tiek ieteikts, pamatojoties uz ekspertu viedokli, lai gan pašlaik tas ir daudz retāk izplatīts visā reģionā. Vēl viens plašāks temats attiecas uz biotas analīzi – ieteikums ir koncentrēties uz muskuļaudiem kā primārajiem audiem, jo tas var palīdzēt novērst audu pārveides sarežģījumus, savukārt *PFAS* atklāšana salīdzinājumā ar aknām varētu būt retāka. Pārrēķina koeficienti joprojām varētu būt nepieciešami biotas monitoringam un novērtēšanai, jo *PFAS* koncentrācija dažādās zivīs un atkarībā no sugas īpatņu svara (vecuma) atšķiras.

Neskatoties uz to, ka jaunākajos ES Vides kvalitātes standartu direktīvas atjauninājumos biota ir ierosināta kā visaugstākās prioritātes novērtējums, *EMPEREST* projektā tika veikts paraugu novērtējums visās trīs matricās – ūdenī, biotā un nogulsnēs. Kopējie rezultāti liecina, ka vides stāvoklis ir daudzveidīgs. Aplūkojot nogulšņu paraugus, par kuriem ir vismazāk informācijas un sliekšņa vērtību, *PFAS* piesārņojums ir rets, bet koncentrēts Botnijas līcī. Attiecībā uz ūdens paraugiem situācija ir daudzveidīgāka, un aptuveni trešdaļa paraugu potenciāli pārsniedz jauno sliekšņa vērtību. Bažas rada arī tas, ka daudzi *PFAS* savienojumi, kas rada ūdens piesārņojumu, nav iekļauti ES 24 *PFAS* sarakstā, jo tie ir jaunāki *PFAS* un rūpnieciski aizstājēji.

Attiecībā uz biotu jaunā sliekšņa vērtība ir ļoti stingra salīdzinājumā ar iepriekšējo sliekšņa vērtību, kas nozīmē, ka gandrīz 90% biotas paraugu pārsniegs jauno sliekšņa vērtību. Galvenās *PFAS*, kas izraisa biotas piesārņojumu, ir tradicionālākas, jo 95% no pašreizējā piesārņojuma rada 5 *PFAS* (*PFOS*, *PFNA*, *PFDA*, *PFUnFA* un *PFDoDA*), un 99% piesārņojuma var aptvert TOP 10 *PFAS*. Lielākajā daļā zivju paraugu koncentrācija 10 līdz 250 reižu pārsniedz sliekšņa vērtību, un tas apliecina, cik daudz darba būtu jāveic *PFAS* jomā, lai sasniegtu labu vides stāvokli.

Kā vēl vienu daļu no šī projekta rezultātiem trīs *EMPEREST* partneri pabeidza ierosināto vadlīniju izmēģinājumus, vienlaikus mēģinot iegūt atbildes uz dažiem neatbildētiem jautājumiem monitoringa jomā. Berlīnes Tehniskā universitāte un Tartu Universitāte cieši sadarbojās ar savām valsts iestādēm, ņemot jūras ūdens paraugus, un nosūtīja papildu ūdens (DE) un biotas (EE) paraugus, lai tos analizētu attiecībā uz plašu *PFAS* klāstu. Tā kā monitoringa rezultātos analizēto biežāk sastopamo *PFAS* daudzums bija neproporcionāli liels, bija grūti noteikt jaunāko *PFAS* potenciālo kumulatīvo ietekmi šajās divās matricās. Šis papildu skrīninga pārbaudes rezultāti liecina, ka ūdens paraugos lielā daudzumā ir sastopamas jaunākās *PFAS*, bet ūdens monitoringā īpaši būtu jāiekļauj *TFA*. Biotas matrica liecināja par gandrīz pretējo – dažādu *PFAS* skaits, kas pat tika konstatētas zivīs, bija daudz mazāks, bet galvenie savienojumi ar augstu koncentrāciju bija tie paši, kas identificēti iepriekšējā novērtējumā.

Trešo pētījumu veica Turku Lietišķo zinātņu universitāte, kas cita starpā pārbaudīja *PFAS* koncentrācijas sezonālītāti strautos un upēs un līcī, kurā tās ietek. Pārsteidzoši, ka sausās vai lietus sezonas ietekme bija ļoti liela – koncentrācija jūras ūdenī piekrastes zonās atkarībā no sezonas varēja daudzkārt atšķirties. Lietus sezonā līcī koncentrācija bija līdz pat piecām reizēm augstāka, savukārt strautos koncentrācija bija ievērojami zemāka. Turklāt paraugos tika sadalīti dažāda lieluma asari, un *PFAS* koncentrācija tajos pastāvīgi pieauga no 4 µg/kg svara līdz 12 µg/kg (attiecīgi aptuveni 50 g un 250 g vidējā svara zivīm). Tas atbilst līdzšinējām zināšanām šajā jomā, bet vēl vairāk uzsver, ka būtu nepieciešami iedarbīguma korekcijas koeficienti, jo atšķirības rada ne tikai zivju sugas, bet arī analizējamā parauga svars.

Ņemot vērā visu iepriekš minēto, *EMPEREST* projekta 2.1. posmā ir ierosināti daži galvenie secinājumi, kas ir visu savākto datu, izlases novērtējuma un partneru veikto papildu izmēģinājumu kopsavilkums.

- 1) Lai gan ūdens matricā ir vērojams *PFAS* koncentrācijas samazinājums atsevišķos reģionos, jo īpaši jūras ūdenī Baltijas jūras rietumu daļā, plašākā Baltijas jūras reģionā vidēji nevienā analīzes matricā nav vērojamas būtiskas samazinājuma tendences. Tas nozīmē, ka pašreizējie centieni *PFAS* tiesību aktu jomā potenciāli ir apturējuši *PFAS* straujo pieaugumu šajās matricās, bet nav pietiekami, lai situācija sāktu uzlaboties.
- 2) Jaunajā ES Vides kvalitātes standartu direktīvā ierosinātais 24 *PFAS* saraksts nebūtu stingri jāizmanto monitoringā, bet gan jāpielāgo vietējai situācijai, ja un kad tas ir iespējams. Pašlaik tas ir sarežģīti, jo trūkst oficiālu relatīvā iedarbīguma koeficientu citiem savienojumiem, taču pagaidām ir iespējami risinājumi, kā to apiet, un ir solījumi, ka nākotnē tiks ieviests vairāk oficiālu koeficientu. Attiecībā uz ūdens matricu 24 vielu sarakstā nav iekļautas daudzas jaunākās *PFAS* apakšgrupas, kas jau ir ievērojami sastopamas Baltijas jūras ūdens vidē un var sadalīties par *PFOS*, *PFOA* un citām vairāk zināmām *PFAS*. Savukārt attiecībā uz biotu ir tieši pretēji – lielāko daļu biotas piesārņojuma rada tikai neliels skaits *PFAS*, tāpēc puse no ierosinātā saraksta matricai nav nepieciešama. Tajā pašā laikā pat biotā ir konstatētas dažas jaunas vielas, kuras nav iekļautas minētajā sarakstā un kuru koncentrācija ir augsta, un, ja iespējams, to mērījumiem būtu jāpiešķir prioritāte.
- 3) Pamatojoties uz *PFAS* vispārējo stāvokli ūdens vidē Baltijas jūras reģionā un galvenajām tendencēm, *EMPEREST* projekts pilnībā atbalsta plašāku *PFAS* aizliegumu Eiropas Savienībā, ko 2023. gada janvārī ierosināja piecas dalībvalstis. Tā kā *PFAS* aizvietošana ar rūpnieciskām vielām notiek arī tad, kad iepriekš izmantotie savienojumi ir pakļauti likumdošanas ierobežojumiem, ir nepieciešams plašāks ierobežojums visai grupai, lai nepieļautu, ka vidē nonāk arvien vairāk jaunu *PFAS* un tās nonāk pārtikas ķēdē, tādējādi būtiski ietekmējot cilvēku veselību.

Atsauču saraksts

- [1] Stockholm Convention, PFASs listed under the Stockholm Convention – overview. Skatīts: 2024. gada 17. aprīlī [tiešsaistē]. Pieejams:
<https://chm.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx>
- [2] European Commission and DG Environment, “Zero Pollution Action Plan.” [Eiropas Komisija un Vides ģenerāldirektorāts, “Nulles piesārņojuma rīcības plāns”]. Skatīts: 2024. gada 17. aprīlī [tiešsaistē]. Pieejams: https://environment.ec.europa.eu/strategy/zero-pollution-action-plan_en
- [3] Schymanski E. L., J. Zhang J., P. A. Thiessen P. A., P. Chirsir P., T. Kondic T., and E. E. Bolton E. E. Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS) in PubChem: 7 Million and Growing. *Environ Sci Technol*, vol. 57, no. 44, pp. 16918–16928, Nov. 2023, doi: 10.1021/ACS.EST.3C04855/SUPPL_FILE/ES3C04855_SI_001.PDF.
- [4] Kwiatkowski C. F. et al. Scientific Basis for Managing PFAS as a Chemical Class. *Environ Sci Technol Lett*, vol. 7, no. 8, pp. 532–543, Aug. 2020, doi: 10.1021/acs.estlett.0c00255.
- [5] Ahrens L. et al. Determination of perfluoroalkyl compounds in water, sediment, and biota. *ICES Techniques in Marine Environmental Sciences*, no. 48, 2010, doi: 10.25607/OBP-239.
- [6] *PFOS – HELCOM indicators*. Skatīts: 2025. gada 17. februārī [tiešsaistē]. Pieejams:
<https://indicators.helcom.fi/indicator/pfos/>
- [7] *Meeresschaum an Nord- und Ostsee offenbar stark mit PFAS-Chemikalien belastet – DER SPIEGEL*. Skatīts: 2025. gada 17. februārī [tiešsaistē]. Pieejams:
<https://www.spiegel.de/wissenschaft/natur/meeresschaum-an-nord-und-ostsee-offenbar-stark-mit-pfas-chemikalien-belastet-a-97e672c4-ac0e-475c-ba6d-e102ef0eec10>
- [8] Reinikainen J., Bouhoulle E. and Sorvari J. Inconsistencies in the EU regulatory risk assessment of PFAS call for readjustment. *Environ Int*, vol. 186, p. 108614, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.ENVINT.2024.108614.
- [9] Soerensen A. L., Faxneld S., Pettersson M. and Sköld M. Fish tissue conversion factors for mercury, cadmium, lead and nine per- and polyfluoroalkyl substances for use within contaminant monitoring. *Science of The Total Environment*, vol. 858, p. 159740, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2022.159740.

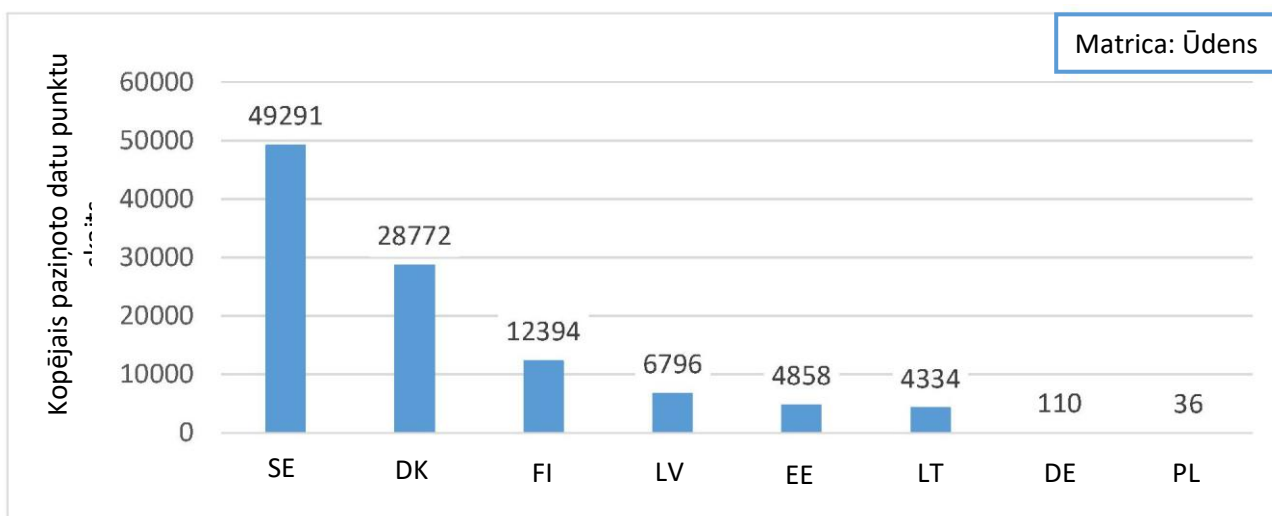
I PIELIKUMS. PFAS datubāzes statistika pa matricām

I pielikumā ir sniegts liels daudzums statistikas datu par monitoringa datiem, kas savākti *EMPEREST* projekta ietvaros sadarbībā ar *HELCOM* līgumslēdzējām pusēm no 2023. gada jūnija līdz oktobrim. Šis pielikums sākotnēji tika sagatavots 2024. gada aprīlī kā *EMPEREST* 1.1. nodevums. Tā kā datubāze ir vairākkārt rediģēta, šajā pielikumā statistikas dati ir sniegti, pamatojoties uz otro datubāzes versiju.

Galvenajā dokumentā sniegtais novērtējums balstās uz datubāzes trešo versiju, kurā ir iekļauti daži papildu dati no Vācijas un piemērota papildu datu kvalitātes kontrole, taču šie labojumi veido aptuveni 10% no galīgajiem datiem, un tiem nevajadzētu krasi mainīt pielikumā izklāstītos statistikas datus. Šis pielikums jāuzskata par papildu materiālu, kas sniedz statistikas datus, un tas nav uzskatāms par pamatu lēmumu pieņemšanai.

1. daļa. Ūdens matrica

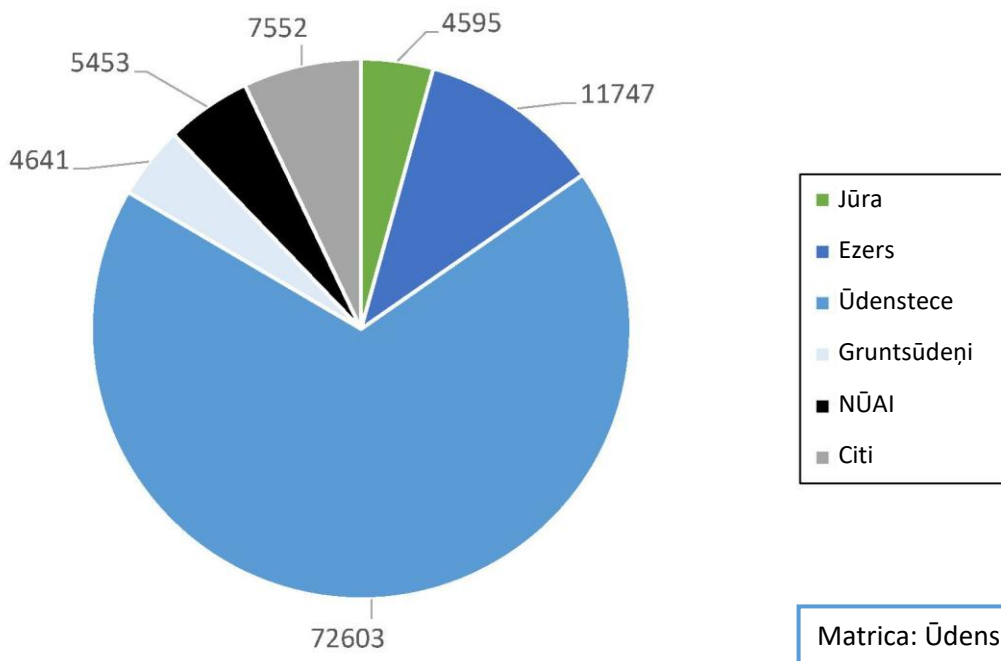
Kā visvairāk pārstāvēto matricu PFAS datu pieprasījumā ūdens paraugus iesniedza visas valstis (31. attēls), savukārt Vācijā un Polijā pārstāvētās ūdens matricas dati ir no *ICES* (Starptautiskā Jūras pētniecības padome). Dažus papildu datus par ūdens matricu no iekšzemes ūdeņiem iesniedza Vācija (atsevišķs ziņojums tika saņemts arī no Saksijas federālās zemes), kas dažu datu problēmu dēļ netika iekļauti sākotnējā datubāzē. No Polijas tika saņemta arī atbilde, ka pašlaik ārpus Baltijas jūras monitoringa programmas netiek veikts regulārs valsts monitorings piekrastes ūdeņos, iekšzemes ūdeņos vai gruntsūdeņos attiecībā uz PFAS.



31. attēls. Ūdens matricas datu punkti, par kuriem ziņojusi katra valsts

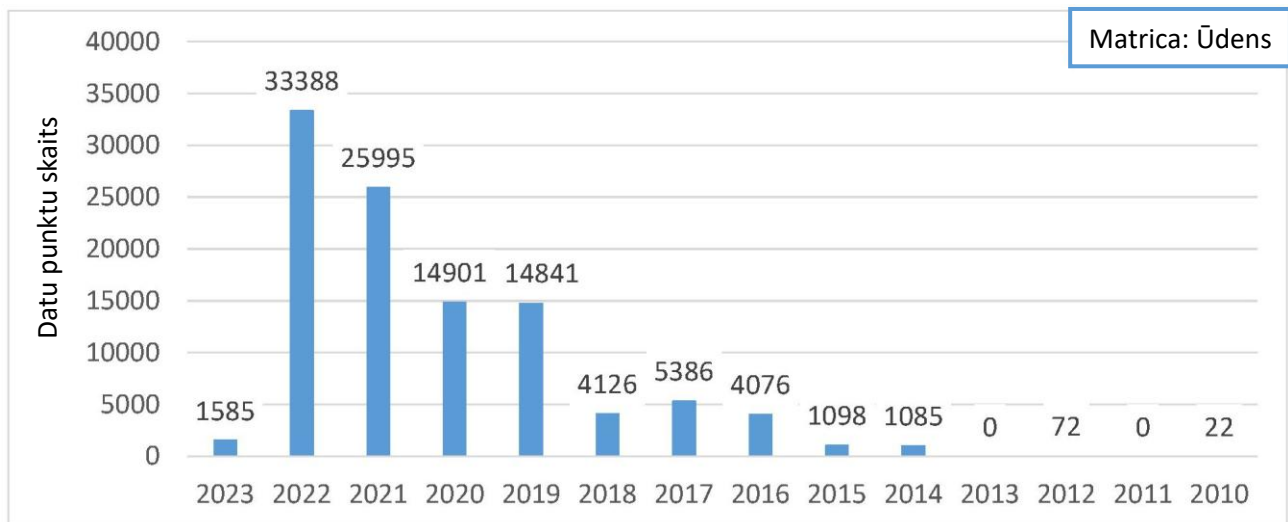
32. attēlā parādīti dažādie ūdens avoti, no kuriem ņemti paraugi. Lielākā daļa (gandrīz 80%) ūdens matricu rezultātu ir paraugi, kas ņemti no iekšzemes ūdeņiem, proti, ezeriem un strautiem (tostarp upēm), un tikai aptuveni 5% ūdens paraugu ir no jūras vides. Liela daļa paraugu tika ņemti arī no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām (NŪAI), kas tiks aplūkotas atsevišķi vēlāk.

Kategorijā "Citi" 32. attēlā, kas veido aptuveni 7% no kopējā ūdens paraugu skaita, ir iekļauti visi pārējie rezultāti, tostarp datu punkti bez norādīta avota, kā arī dati no izskalošā ūdens, tehnoloģisko ūdeņu, caurtekošā ūdens un lietusūdeņu paraugiem.



32. attēls. Ūdens datu punkti, kas sadalīti pēc ūdens avota

Lai gan 2023. gada jūnijā izsūtītajā datu pieprasījuma dokumentā bija uzsvērts, ka mēs galvenokārt meklējam datus par laikposmu pēc 2016./2017. gada, jo daži monitoringa dati par mikropiesārņotājiem tika savākti iepriekšējā datu pieprasījumā, lielākā daļa ziņotāju valstu mums sniedza saites uz savām valsts datubāzēm, kas ļāva lejupielādēt visus attiecīgos datus. 33. attēlā izcelts ūdens matricas datu sadalījums pa paraugu ņemšanas gadiem, kas liecina par ievērojamu PFAS monitoringa pieaugumu ūdens fāzē, īpaši kopš 2014. gada. Agrākajos PFAS rezultātos parasti ir mazāk būtisku datu, jo noteikšanas robežas (LOD) lielākajai daļai vielu bija 2–3 reizes augstākas nekā pašreizējais standarts (30 ng/l LOD 2010. gadā pret 0,1 ng/l 2023. gadā).



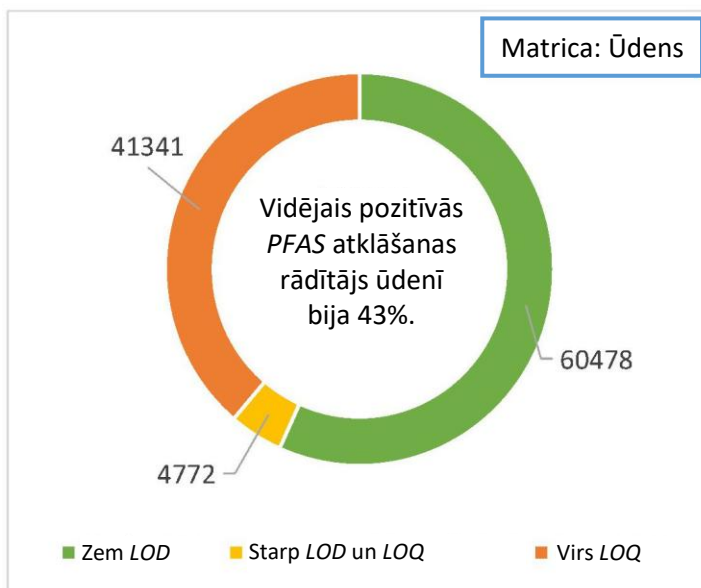
33. attēls. Ūdens matricas datu sadalījums pa gadiem

Lai gan datu punktiem ūdenī ir dažādas LOD, kas ar jaunākiem rezultātiem kļūst arvien precīzākas, tikai pāris no paziņotajiem datu punktiem neatbilst pašreizējai ES ziņošanas robežai (LOR) attiecībā uz PFAS, kas atkarībā no konkrētās vielas svārstās no 10 līdz 50 ng/l. LOR tiek izmantota daudzos vides standartos, lai norādītu minimālo nepieciešamo jutību, kam analītiskajai metodei jāatbilst, lai rezultātus varētu uzskatīt par derīgiem. To parasti definē kā zemāko kalibrēšanas līmeni, ko var sasniegt 90% no veiktajām analītiskajām sērijām, un tai jābūt vienādai vai lielākai par metodes kvantitatīvās noteikšanas robežu (LOQ), bet tās noteikšanas specifika var atšķirties atkarībā no vielu grupas, kurai tā tiek izmantota.

Tajā pašā laikā ir svarīgi pieminēt, ka pašreizējās LOR attiecībā uz PFAS vēl nav koriģētas, pamatojoties uz jaunajiem PFAS VKS, kas noteikti "Nulles piesārņojuma rīcības plānā". Tā kā jaunā ierosinātā sliekšņa vērtība PFOA ekvivalentam 24 PFAS summā ir 4,4 ng/l, visas pašreizējās LOR ir augstākas par jauno VKS, un tāpēc ir sagaidāms, ka LOR tiks attiecīgi mainītas nākotnē, ja tiesību aktos tiks pieņemta jaunā PFAS VKS pieeja.

Aplūkojot visus ūdens matricas datu punktus (34. attēls), PFAS kopumā tika konstatētas virs attiecīgajām LOD 43% gadījumu, un 39% no visām PFAS analizēm ūdens matricā bija virs kvantitatīvās noteikšanas robežas (LOQ).

Lai tālāk analizētu datus, ir nepieciešamas dažas sliekšņa vērtības jeb robežvērtības. Pašlaik HELCOM sistēmā ir PFOS rādītājs ar sliekšņa vērtībām biotai (9,1 µg/kg muskuļaudu masas) un jūras ūdeņiem (0,00013 µg/l jeb 0,13 ng/l). Pašreizējos ES vides kvalitātes standartos (VKS) virszemes ūdeņiem PFOS gada vidējā robežvērtība iekšzemes ūdeņos ir 0,65 ng/l. Tā kā ūdens matricas datu kopa ietver datu punktus par 51 dažādu PFAS vielu un galvenokārt datus no iekšzemes ūdeņiem, šīs sliekšņa vērtības nav pietiekamas, lai analizētu lielāko daļu datu.



34. attēls. PFAS atklāšanas rādītāji ūdens paraugos, n=106 591

Kā daļa no "Nulles piesārņojuma rīcības plāna", ar ko EK nāca klajā 2022. gada oktobrī, tika ierosināts pašreizējo PFOS specifisko ierakstu Ūdens pamatdirektīvas prioritāro vielu sarakstā (X pielikums) mainīt uz 24 PFAS summāro ierakstu, tostarp jaunu VKS summārajai vērtībai, pamatojoties uz PFOA toksicitāti. Katrai no ierosinātajām 24 PFAS tika piešķirts relatīvā iedarbīguma koeficients (RIK) attiecībā pret PFOA, kas ļauj summēt dažādu vielu koncentrācijas. Jaunā ierosinātā VKS vērtība 24 PFAS summai ir 0,0044 µg/l ūdenī un 0,0077 µg/kg biotā.

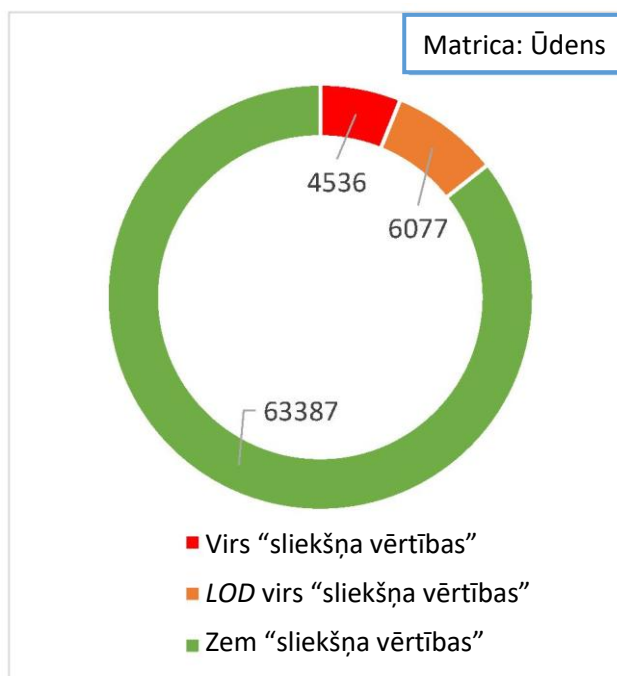
Izmantojot šos RIK kopā ar ierosināto VKS vērtību summai, ir iespējams aprēķināt "sliekšņa vērtības" katrai no 24 PFAS – lai gan faktiskajā monitoringa un novērtēšanas praksē šīs sliekšņa vērtības nebūtu piemērojamas, tām vajadzētu būt pietiekamām, lai tās varētu izmantot pašreizējā monitoringa datu vākšanā. ES sarakstā iekļautās 24 PFAS, to relatīvā iedarbīguma koeficienti un atvasinātās "sliekšņa vērtības" ir parādītas 19. tabulā. Šai pieejai PFOS sliekšņa vērtība arī tiks aprēķināta tādā pašā veidā, lai gan iegūtā sliekšņa vērtība 2,2 ng/l ir ievērojami augstāka par iepriekšējo sliekšņa vērtību 0,65 ng/l iekšzemes ūdeņiem un 0,13 ng/l jūras ūdeņiem.

19. tabula. Atvasinātās “sliekšņa” vērtības 24 PFAS, kas norādītas, pamatojoties uz PFOA ekvivalento sliekšņa vērtību 24 PFAS summai un katras vielas relatīvā iedarbīguma koeficientiem, kas ierosināti “Nulles piesārņojuma rīcības plānā”.

Vielā	RIK	ES ūdens “sliekšņa vērtība” (ng/l PFOA ekv.)	Vielā	RIK	ES ūdens “sliekšņa vērtība” (ng/l PFOA ekv.)
PFOA	1	4,4	PFHpA	0,505	8,71
PFOS	2	2,2	PFTTrDA	1,65	2,67
PFHxS	0,6	7,33	PFHpS	1,3	3,38
PFNA	10	0,44	PFDS	2	2,2
PFBS	0,001	4400	PFTTeDA	0,3	14,67
PFHxA	0,01	440	PFHxDA	0,02	220
PFBA	0,05	88	PFOcDA	0,02	220
PFPeA	0,03	146,67	HFPO-DA (Gen X)	0,06	73,33
PFPeS	0,3005	14,64	ADONA	0,03	146,67
PFDA	7	0,63	6: 2 FTOH	0,02	220
PFDODA	3	1,47	8: 2 FTOH	0,04	110
PFUnDA	4	1,1	C6O4	0,06	73,33

Izmantojot šīs “sliekšņa vērtības”, ir iespējams novērtēt visu 24 ES sarakstā iekļauto PFAS pārsniegumus. No aptuveni 100 000 datu punktu EMPEREST datubāzē 74 000 ir par sarakstā iekļautajām PFAS. Tā kā divām PFAS no saraksta (Gen X un C6O4) nav mērījumu nevienā datu kopā iekļautajā matricā un divām PFAS (6:2 FTOH un 8:2 FTOH) nav mērījumu ūdens matricā, 35. attēlā parādītajā novērtējumā faktiski ir iekļautas tikai 20 no 51 datu kopā iekļautās PFAS.

No analizētajiem datiem aptuveni 63 400 paraugiem jeb 85,7% mērījumu rezultāti atbilda ierosinātajiem drošajiem līmeņiem, bet 4536 paraugi jeb 6,1% no kopējā daudzuma nepārprotami pārsniedza 19. tabulā ierosināto sliekšņa vērtību. 6077 datu punkti jeb 8,2% no visām analizēm tika uzskatīti par “nepārlicinošiem”, jo, lai gan tika ziņots, ka mērījumu rezultāti ir zem LOD, pati piemērotā LOD bija virs ierosinātās sliekšņa vērtības. Jāatzīmē arī tas, ka 19 no 22 vielām (aptuveni 23 000 datu punktu) bija daži dati, kas atspoguļoti ar izomēriem specifisku analīzi (atsevišķi analizēti lineārie vai sazarotie izomēri). Tā kā šajā analīzes daļā dati par dažādiem izomēriem netika summēti (summēšana tika veikta vēlāk attiecīgajā nodaļā sniegtajā vispārējā novērtējumā), šo rezultātu pārsniegums virs sliekšņa vērtības var būt nedaudz par zemu novērtēts.



35. attēls. Ierosinātā PFAS 24 sliekšņa vērtības pārsniegumi pēc vienas vielas koncentrācijas (n=74000)

20. tabula. Visu 24 ES sarakstā iekļauto PFAS monitoringa datu kopsavilkums ūdens matricā

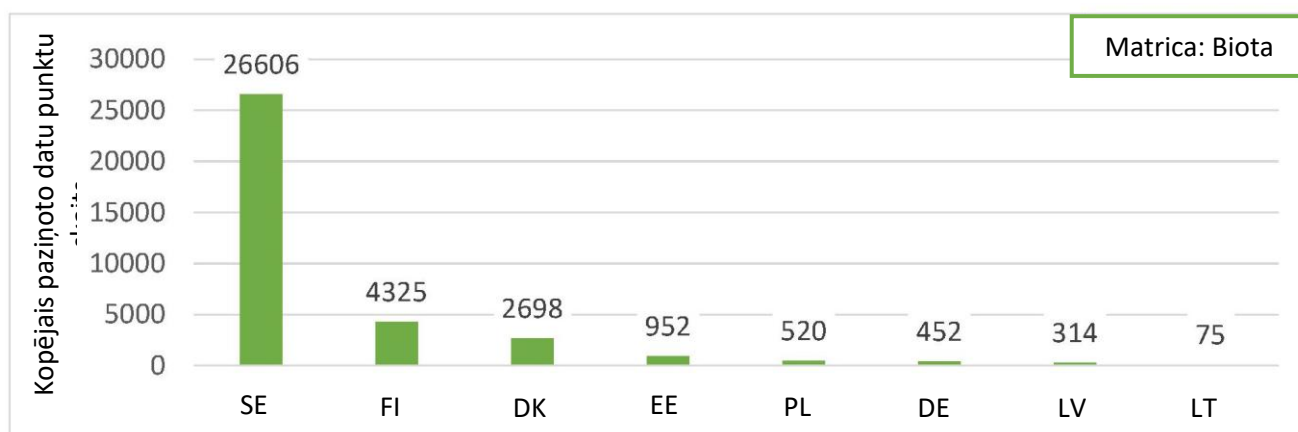
	Mērījumi					Virš sliekšņa vērtības			LOD problēmas		
	Viela	Kopā	Zem LOD	Starp LOD/LOQ	Virs LOQ	Virs LOD %	Nr.p.k.	% no kopējā	% no virs LOD	Nr.p.k.	% no kopējā
KARBONSKĀBES	PFBA	4864	1631	14	3219	66,5	30	0,62	0,93	8	0,16
	PFPeA	4036	1669	76	2291	58,6	23	0,57	0,97	4	0,10
	PFHxA	5171	1757	64	3350	66,0	10	0,19	0,29	1	0,02
	PFHpA	4482	1084	51	3347	75,8	231	5,15	6,80	162	3,61
	PFOA	7020	2051	44	4925	70,8	865	12,32	17,41	233	3,32
	PFNA	4413	2653	142	1618	39,9	929	21,05	52,78	1200	27,19
	PFDA	4215	3328	188	699	21,0	265	6,29	29,88	1121	26,60
	PFUnDA	3611	3139	194	278	13,1	188	5,21	39,83	992	27,47
	PFDoDA	3436	3169	194	73	7,8	22	0,64	8,24	856	24,91
	PFTTrDA	2468	2247	174	47	9,0	10	0,41	4,52	84	3,40
	PFTeDA	1985	1779	194	12	10,4	1	0,05	0,49	55	2,77
	PFHxDA	1810	1651	153	6	8,8	0	0,00	0,00	0	0,00
	PFOcDA	1795	1631	151	13	9,1	0	0,00	0,00	0	0,00
	SULFONSKĀBES	PFBS	4476	1554	88	2834	65,3	0	0,00	0,00	0
PFPeS		2122	1467	122	533	30,9	41	1,93	6,26	0	0,00
PFHxS		4218	1957	76	2185	53,6	321	7,61	14,20	167	3,96
PFHpS		2663	2152	163	348	19,2	85	3,19	16,63	160	6,01
PFOS		8437	3114	70	5253	63,1	1507	17,86	28,31	855	10,13
PFDS		2770	2548	174	48	8,0	8	0,29	3,60	179	6,46
6: 2 FTOH		0	0	0	0		0			0	
8: 2 FTOH		0	0	0	0		0			0	
HFPO-DA	0	0	0	0		0			0		
ADONA	8	8	0	0	0,0	0	0,00		0	0,00	
C6O4	0	0	0	0		0			0		

21. tabula. Visu citu PFAS monitoringa datu kopsavilkums ūdens matricā

Viela	Mērījumi				
	Kopā	Zem LOD	Starp LOD/LOQ	Virš LOQ	Virš LOD %
4:2 diPAP	8	8	0	0	0,0
6:2 diPAP	8	6	0	2	25,0
8:2 diPAP	39	39	0	0	0,0
10:2 diPAP	8	8	0	0	0,0
4:2 FTS	1409	1215	172	22	13,8
6:2 FTS	2414	1762	152	500	27,0
8:2 FTS	1459	1267	173	19	13,2
10:2 FTS	81	81	0	0	0,0
6:2 CI-PFESA	8	8	0	0	0,0
8:2 CI-PFESA	8	8	0	0	0,0
PF-3,7-DMOA	1159	985	174	0	15,0
PFECHS	0	0	0	0	
FOSA	2492	1968	170	354	21,0
FOSAA	1203	1001	193	9	16,8
FOSE	0	0	0	0	
N-EtFOSA	1166	992	29	145	14,9
N-EtFOSAA	1319	1124	173	22	14,8
N-EtFOSE	1166	989	173	4	15,2
N-MeFOSA	1197	1022	174	1	14,6
N-MeFOSAA	1213	1029	173	11	15,2
N-MeFOSE	1166	987	174	5	15,4
PFNS	1872	1644	166	62	12,2
PFDoDS	1505	1331	166	8	11,6
3:3 FTA	8	8	0	0	0,0
5:3 FTA	8	6	0	2	25,0
7:3 FTA	8	8	0	0	0,0
FHxSA	15	0	0	15	100,0
FBSA	3	0	0	3	100,0
HPFHpA	1244	1062	174	8	14,6
H2PFDA	0	0	0	0	
H4PFUnDA	85	85	0	0	0,0
PFPeDA	0	0	0	0	
PFUnDS	431	431	0	0	0,0
PFTTrDS	331	330	0	1	0,3
TFA	104	76	0	28	26,9

2. daļa. Biotas matrica

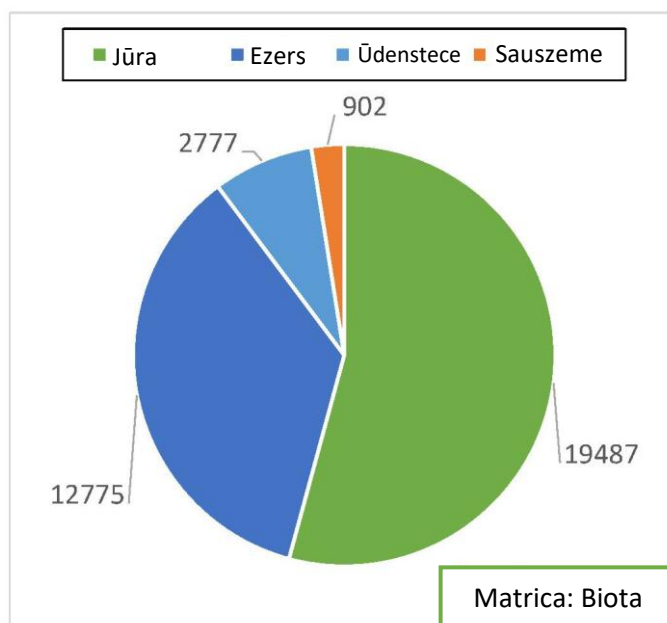
Attiecībā uz biotu kā otro visvairāk aizpildīto matricu datu kopā paraugi tika paziņoti no visām valstīm (36. attēls). Attiecībā uz Poliju datubāzē iekļauti tikai ICES iesniegtie dati, bet attiecībā uz pārējām valstīm ir iekļautas arī valstu datubāzes vai citi datu avoti. Biotas datubāzē ir aptuveni 36 000 atsevišķu datu punktu un rezultāti par 40 dažādām PFAS vielām, no kurām par 22 vielām tika paziņoti arī specifiski izomēru dati. Kopumā tika ziņots arī par 9 dažādiem summāriem parametriem, sākot no divām dažādām PFOS un PFOA summām līdz lielākai 22 PFAS summai. Šajā rezultātu kopsavilkuma kārtā summārie parametri netika iekļauti analizē.



36. attēls. Biotas matricas datu punkti, par kuriem ziņojusi katra valsts

Atšķirībā no ūdens matricas lielākā daļa biotas paraugu tika ņemti no jūras vides, pārstāvēt kopumā 54% no visiem datu punktiem (a). Interesanti, ka ievērojams datu apjoms – aptuveni 900 datu punktu jeb 2,5% no kopējā datu kopuma – tika ziņots arī par PFAS sauszemes dzīvniekos, piemēram, ūdros vai ziemeļbrīžos. To var uzskatīt par norādi uz PFAS bīstamību un izplatību, jo vielu atšķirīgās mobilitātes un bioakumulācijas spējas dēļ tās var atrasties ļoti dažādos avotos un matricās.

Otra lielākā biotas datu apakšgrupa bija paraugi, kas ņemti no ezeriem, kuriem salīdzinājumā ar jūras datiem būtu jāsniedz vispārēja norāde par jaunāko PFAS vielu izplatību, jo tie atrodas tuvu potenciālajiem piesārņojuma avotiem.



37. attēls. Biotas datu punkti pēc paraugu avota

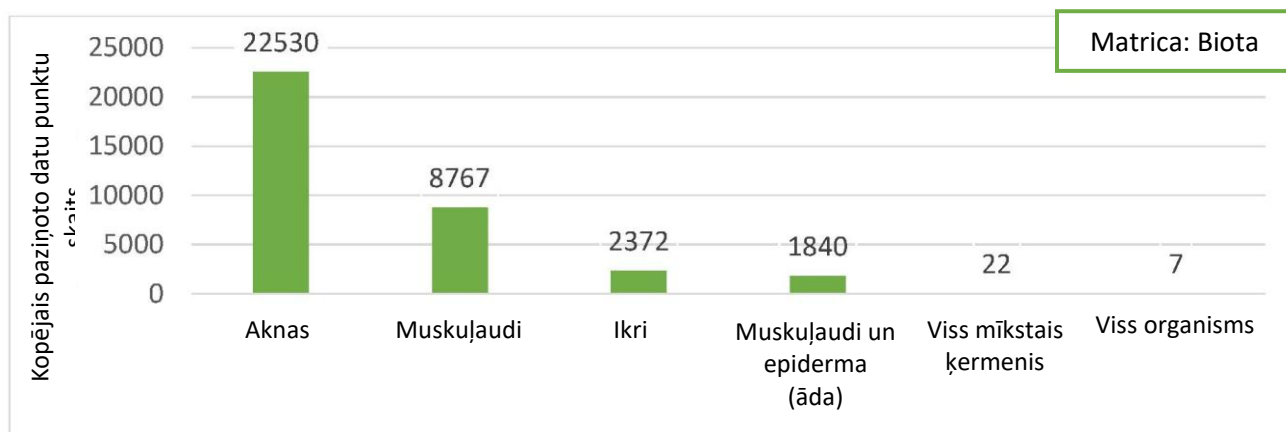
Aplūkojot iesniegto datu laika profilu, ir skaidrs, ka PFAS analīze no biotas ir veikta ilgākā laika posmā nekā no ūdens, jo no piegādātajām valsts datubāzēm bija iespējams savākt datus par līdz pat 2000. gadu (38. attēls). Tā kā dažās valstīs ir biotas paraugu arhīvs, daži no šiem rezultātiem varētu būt iegūti, analizējot vecākus arhivētos paraugus pēc PFAS problēmas atklāšanas. Vēl viena redzama atšķirība starp ūdens un biotas paraugiem ir tā, ka, lai gan lejupeļāde no valstu datubāzēm tika veikta 2023. gada beigās, lielākā daļa jaunāko biotas rezultātu ietver datus tikai no 2022. gada, kas arī šķiet nepietiekami apkopoti salīdzinājumā ar iepriekšējiem gadiem.

Kopš 2007. gada joprojām ir vērojama tendence, ka biotas analīzei tiek pievērsta lielāka uzmanība, un 2013.–2014. gadā vērojams lielāks kāpums. Tā kā dažas valstis daļu vides monitoringa veic divreiz gadā vai pat biežāk, datu apjoms no gada uz gadu var ievērojami atšķirties.



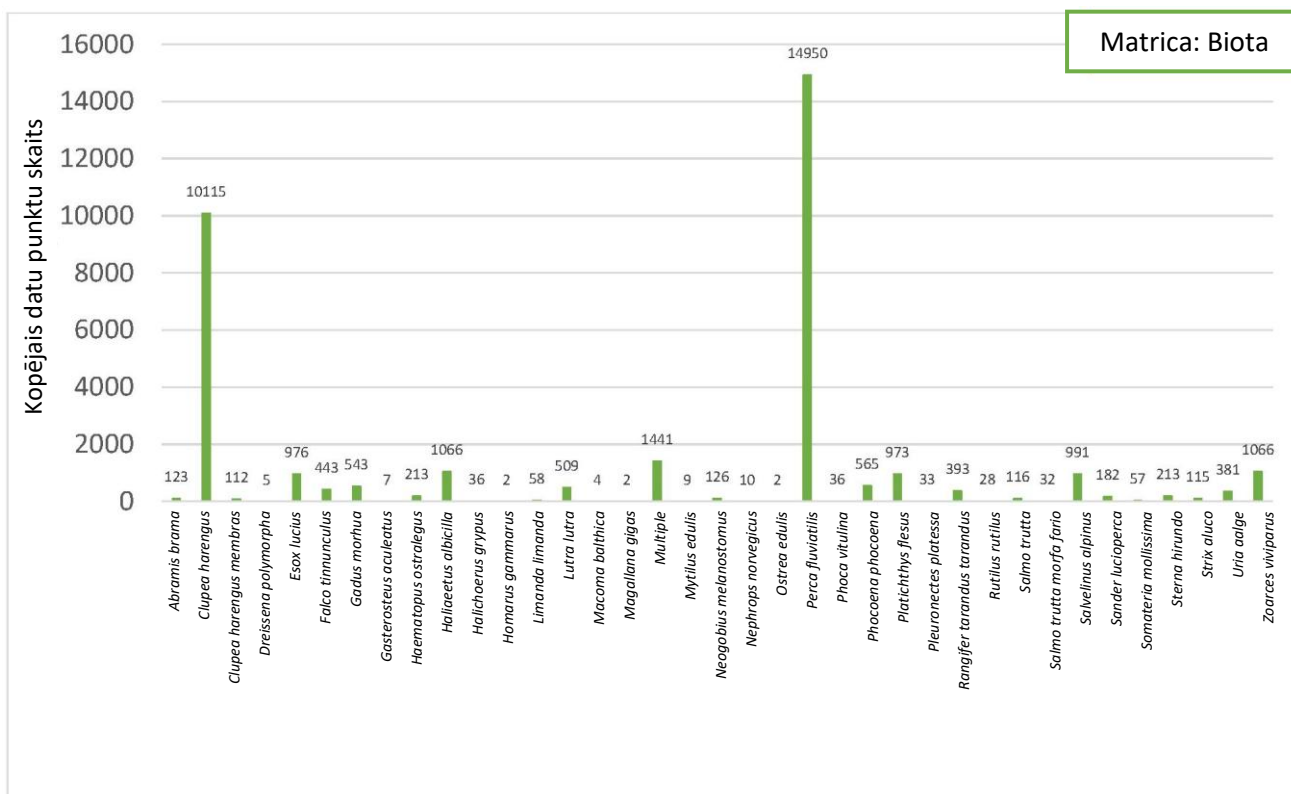
38. attēls. Biotas datu sadalījums pa gadiem

Biotas paraugu sadalījums, pamatojoties uz parauga frakciju/audiem, ir iezīmēts 39. attēlā. Paraugi, kas bija apzīmēti kā "fileja", tika apvienoti kategorijā "muskuļaudi". Ar monitoringa ekspertiem tika apspriests arī atšķirīgais audu izmantojums vides monitoringā. Piemēram, aknu audos parasti ir lielāka vielu koncentrācija, kas ļauj labāk noteikt dažādus mikropiesārņotājus, savukārt muskuļaudos ir daudz lielāks tilpums, kas ļauj iegūt lielāku kopējo parauga lielumu un sniedz plašākas analīzes iespējas. Tika arī norādīts, ka dažos gadījumos vēlamais audu veids tiek izvēlēts vēsturisku iemeslu dēļ, jo pārrēķina koeficientus starp dažādiem audu veidiem ir sarežģīti iegūt un izmaiņas var traucēt ilgstošām laikrindām. Pašreizējā lielākas datu kopas analīzē netika izmantoti pārrēķina koeficienti starp aknu un muskuļaudu paraugiem (lai gan tie ir iekļauti vēlāk veiktajā PFOS specifiskajā analīzē).



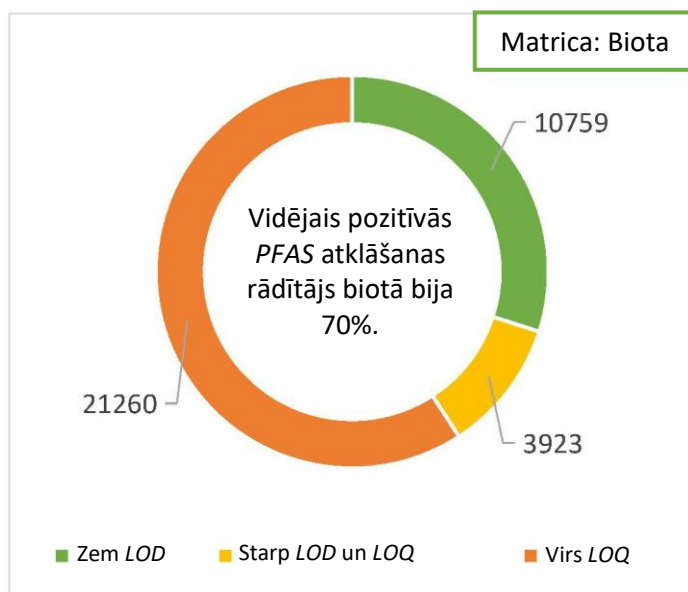
39. attēls. Biotas datu sadalījums pēc parauga frakcijas

Nav pārsteigums, ka lielākās biotas analīzes apakšgrupas tika ziņotas par siļķēm (*Clupea harengus*) un asariem (*Perca fluviatilis*) (40. attēls), bet lielākas (aptuveni 1000 datu punktu) arī par līdakām (*Esox Lucius*), jūras ērgli (*Heliaeetus albicilla*), plekstēm (*Platichthys flesus*), palijām (*Savelinus alpinus*) un zušiem (*Zoarces vivparus*). Turpmākai analīzei abas siļķu pasugas (*Clupea harengus* un *Clupea harengus membras*) tika summētas kopā, un tas pats tika izdarīts ar divām laša pasugām (*Salmo trutta* un *Salmo trutta morfa fario*). Plašākā mērogā HELCOM holistiskajos novērtējumos (HOLAS) tika izmantoti dati par siļķēm, lai novērtētu atklātās jūras apgabalus, un dati par asariem – lai novērtētu piekrastes ūdeņus, savukārt pirmajā datu novērtējumā visas sugas tiks izmantotas vienā datu kopā.



40. attēls. Biotas datu kopas sugu sadalījums

Aplūkojot visus dažādos biotas paraugus kopā, nenošķirot parauga avotu, sugu vai analizējamo audu, PFAS pozitīvās atklāšanas vidējais rādītājs bija 70% (41. attēls). Tas ir ievērojami vairāk nekā tas pats atklāšanas rādītājs ūdens paraugos (43%), un kopumā tas norāda uz augstāku biotas analīžu sekmīguma līmeni nekā ūdenim. Tajā pašā laikā gan ūdens paraugu ņemšana, gan analīze parasti ir ievērojami lētāka nekā biotas paraugu ņemšana. Padziļināti pētot konkrētu vielu atklāšanas rādītājus, vajadzētu būt redzamai arī atšķirībai starp jaunākām un vecākām PFAS, jo ūdens matricai būtu jāatspoguļo PFAS izmantošana šodien, bet biotai – PFAS izmantošana nesenā pagātnē.



41. attēls. PFAS atklāšanas rādītāji biotas paraugos, n=35942

Lai izpētītu konkrētās vielas un to, vai iepriekš minētie LOQ rezultāti rada bažas, atkal ir nepieciešamas sliekšņa vērtības. Pašreizējā HELCOM PFOS rādītājā izmanto cilvēka veselības VKS, kas balstīts uz pašreizējo ES VKS dokumentāciju, proti, 9,1 µg/kg ww, kas, kā minēts iepriekš, ir izmantots, pamatojoties uz datiem par siļķēm un mencām, lai novērtētu atklātās jūras apgabalus, un datiem par plekstēm, jūras mēlēm, zušiem un asariem, lai novērtētu piekrastes ūdeņus. VKS galvenokārt izmanto muskuļaudu, muskuļaudu un epidermas vai veselu zivju audu tipiem; aknu audiem piemēro pārrēķina koeficientu 17,9, jo zivju aknās toksīni uzkrājas lielākā bioakumulācijā.

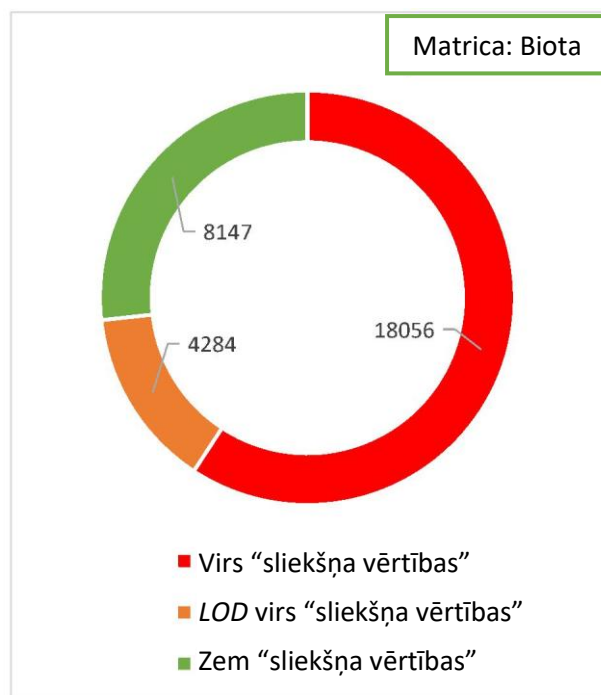
Lai atkal aplūkotu plašāku PFAS apakšgrupu, tāpat kā ūdens matricas apakšnodaļā, pārrēķini, pamatojoties uz jauno ES “Nulles piesārņojuma rīcības plāna” priekšlikumu par PFAS grupas pieeju, tiek piemēroti arī biotai. Kā paskaidrots iepriekš, šajā pieejā katrai no ierosinātajām 24 PFAS tika piešķirts relatīvā iedarbīguma koeficients (RIK) attiecībā pret PFOA, kas ļauj summēt dažādu vielu koncentrācijas. Jaunā ierosinātā VKS vērtība 24 PFAS summai biotā ir 0,077 µg/kg ww PFOA ekv., kas ir vairākas reizes zemāka par iepriekš noteikto PFOS robežu. Izmantojot VKS summāro vērtību kopā ar ierosinātajām RIK vērtībām, ir iespējams aprēķināt “sliekšņa vērtības” katrai no 24 PFAS, kas ir norādītas 22. tabulā.

22. tabula. Atvasinātās “sliekšņa” vērtības 24 PFAS, kas norādītas, pamatojoties uz PFOA ekvivalento sliekšņa vērtību 24 PFAS summai un katras vielas relatīvā iedarbīguma koeficientiem, kuri ierosināti “Nulles piesārņojuma rīcības plānā”.

Viela	RIK	ES biotas sliekšņa vērtība (µg/kg ww PFOA ekv.)	Viela	RIK	ES biotas sliekšņa vērtība (µg/kg ww PFOA ekv.)
PFOA	1	0,077	PFHpA	0,505	0,152
PFOS	2	0,039	PFTTrDA	1,65	0,047
PFHxS	0,6	0,128	PFHpS	1,3	0,059
PFNA	10	0,008	PFDS	2	0,039
PFBS	0,001	77	PFTeDA	0,3	0,257
PFHxA	0,01	7,7	PFHxDA	0,02	3,85
PFBA	0,05	1,54	PFOcDA	0,02	3,85
PFPeA	0,03	2,567	HFPO-DA (Gen X)	0,06	1,283
PFPeS	0,3005	0,256	ADONA	0,03	2,567
PFDA	7	0,011	6:2 FTOH	0,02	3,850
PFDoDA	3	0,026	8:2 FTOH	0,04	1,925
PFUnDA	4	0,019	C6O4	0,06	1,283

Šīs “sliekšņa vērtības” ļauj novērtēt pārsniegumus visu 24 ES sarakstā iekļauto PFAS datu punktiem. No aptuveni 36 000 biotas datu punktu 30 500 mērījumu attiecās uz kādu no sarakstā iekļautajām PFAS; praksē tikai 19 no 24 PFAS datu kopā bija iekļauti jebkādi mērījumi, bet 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, GenX (HFPO-DA), ADONA un C6O4 biotā nebija neviena paziņota mērījuma. 19 PFAS mērījumu novērtējums ir parādīts 14. attēlā un turpmākajās tabulās – 23., 24. un 25. tabulā.

No analizētajiem datiem 60% biotas paraugu mērījumu rezultāti liecina, ka atsevišķu PFAS vielu vērtības pārsniedz jaunās ierosinātās PFAS summāros VKS. Liela daļa rezultātu (14%) arī bija “nepārlicinoši”, jo, lai gan par mērījumiem tika ziņots saskaņā ar LOD, piemērotā LOD pārsniedza jaunās ierosinātās sliekšņa vērtības. Vēlreiz jāatzīmē, ka attiecībā uz visām 19 PFAS bija daži dati, kas sadalīti pa dažādiem izomēriem, tāpēc vēl vairāk paraugu varētu pārsniegt sliekšņa vērtību.



42. attēls. Ierosinātās 24 PFAS sliekšņa vērtības pārsniegumi pēc vienas vielas koncentrācijas (n=30487)

23. tabula. Visu 24 ES sarakstā iekļauto PFAS monitoringa datu kopsavilkums biotas paraugos

	Mērījumi					Virš sliekšņa vērtības			LOD problēmas		
	Viola	Kopā	Zem LOD	Starp LOD/LOQ	Virš LOQ	Virš LOD %	Nr.p.k.	% no kopējā	% no virš LOD	Nr.p.k.	% no kopējā
KARBONSKĀBES	PFBA	414	319	59	36	22,9	24	5,80	25,26	0	0,00
	PFPeA	264	162	73	29	38,6	21	7,95	20,59	0	0,00
	PFHxA	1547	1080	355	112	30,2	3	0,19	0,64	0	0,00
	PFHpA	1442	965	350	127	33,1	145	10,06	30,40	430	29,82
	PFOA	2536	1333	267	936	47,4	986	38,88	81,96	1074	42,35
	PFNA	2477	442	120	1915	82,2	2035	82,16	100,00	442	17,84
	PFDA	2532	346	49	2137	86,3	2185	86,30	99,95	341	13,47
	PFUnDA	2528	325	69	2134	87,1	2201	87,06	99,91	325	12,86
	PFDoDA	2054	282	95	1677	86,3	1770	86,17	99,89	265	12,90
	PFTrDA	1837	143	59	1635	92,2	1672	91,02	98,70	122	6,64
	PFTeDA	1600	465	111	1024	70,9	563	35,19	49,60	111	6,94
	PFHxDA	210	186	18	6	11,4	0	0,00	0,00	0	0,00
	PFOcDA	201	185	15	1	8,0	0	0,00	0,00	0	0,00
SULFONSKĀBES	PFBS	1257	870	297	90	30,8	0	0,00	0,00	0	0,00
	PFPeS	28	16	12	0	42,9	6	21,43	50,00	16	57,14
	PFHxS	2135	877	446	812	58,9	661	30,96	52,54	463	21,69
	PFHpS	338	184	32	122	45,6	98	28,99	63,64	44	13,02
	PFOS	4858	210	75	4573	95,7	4619	95,08	99,38	202	4,16
	PFDS	2229	1061	546	622	52,4	1067	47,87	91,35	449	20,14
	6: 2 FTOH	0	0	0	0		0			0	
	8: 2 FTOH	0	0	0	0		0			0	
	HFPO-DA	0	0	0	0		0			0	
	ADONA	0	0	0	0		0			0	
	C6O4	0	0	0	0		0			0	

24. tabula. 19 PFAS mērijumu un robežu pārsniegumu kopsavilkums par visiem biotas datiem, sadalīts pa paraugu vidi. # – paraugu skaits; >LOD % – paraugu procentuālā daļa, kas pārsniedz LOD; >SV % – paraugu procentuālā daļa, kas pārsniedz aprēķināto sliekšņa vērtību !LOD % – paraugu procentuālā daļa, kuru LOD vērtības pārsniedz sliekšņa vērtības.

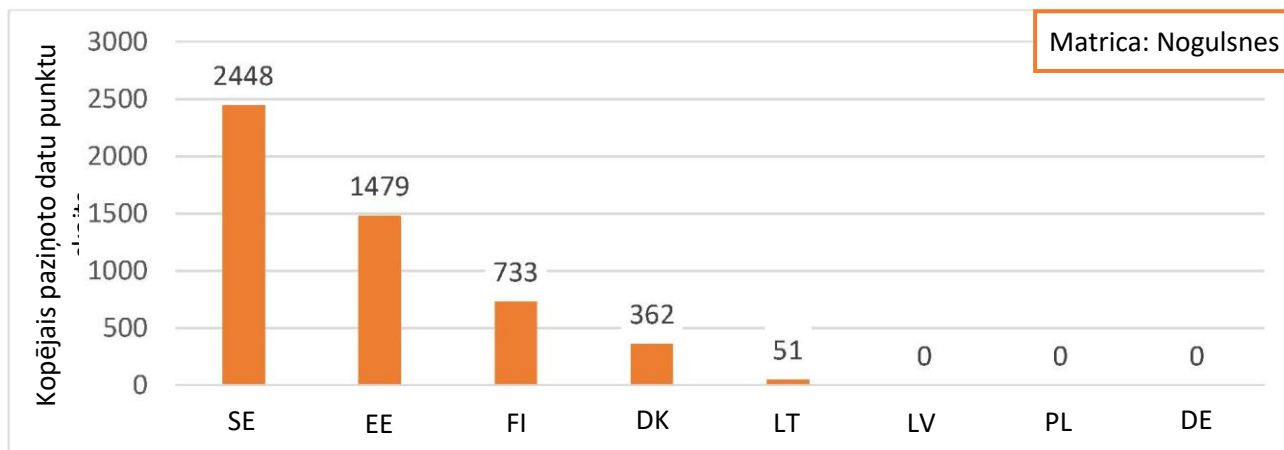
	JŪRAS ŪDENS				STRAUTI				EZERI				SAUSZEME			
	Nr.p.k.	> LOD %	> SV %	!LOD %	Nr.p.k.	> LOD %	> SV %	!LOD %	Nr.p.k.	> LOD %	> SV %	!LOD %	Nr.p.k.	> LOD %	> SV %	!LOD %
PFBA	159	13,8	11,9	0,0	85	14,1	5,9	0,0	170	35,9	0,0	0,0	0			
PFPeA	107	21,5	13,1	0,0	27	25,9	18,5	0,0	130	55,4	1,5	0,0	0			
PFHxA	823	28,7	0,4	0,0	92	14,1	0,0	0,0	582	35,2	0,0	0,0	50	26,0	0,0	0,0
PFHpA	766	33,7	10,4	32,2	44	31,8	25,0	18,2	601	32,9	8,5	29,1	31	22,6	9,7	0,0
PFOA	1308	64,8	56,2	25,5	374	14,4	13,6	76,7	819	33,2	20,8	54,8	35	85,7	85,7	14,3
PFNA	1292	91,7	91,7	8,3	287	35,5	35,5	64,5	811	81,5	81,5	18,5	87	100,0	100,0	0,0
PFDA	1309	90,5	90,4	9,2	279	48,0	48,0	52,0	857	91,1	91,1	8,9	87	100,0	100,0	0,0
PFUnDA	1310	92,6	92,4	7,4	287	43,2	43,2	56,8	846	92,3	92,3	7,7	85	100,0	100,0	0,0
PFDoDA	1124	85,6	85,5	13,0	95	46,3	46,3	53,7	757	91,5	91,4	8,3	78	93,6	93,6	6,4
PFTTrDA	1055	90,6	88,8	7,4	41	82,9	82,9	17,1	676	95,4	95,0	4,6	65	90,8	90,8	9,2
PFTeDA	870	67,4	22,6	5,2	32	50,0	21,9	15,6	653	76,0	49,9	9,2	45	82,2	73,3	2,2
PFHxDA	100	0,0	0,0	0,0	20.	0,0	0,0	0,0	90	26,7	0,0	0,0	0			
PFOcDA	100	0,0	0,0	0,0	20.	0,0	0,0	0,0	81	19,8	0,0	0,0	0			
PFBS	689	29,5	0,0	0,0	36	22,2	0,0	0,0	501	29,5	0,0	0,0	31	90,3	0,0	0,0
PFPeS	10	0,0	0,0	100,0	6	0,0	0,0	100,0	12	100,0	50,0	0,0	0			
PFHxS	1215	73,6	42,3	13,3	235	20,4	15,7	72,3	617	40,2	11,5	21,4	68	100,0	57,4	0,0
PFHpS	182	42,3	25,3	20,9	28	28,6	7,1	21,4	101	43,6	31,7	0,0	27	92,6	66,7	0,0
PFOS	2946	97,2	96,8	2,7	394	86,5	86,5	13,5	1434	94,8	93,7	4,8	83	100,0	100,0	0,0
PFDS	1223	56,7	53,1	20,4	49	44,9	34,7	22,4	912	45,6	40,2	20,6	45	82,2	73,3	2,2

25. tabula. Visu citu PFAS monitoringa datu kopsavilkums biotas paraugos

Viela	Mērijumi				
	Kopā	Zem LOD	Starp LOD/LOQ	Virš LOQ	Virš LOD %
4:2 diPAP	0	0	0	0	
6:2 diPAP	0	0	0	0	
8:2 diPAP	0	0	0	0	
10:2 diPAP	0	0	0	0	
4:2 FTS	102	37	46	19	63,7
6:2 FTS	200	98	73	29	51,0
8:2 FTS	152	82	47	23	46,1
10:2 FTS	14	5	8	1	64,3
6:2 CI-PFESA	12	12	0	0	0,0
8:2 CI-PFESA	12	11	0	1	8,3
PF-3,7-DMOA	33	6	27	0	81,8
PFECHS	15	4	0	11	73,3
FOSA	3 278	599	328	2 351	81,7
FOSAA	17	0	16	1	100,0
FOSE	0	0	0	0	
N-EtFOSA	27	6	21	0	77,8
N-EtFOSAA	59	28	29	2	52,5
N-EtFOSE	27	6	21	0	77,8
N-MeFOSA	28	5	22	1	82,1
N-MeFOSAA	37	6	29	2	83,8
N-MeFOSE	27	6	21	0	77,8
PFNS	0	0	0	0	
PFDoDS	0	0	0	0	
3:3 FTA	0	0	0	0	
5:3 FTA	0	0	0	0	
7:3 FTA	0	0	0	0	
FHxSA	0	0	0	0	
FBSA	18	0	0	18	100,0
HPFHpA	48	16	30	2	66,7
H2PFDA	23	6	17	0	73,9
H4PFUnDA	23	6	16	1	73,9
PFPeDA	1 157	369	124	664	68,1
PFUnDS	0	0	0	0	
PFTTrDS	0	0	0	0	
TFA	0	0	0	0	

3. daļa. Nogulšņu matrica

Trešā matrica, kas tika apkopota PFAS datu pieprasījumā, bija nogulsnes, par kurām tika ziņots visretāk, un kopējā datu kopā bija tikai neliels skaits datu punktu (aptuveni 3,4% no visiem paziņotajiem datu punktiem). Dati par nogulsnēm tika saņemti (vai nu tieši, vai izmantojot ICES datus) tikai no Zviedrijas, Igaunijas, Somijas, Dānijas un Lietuvas (43. attēls). Dati par nogulsnēm no Latvijas, Polijas un Vācijas netika saņemti.

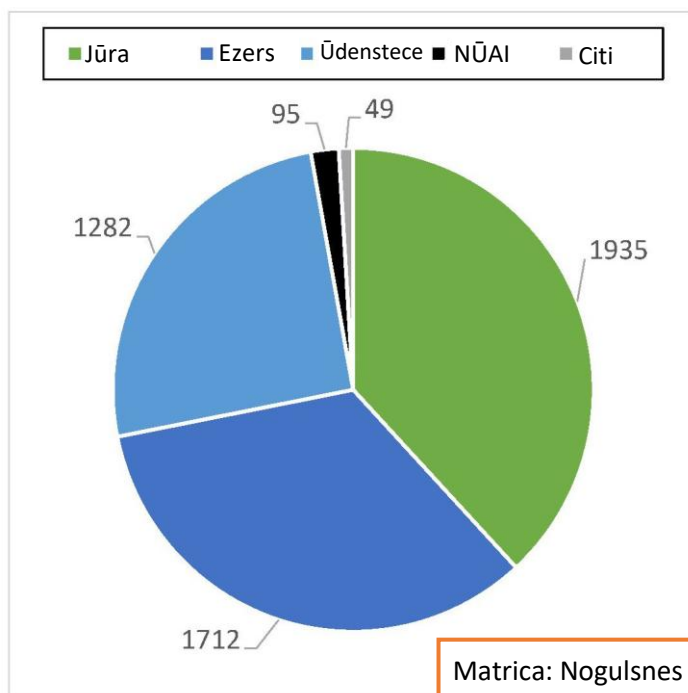


43. attēls. Nogulšņu matricas datu punkti, par kuriem ziņojusi katra valsts

Nogulšņu matricā bija iekļauti dati par 35 dažādām PFAS vielām, no kurām par 23 bija arī daži specifiski izomēru dati. Datubāzē tika iekļauts tikai viens summārais parametrs (4 PFAS summa no Dānijas), savukārt datu kopā bija ziņojumi par 17 dažādām vielām, kas izmērītas pēc TOP vielu analīzes.

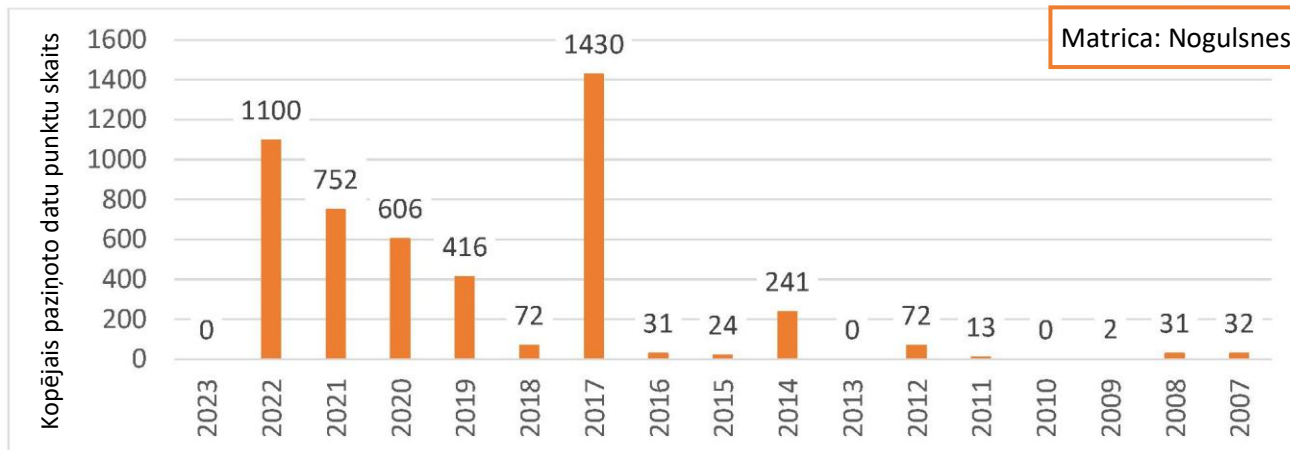
Nogulšņu paraugu sadalījums pēc to avota (44. attēls) bija diezgan vienmērīgi sadalīts starp jūras vidi, ezeriem un strautiem, attiecīgi aptuveni 38%, 35% un 25% no kopējā paraugu skaita katrā kategorijā. Neliels skaits vielu norādīja arī uz nogulsnēm, kas savāktas tieši pie notekūdeņu attīrīšanas iekārtu izplūdes vai citiem piesārņojuma avotiem (jahtu piestātnes).

Tā kā lielākā daļa nogulšņu datu tika lejupielādēti tieši no tiešsaistes datubāzēm, visagrākie iegūtie dati bija no 2007. gada (45. attēls), un lielākā daļa agrāko datu bija reti veiktas pārbaudes vai bija saistīti ar projektiem.



44. attēls. Nogulšņu datu punkti, kas sadalīti pēc paraugu avota

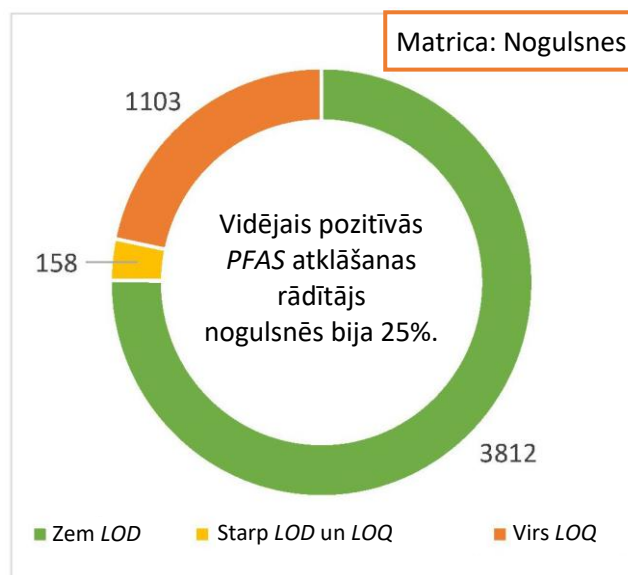
Pat pēc 2017. gada, kas ir gads ar visvairāk paziņotajiem nogulšņu datiem, ikgadējo datu punktu skaitu gadu no gada atšķiras, jo, līdzīgi kā biotas mērījumos, valstis ziņoja, ka nogulšņu monitoringa bieži notiek vairāku gadu ciklā ar 2–3 gadu pārtraukumiem starp secīgām paraugu ņemšanas reizēm. Datubāzēs vēl nebija pieejami dati par 2023. gadu, jo līdzīgi kā biotas datu gadījumā paraugu ņemšana, analīze un ziņošana ir ievērojami laukietilpīgāka nekā ūdens paraugu ņemšana.



45. attēls. Nogulšņu datu sadalījums pa gadiem

PFAS atklāšanas rādītāji nogulsnēm (46. attēls) bija ievērojami zemāki nekā ūdenim (43%) vai biotai (70%). Tā kā PFAS analīze parasti tiek veikta no nogulšņu augšējā slāņa, tai vajadzētu apstiprināt, ka PFAS joprojām ir diezgan “jauni” mikropiesārņotāji. Tā kā PFAS parasti biotiski nesadalās, paredzams, ka to uzkrāšanās nogulsnēs palielināsies, PFAS izkļūstot no biotiskā cikla.

Pretēji PFAS ūdens vai biotas paraugos pašlaik nav noteiktas sliekšņa vērtības ne PFOS, ne citām PFAS, ko plaši izmantotu HELCOM vai ES līmenī. Pat 2021. gada “Nulles piesārņojuma rīcības plānā”, kurā ierosinātas jaunas VKS vērtības 24 PFAS summai, kas tika izmantotas citām paraugu matricām, nav iekļautas nekādas sliekšņa vērtības nogulsnēm.



46. attēls. PFAS atklāšanas rādītāji nogulsnēs, n=5073

Norvēģija 2008. gadā ierosināja dažas vēsturiskas sliekšņa vērtības, norādot, ka PFOS beziedarbības koncentrācija ir 220 µg/kg sausas, hroniskā toksicitāte – 220–630 µg/kg sausas un akūta īstermiņa iedarbība – no 630 µg/kg sausas. Tomēr no visas datu kopas tikai trijos no kopumā 5000 datu punktiem PFAS koncentrācija ir lielāka par 220 µg/kg sausas (un visi trīs no šiem rezultātiem faktiski bija zem LOD, jo tikai LOD kopā ar atšķaidījuma efektu bija pārāk augsta vērtība). Turklāt tikai 17 datu punktos ir konstatēti pozitīvi mērījumi (virs LOD/LOQ), kas pārsniedz 10 µg/kg sausas, attiecībā uz jebkuru PFAS vai to summām. Tomēr, tā kā šīs sliekšņa vērtības tika ierosinātas 2008. gadā, pēdējo 15 gadu laikā vispārējās zināšanas par PFAS ir krasi pieaugušas, un sliekšņa vērtības būtu jāpārbauda vēlreiz. Salīdzinājumam, biotas sliekšņa vērtības ir ierosināts mainīt no 9,1 µg/kg ww (PFOS) uz 0,077 µg/kg ww (PFOA, kas ir 24 PFAS summa), kas norāda, cik ļoti jaunajos pētījumos ir palielinājies PFAS piesārņojuma bīstamības līmenis.

Tā kā nav iespējams izmantot sliekšņa vērtības, nogulšņu dati tiks sniegti, iekļaujot vienkāršu statistiku, piemēram, visu pozitīvo konstatējumu minimālās, maksimālās, vidējās un mediānas vērtības. Dati par visām iekļautajām PFAS vielām ir sniegti 26. tabulā. Līdzīgi kā biotas paraugos, no ES sarakstā iekļautajām 24 PFAS netika ziņots par 6:2 FTOH, 8:2 FTOH, GenX (HFPO-DA), ADONA un C6O4 mērījumiem nogulsnēs. Dati 27. tabulā ir sadalīti arī pa trim galvenajām paraugu ņemšanas vidēm – jūra, ezers un strauts.

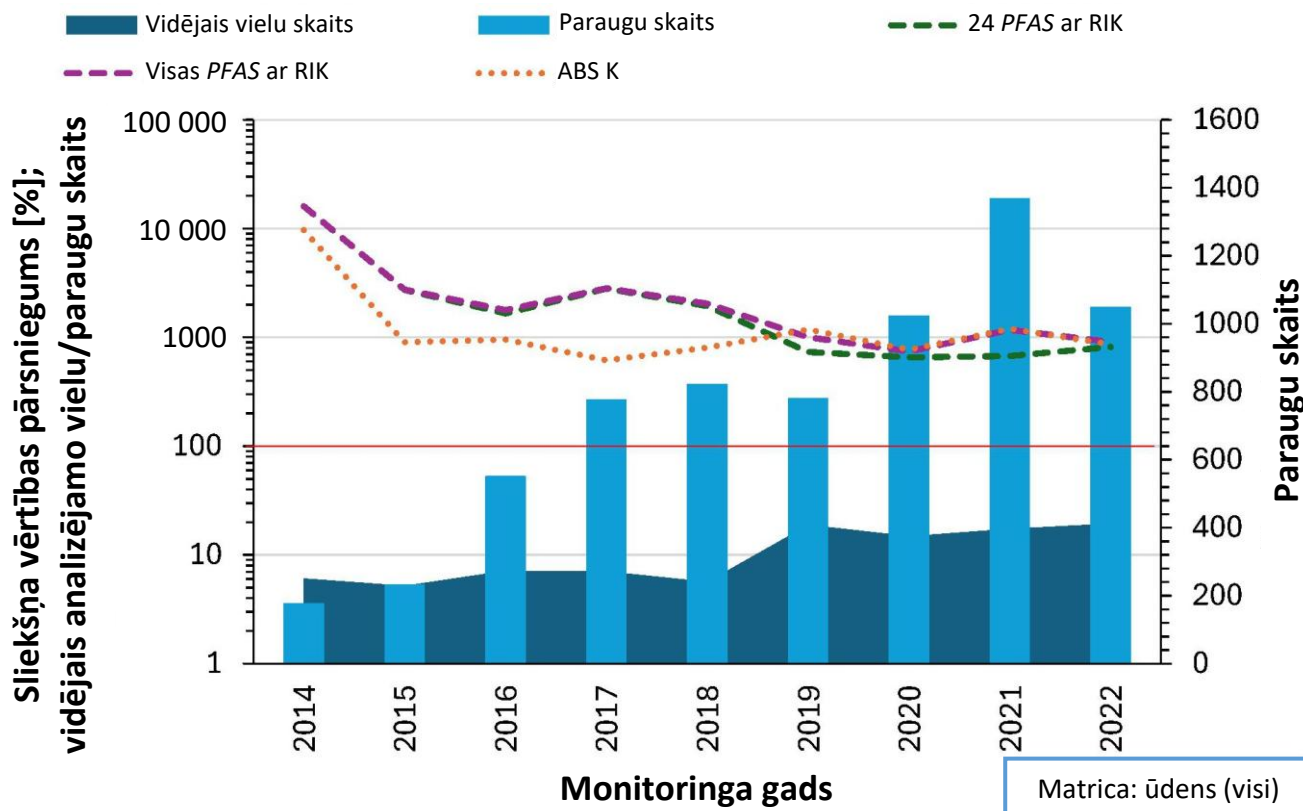
26. tabula. Visu nogulšņu matricas monitoringa datu kopsavilkums un statistika

Viela	Mērījumi					Pozitīva mērījumu statistika (visi rezultāti µg/kg sausas)			
	Kopā	Zem LOD	Starp LOD/LOQ	Virš LOQ	Virš LOD %	Min.	Maks.	Vidējā	Mediāna
PFBA	297	270	10	17	9,1	0,05	3,80	0,96	0,50
PFPeA	133	110	12	11	17,3	0,03	1,64	0,51	0,53
PFHxA	348	300	10	38	13,8	0,02	2,50	0,43	0,21
PFHpA	160	110	2	48	31,3	0,02	2,40	0,51	0,21
PFOA	406	311	18	77	23,4	0,02	6,80	1,33	0,33
PFNA	348	239	26	83	31,3	0,03	8,20	1,86	0,48
PFDA	364	264	15	85	27,5	0,03	3,50	0,55	0,27
PFUnDA	356	229	10	117	35,7	0,11	1,80	0,57	0,54
PFDoDA	278	254	0	24	8,6	0,02	0,19	0,07	0,07
PFTTrDA	104	65	0	39	37,5	0,05	0,59	0,16	0,12
PFTeDA	95	91	0	4	4,2	0,55	0,91	0,75	0,78
PFHxDA	36	36	0	0	0				
PFOcDA	36	36	0	0	0				
PFBS	144	136	6	2	5,6	0,03	0,15	0,09	0,09
PFPeS	5	5	0	0	0				
PFHxS	160	119	13	28	25,6	0,02	1,20	0,16	0,07
PFHpS	99	94	0	5	5,1	0,02	0,05	0,03	0,03
PFOS	532	309	4	219	41,9	0,00	72,00	2,28	0,97
PFDS	151	140	10	1	7,3	0,51	0,51	0,51	0,51
6:2 FTS	92	91	0	1	1,1	0,56	0,56	0,56	0,56
8:2 FTS	57.	57.	0	0	0				
10:2 FTS	4	4	0	0	0				
PF-3,7-DMOA	4	4	0	0	0				
FOSA	108	103	0	5	4,6	0,06	0,50	0,31	0,36
FOSAA	4	4	0	0	0				
N-EtFOSA	56.	55	0	1	1,8	2,75	2,75	2,75	2,75
N-EtFOSAA	4	4	0	0	0				
N-EtFOSE	60.	53	0	7	11,7	0,61	1,62	1,11	1,01
N-MeFOSA	56.	56.	0	0	0				
N-MeFOSAA	4	4	0	0	0				
N-MeFOSE	56.	56.	0	0	0				
PFNS	4	4	0	0	0				
PFDoDS	4	4	0	0	0				
HPFHpA	5	5	0	0	0				

27. tabula. Nogulsnēs izmērīto PFAS datu kopsavilkums, sadalīts pēc paraugu ņemšanas vietas

Viela	JŪRAS ŪDENS				EZERI				STRAUTI			
	Kopā	> LOD %	Maks.	Vidējā	Kopā	> LOD %	Maks.	Vidējā	Kopā	> LOD %	Maks.	Vidējā
PFBA	107	14,95	0,57	0,18	88	6,82	3,70	1,05	99	4,04	3,80	2,02
PFPeA	65	29,23	1,64	0,62	59	6,78	0,53	0,32	6	0		
PFHxA	132	21,97	0,83	0,22	95	7,37	2,50	0,81	100	11,00	1,50	0,39
PFHpA	90	53,33	2,40	0,53	61.	3,28	0,15	0,15	6	0		
PFOA	163	46,01	6,80	1,67	123	14,63	2,60	0,28	99	2,02	1,10	0,91
PFNA	154	62,99	8,20	2,04	92	5,43	0,28	0,11	99	7,07	4,50	1,20
PFDA	151	60,26	3,50	0,57	93	8,60	0,58	0,14	99	1,01	2,80	2,80
PFUnDA	157	64,97	1,80	0,59	97	24,74	0,90	0,48	99	1,01	0,61	0,61
PFDoDA	85	21,18	0,19	0,08	91	6,59	0,12	0,07	99	0		
PFTrDA	39	79,49	0,37	0,13	59	13,56	0,59	0,31	3	0		
PFTeDA	30	3,33	0,91	0,91	59	5,08	0,88	0,70	3	0		
PFHxDA	26	0			8	0			2	0		
PFOcDA	26	0			8	0			2	0		
PFBS	79	7,59			56	3,57	0,15	0,09	6	0		
PFPeS	–	–	–	–	3	0			2	0		
PFHxS	87	42,53	1,20	0,16	64	6,25	0,50	0,16	6	0		
PFHpS	30	16,67	0,05	0,03	60.	0			6	0		
PFOS	192	60,42	11,00	1,99	177	54,80	72,00	2,42	139	4,32	2,70	1,48
PFDS	84	11,90			61.	1,64	0,51	0,51	3	0		
6:2 FTS	34	2,94	0,56	0,56	49	0			6	0		
8:2 FTS	3	0			48	0			3	0		
10:2 FTS	–	–	–	–	2	0			2	0		
PF-3,7-DMOA	–	–	–	–	2	0			2	0		
FOSA	53	0			49	8,16	0,50	0,27	3	0		
FOSAA	–	–	–	–	2	0			2	0		
N-EtFOSA	3	0			47	0			3	0		
N-EtFOSAA	–	–	–	–	2	0			2	0		
N-EtFOSE	3	0			51	13,73	1,62	1,11	3	0		
N-MeFOSA	3	0			47	0			3	0		
N-MeFOSAA	–	–	–	–	2	0			2	0		
N-MeFOSE	3	0			47	0			3	0		
PFNS	–	–	–	–	2	0			2	0		
PFDoDS	–	–	–	–	2	0			2	0		
HPFHpA	–	–	–	–	3	0			2	0		

II PIELIKUMS. Papildu kartes, attēli un tabulas



47. attēls. Dažādu PFAS summāro parametru laika tendences visos ūdens paraugos (ieskaitot dažus notekūdeņu un gruntsūdeņu paraugus). Trīs dažādi summārie parametri ir attēloti ar dažādām līnijām, kas parāda, cik daudz paraugos gada vidējais rādītājs pārsniedz jaunās ierosinātās sliekšņa vērtības (0,0044 µg/l PFOA ekvivalentam). Zilā zona fonā norāda dažādu PFAS savienojumu skaitu, kas vidēji katru gadu iekļauti paraugos.

28. tabula. No visiem ūdens paraugiem (upes, ezeri, jūras ūdens) izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz kopējo "slišķņa vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju. Šī metode īpaši dod priekšroku PFAS savienojumiem, kas tiek mērīti biežāk.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA)	"Kopējais" slišķņa vērtības pārsniegums (% no slišķņa vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFNA	3381	965	244,32	5 358 487,15	44,88	44,88
PFOS	5644	2999	50,06	3 411 748,23	28,58	73,46
6:2 FTS	2252	556	81,71	1 032 574,22	8,65	82,11
PFOA	4338	2677	11,10	675 554,91	5,66	87,77
PFUnDA	2950	191	106,38	461 767,36	3,87	91,63
PFHxS	2747	1194	14,10	382 492,96	3,20	94,84
PFDA	3398	370	21,09	177 389,02	1,49	96,32
PFHpA	2788	1966	3,08	137 714,10	1,15	97,48
N-EtFOSA	1054	150	40,00	136 363,64	1,14	98,62
PFHpS	2037	221	4,77	23 980,02	0,20	98,82
N-MeFOSE	1054	5	207,92	23 627,27	0,20	99,02
PFBA	3 098	1823	0,42	17 467,39	0,15	99,16
PFDS	2 136	12	62,73	17 108,12	0,14	99,31
PFTTrDA	1 986	25	21,02	11 943,08	0,10	99,41
PFPeA	2 620	1468	0,35	11 550,04	0,10	99,50
FOSA	1 924	131	3,56	10 596,20	0,09	99,59
PFDoDA	2 822	23	19,47	10 178,80	0,09	99,68
PFPeS	1 474	282	1,50	96 10,10	0,08	99,76
8:2 FTS	1 257	35	10,15	8 076,36	0,07	99,83
FHxSA	15	15	16,67	5 681,82	0,05	99,87
PFHxA	3 271	1960	0,13	5 611,63	0,05	99,92
N-EtFOSE	1054	4	24,35	2 213,64	0,02	99,94
4:2 FTS	1 171	7	12,73	2 025,91	0,02	99,96
TFA	104	28	1,50	955,64	0,01	99,96
PFNS	1 467	8	5,04	915,73	0,01	99,97
N-EtFOSAA	1 156	6	5,30	723,18	0,01	99,98
PFTeDA	1 704	2	15,39	699,55	0,01	99,98
FBSA	3	3	10,00	681,82	0,01	99,99
PFDoDS	1355	8	3,55	645,45	0,01	99,99
FOSAA	1 066	4	2,69	244,55	0,00	100,00
PFBS	2 777	1 350	0,01	210,71	0,00	100,00
N-MeFOSAA	1054	3	1,71	116,82	0,00	100,00
PFTTrDS	269	1	2,13	48,35	0,00	100,00
N-MeFOSA	1054	1	1,98	45,00	0,00	100,00
HPFHpA	1 067	3	0,48	32,95	0,00	100,00
PFocDA	1 617	7	0,02	3,18	0,00	100,00
PFHxDA	1 631	5	0,02	2,09	0,00	100,00
PF-3,7-DMOA	1 060	0				
PFUnDS	350	0				
H4PFUnDA	7	0				

29. tabula. No jūras ūdens paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz kopējo "slietkšņa vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju. Šī metode īpaši izceļ visbiežāk mērītos PFAS savienojumus.

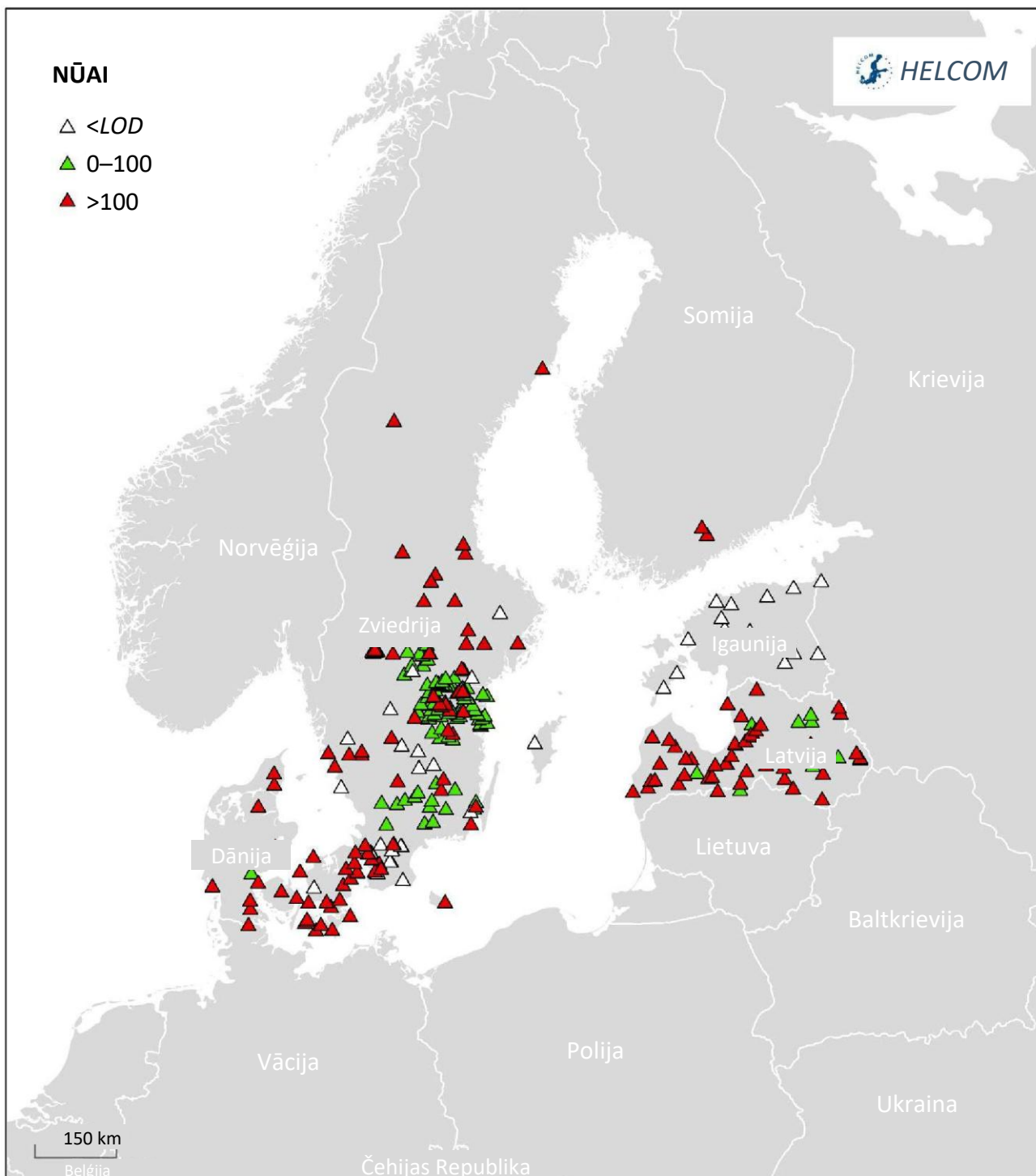
Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA)	"Kopējais" slietkšņa vērtības pārsniegums (% no slietkšņa vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFOS	346	193	3,65	15 998,65	66,10	66,10
PFOA	215	122	0,96	2669,34	11,03	77,13
PFNA	115	17	6,76	2611,74	10,79	87,92
TFA	104	28	1,50	955,64	3,95	91,87
PFBA	109	43	0,93	904,92	3,74	95,61
PFHpA	76	42	0,49	463,57	1,92	97,52
PFUnDA	115	1	16,40	372,73	1,54	99,06
FOSA	77	5	0,95	107,73	0,45	99,51
6:2 FTS	58.	2	0,78	35,45	0,15	99,66
PFHxS	76	3	0,47	32,11	0,13	99,79
PFHxA	125	25	0,05	28,03	0,12	99,90
PFHpS	71.	1	0,39	8,86	0,04	99,94
4:2 FTS	7	1	0,36	8,18	0,03	99,98
PFPeA	75	17	0,01	4,50	0,02	99,99
PFPeS	56	1	0,06	1,43	0,01	100,00
PFBS	75	4	0,00	0,03	0,00	100,00
PFDA	125	0				
PFDoDA	115	0				
PFDS	71.	0				
PFTTrDA	52	0				
PFNS	51	0				
PFDoDS	51	0				
PFUnDS	51	0				
PFTTrDS	51	0				
PFTeDA	8	0				
8:2 FTS	6	0				
HPFHpA	6	0				
H4PFUnDA	5	0				
FOSAA	3	0				
PFHxDA	2	0				
PFOcDA	2	0				
N-EtFOSA	2	0				
N-EtFOSAA	2	0				
N-EtFOSE	2	0				
N-MeFOSA	2	0				
N-MeFOSAA	2	0				
N-MeFOSE	2	0				
PF-3,7-DMOA	1	0				

30. tabula. No visiem virszemes ūdens paraugiem (upes, ezeri, jūra) izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz sliekšņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, izmantojot RIK pieeju. Šajā metodē neņem vērā savienojumu kumulatīvo ietekmi vidē.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Pārsniegta sliekšņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA ekv.)	Vidējais sliekšņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFNA	3381	497	15	244	5553	1
6:2 FTS	2252	346	15	82	1857	2
PFOS	5644	867	15	50	1138	3
FHxSA	15	15	100	17	379	4
N-EtFOSA	1054	150	14	40	909	5
PFUnDA	2950	122	4	106	2418	6
FBSA	3	3	100	10	227	7
PFDA	3398	167	5	21	479	8
N-MeFOSE	1054	4	0	208	4725	9
PFHxS	2747	216	8	14	320	10
PFOA	4338	391	9	11	252	11
N-EtFOSE	1054	4	0	24	553	12
PFDS	2136	5	0	63	1426	13
PFDoDA	2822	12	0	19	443	14
PFTTrDA	1986	6	0	21	478	15
8:2 FTS	1257	22	2	10	231	15
TFA	104	28	27	2	34	15
PFHpA	2788	204	7	3	70	18
PFHpS	2037	61.	3	5	109	18
FOSA	1924	24	1	4	81	20.
4:2 FTS	1171	3	0	13	289	20
PFTeDA	1704	1	0	15	350	22
PFPeS	1474	27	2	1	34	23
N-EtFOSAA	1156	2	0	5	121	23
PFNS	1467	2	0	5	114	25
PFBA	3098	19	1	0	10	26
PFPeA	2620	12	0	0	8	27
PFDoDS	1355	1	0	4	81	28
FOSAA	1066	1	0	3	61.	29
PFTTrDS	269	0	0	2	48	30
N-MeFOSA	1054	0	0	2	45	31
N-MeFOSAA	1054	0	0	2	39	32
PFHxA	3271	4	0	0	3	33
HPFHpA	1067	0	0	0	11	34
PFOcDA	1617	0	0	0	0	35
PFHxDA	1631	0	0	0	0	36
PFBS	2777	0	0	0	0	37
PF-3,7-DMOA	1060	0	0			
PFUnDS	350	0	0			
H4PFUnDA	7	0	0			

31. tabula. No jūras ūdens paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz sliedžņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, izmantojot RIK pieeju. Šajā metodē neņem vērā savienojumu kumulatīvo ietekmi vidē.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Pārsniegta sliedžņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA ekv.)	Vidējais sliedžņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFNA	115	8	6,956522	6,759804	153,6319	1
TFA	104	28	26,92308	1,501714	34,12987	2
PFOS	346	13	3,757225	3,647361	82,89457	3
PFUnDA	115	1	0,869565	16,4	372,7273	4
PFOA	215	5	2,325581	0,962713	21,87984	5
PFBA	109	1	0,917431	0,925967	21,04471	6
FOSA	77	0	0	0,948	21,54545	7
PFHpA	76	1	1,315789	0,485642	11,03731	7
6:2 FTS	58.	0	0	0,78	17,72727	9
PFHxS	76	0	0	0,471	10,70455	10
PFHpS	71.	0	0	0,39	8,863636	11
4:2 FTS	7	0	0	0,36	8,181818	12
PFPeS	56	0	0	0,063105	1,434205	13
PFHxA	125	0	0	0,049336	1,121273	14
PFPeA	75	0	0	0,011647	0,264706	15
PFBS	75	0	0	0,000353	0,008011	16
PFDA	125	0	0			
PFDoDA	115	0	0			
PFDS	71.	0	0			
PFTTrDA	52	0	0			
PFNS	51	0	0			
PFDoDS	51	0	0			
PFUnDS	51	0	0			
PFTTrDS	51	0	0			
PFTTeDA	8	0	0			
8:2 FTS	6	0	0			
HPFHpA	6	0	0			
H4PFUnDA	5	0	0			
FOSAA	3	0	0			
PFHxDA	2	0	0			
PFOcDA	2	0	0			
N-EtFOSA	2	0	0			
N-EtFOSAA	2	0	0			
N-EtFOSE	2	0	0			
N-MeFOSA	2	0	0			
N-MeFOSAA	2	0	0			
N-MeFOSE	2	0	0			
PF-3,7-DMOA	1	0	0			



48. attēls. Visu izmērīto PFAS no NŪAI efluenta un objektiem, uz kuru tas novadīts, summēto rezultātu ģeogrāfiskais sadalījums. Parādīts tikai pēdējais paraugs no katras vietas. Krāsas atbilst jaunajai ierosinātajai sliekšņa vērtībai 4,4 ng/l PFOA ekvivalenta, sarkanā krāsā ir paraugi, kas pārsniedz sliekšņa vērtību. Paraugi, kas atzīmēti ar <math>< LOD</math>, ne vienmēr ir zem sliekšņa vērtības, jo tajos pašos ūdens paraugos piemērotās LOD vērtības nebija pietiekami jutīgas, lai nodrošinātu reprezentatīvus datus saskaņā ar jaunajām sliekšņa vērtībām un RIK sistēmu; šo problēmu bieži vien vēl vairāk pastiprina notekūdeņu matrica, kas rada papildu izkropļojumus.

32. tabula. No visiem biotas paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz kopējo "sliekšņa vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju. Šī metode īpaši dod priekšroku PFAS savienojumiem, kas tiek mērīti biežāk.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg ww)	"Kopējais" sliekšņa vērtības pārsniegums (% no sliekšņa vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFOS	3788	3534	4,82	22 102 519,76	62,13	62,13
PFNA	1992	1444	2,00	3 753 102,25	10,55	72,68
PFDA	1994	1613	1,66	3 487 578,50	9,80	82,48
PFUnDA	1976	1589	1,48	3 056 724,01	8,59	91,07
PFDoDA	1584	1227	0,68	1 079 192,83	3,03	94,10
PFTTrDA	1336	1166	0,47	710 735,83	2,00	96,10
PFDS	2165	563	0,51	375 401,34	1,06	97,16
FOSA	2356	1510	0,18	357 367,56	1,00	98,16
PFOA	2393	733	0,14	131 321,68	0,37	98,53
PFHpS	424	126	0,79	129 881,34	0,37	98,90
PFHpA	1470	131	0,41	69 145,97	0,19	99,09
PFHxS	1925	615	0,08	67 065,48	0,19	99,28
6:2 FTS	231	45	1,04	60 648,68	0,17	99,45
FBSA	18	18	2,07	48 494,52	0,14	99,58
10:2 FTS	14	1	22,60	29 350,65	0,08	99,67
PFPeDA	901	494	0,04	27 893,98	0,08	99,75
4:2 FTS	122	20	0,87	22 572,44	0,06	99,81
PFTeDA	1320	786	0,02	20 551,78	0,06	99,87
8:2 FTS	162	23	0,56	16 845,06	0,05	99,91
HPFHpA	55	2	4,59	11 922,08	0,03	99,95
PFBA	520	53	0,09	6266,89	0,02	99,97
PFPeA	344	47	0,07	4024,23	0,01	99,98
N-MeFOSA	36	1	2,00	2597,40	0,01	99,98
N-MeFOSAA	43	2	0,75	1948,05	0,01	99,99
PFECHS	23	11	0,10	1466,28	0,00	99,99
PFHxA	1621	117	0,01	1232,69	0,00	100,00
FOSAA	20	1	0,32	412,99	0,00	100,00
N-EtFOSAA	81	2	0,13	334,18	0,00	100,00
H4PFUnDA	23	1	0,20	259,74	0,00	100,00
PFBS	1300	100	0,00	65,83	0,00	100,00
8:2 Cl-PFESA	20	1	0,01	10,39	0,00	100,00
PFHxDA	273	6	0,00	2,30	0,00	100,00
PFOcDA	267	1	0,00	0,80	0,00	100,00
PF-3,7-DMOA	32	0				
PFPeS	30	0				
N-EtFOSA	30	0				
N-EtFOSE	27	0				
N-MeFOSE	27	0				
H2PFDA	25	0				
6:2 Cl-PFESA	20	0				

HFPO-DA	8	0				
ADONA	8	0				
6:2 diPAP	8	0				
8:2 diPAP	8	0				
PFPPrA	5	0				
6:2/8:2 diPAP	3	0				
PFNS	2	0				
PFMOPrA	2	0				
10:2 diPAP	1	0				
CI-PFHxPA	1	0				
8:2/10:2 diPAP	1	0				
6:2 monoPAP	1	0				
8:2 monoPAP	1	0				

Matrica: Biota (jūras)

33. tabula. No jūras biotas paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz kopējo "sliekšņa vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju. Šī metode īpaši izceļ visbiežāk mērītos PFAS savienojumus.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg ww)	"Kopējais" sliekšņa vērtības pārsniegums (% no sliekšņa vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFOS	2237	2 135	5,31	14 730 250,07	62,18	62,18
PFNA	971	830	2,98	3 208 644,27	13,54	75,72
PFUnDA	962	833	1,73	1 874 118,19	7,91	83,63
PFDA	982	844	1,65	1 810 315,01	7,64	91,27
PFDoDA	837	627	0,71	580 622,91	2,45	93,72
PFTTrDA	713	588	0,52	396 589,98	1,67	95,40
PFDS	1226	391	0,58	295 684,67	1,25	96,64
FOSA	1212	1009	0,22	287 357,91	1,21	97,86
PFHpS	262	101	0,99	129 288,56	0,55	98,40
PFOA	1190	595	0,15	115 474,16	0,49	98,89
PFHxS	1042	486	0,09	59 512,92	0,25	99,14
PFHpA	791	100	0,38	49 658,80	0,21	99,35
FBSA	18	18	2,07	48 494,52	0,20	99,55
6:2 FTS	105	35	1,01	46 061,77	0,19	99,75
4:2 FTS	65	17	1,02	22 533,48	0,10	99,84
PFPeDA	501	273	0,05	17 510,45	0,07	99,92
PFTeDA	701	369	0,02	8469,33	0,04	99,95
PFBA	240	40	0,10	5158,77	0,02	99,98
PFPeA	162	37	0,06	3007,39	0,01	99,99
PFECBS	23	11	0,10	1466,28	0,01	99,99
PFHxA	910	85	0,01	1026,92	0,00	100,00
8:2 FTS	57.	2	0,08	195,67	0,00	100,00
PFBS	736	47	0,00	52,11	0,00	100,00
8:2 CI-PFESA	20	1	0,01	10,39	0,00	100,00
PFHxDA	135	0				
PFOcDA	135	0				
N-EtFOSAA	39	0				

6:2 Cl-PFESA	20	0				
HPFHpA	18	0				
PFPeS	12	0				
HFPO-DA	8	0				
ADONA	8	0				
6:2 diPAP	8	0				
8:2 diPAP	8	0				
N-MeFOSA	8	0				
N-MeFOSAA	8	0				
PFPrA	5	0				
FOSAA	3	0				
N-EtFOSA	3	0				
6:2/8:2 diPAP	3	0				
PFNS	2	0				
H2PFDA	2	0				
PFMOPrA	2	0				
10:2 diPAP	1	0				
Cl-PFHxPA	1	0				
8:2/10:2 diPAP	1	0				
6:2 monoPAP	1	0				
8:2 monoPAP	1	0				

Matrica: biota (visi)

34. tabula. No visiem biotas paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz sliekšņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, izmantojot RIK pieeju. Šajā metodē neņem vērā savienojumu kumulatīvo ietekmi vidē.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Pārsniegta sliekšņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (µg/kg ww)	Vidējais sliekšņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFOS	3788	3302	87,17	4,82	6 254,25	1
FBSA	18	18	100,00	2,07	2694,14	2
PFDA	1994	1543	77,38	1,66	2162,17	3
PFNA	1992	1420	71,29	2,00	2 599,10	3
PFUnDA	1976	1517	76,77	1,48	1 923,68	5
6:2 FTS	231	42	18,18	1,04	1 347,75	6
PFDoDA	1584	933	58,90	0,68	879,54	7
10:2 FTS	14	1	7,14	22,60	29 350,65	7
PFTrDA	1336	853	63,85	0,47	609,55	9
4:2 FTS	122	16	13,11	0,87	1 128,62	9
PFHpS	424	49	11,56	0,79	1 030,80	11
PFDS	2165	338	15,61	0,51	666,79	12
HPFHpA	55	2	3,64	4,59	5 961,04	13
FOSA	2356	611	25,93	0,18	236,67	14
8:2 FTS	162	17	10,49	0,56	732,39	15
PFECHS	23	10	43,48	0,10	133,30	16
N-MeFOSA	36	1	2,78	2,00	2 597,40	17
PFOA	2393	272	11,37	0,14	179,16	18
N-MeFOSAA	43	2	4,65	0,75	974,03	18

FOSAA	20	1	5,00	0,32	412,99	20
PFPeDA	901	98	10,88	0,04	56,47	21
PFHxS	1925	167	8,68	0,08	109,05	22
H4PFUnDA	23	1	4,35	0,20	259,74	22
PFBA	520	26	5,00	0,09	118,24	24
PFHpA	1470	38	2,59	0,41	527,83	25
PFTeDA	1320	128	9,70	0,02	26,15	25
8:2 Cl-PFESA	20	1	5,00	0,01	10,39	27
N-EtFOSAA	81	1	1,23	0,13	167,09	28
PFPeA	344	9	2,62	0,07	85,62	29
PFHxA	1621	4	0,25	0,01	10,54	30
PFOcDA	267	0	0	0,00	0,80	31
PFBS	1300	0	0	0,00	0,66	32
PFHxDA	273	0	0	0,00	0,38	33
PF-3,7-DMOA	32	0	0			
PFPeS	30	0	0			
N-EtFOSA	30	0	0			
N-EtFOSE	27	0	0			
N-MeFOSE	27	0	0			
H2PFDA	25	0	0			
6:2 Cl-PFESA	20	0	0			
HFPO-DA	8	0	0			
ADONA	8	0	0			
6:2 diPAP	8	0	0			
8:2 diPAP	8	0	0			
PFPrA	5	0	0			
6:2/8:2 diPAP	3	0	0			
PFNS	2	0	0			
PFMOPrA	2	0	0			
10:2 diPAP	1	0	0			
Cl-PFHxPA	1	0	0			
8:2/10:2 diPAP	1	0	0			
6:2 monoPAP	1	0	0			
8:2 monoPAP	1	0	0			

Matrica: Biota (jūras)

35. tabula. No jūras biotas paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz sliekšņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, izmantojot RIK pieeju. Šajā metodē neņem vērā savienojumu kumulatīvo ietekmi vidē.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Pārsniegta sliekšņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (µg/kg ww)	Vidējais sliekšņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFOS	2237	2027	90,61	5,31	6899,41	1
FBSA	18	18	100,00	2,07	2694,14	2
PFNA	971	817	84,14	2,98	3865,84	3
PFUnDA	962	792	82,33	1,73	2249,84	4
PFDA	982	802	81,67	1,65	2144,92	5

<i>PFD_oDA</i>	837	372	44,44	0,71	926,03	6
<i>PFT_rDA</i>	713	335	46,98	0,52	674,47	7
<i>6:2 FTS</i>	105	35	33,33	1,01	1316,05	7
<i>4:2 FTS</i>	65	16	24,62	1,02	1325,50	7
<i>PFH_pS</i>	262	48	18,32	0,99	1280,08	10
<i>PFDS</i>	1226	251	20,47	0,58	756,23	11
<i>FOSA</i>	1212	492	40,59	0,22	284,79	11
<i>PF_ECHS</i>	23	10	43,48	0,10	133,30	13
<i>PFOA</i>	1190	210	17,65	0,15	194,07	14
<i>PFH_pA</i>	791	28	3,54	0,38	496,59	15
<i>PFH_xS</i>	1042	142	13,63	0,09	122,45	16
<i>PFBA</i>	240	21	8,75	0,10	128,97	16
<i>PF_PeDA</i>	501	86	17,17	0,05	64,14	18
<i>PFT_eDA</i>	701	104	14,84	0,02	22,95	19
<i>PF_PeA</i>	162	4	2,47	0,06	81,28	20
<i>8:2 FTS</i>	57	1	1,75	0,08	97,84	20
<i>8:2 CI-PFESA</i>	20	1	5,00	0,01	10,39	22
<i>PFH_xA</i>	910	4	0,44	0,01	12,08	23
<i>PFBS</i>	736	0	0	0,00	1,11	24
<i>PFH_xDA</i>	135	0	0			
<i>PF_OcDA</i>	135	0	0			
<i>N-EtFOSAA</i>	39	0	0			
<i>6:2 CI-PFESA</i>	20	0	0			
<i>HPFH_pA</i>	18	0	0			
<i>PF_PeS</i>	12	0	0			
<i>HFPO-DA</i>	8	0	0			
<i>ADONA</i>	8	0	0			
<i>6:2 diPAP</i>	8	0	0			
<i>8:2 diPAP</i>	8	0	0			
<i>N-MeFOSA</i>	8	0	0			
<i>N-MeFOSAA</i>	8	0	0			
<i>PFPrA</i>	5	0	0			
<i>FOSAA</i>	3	0	0			
<i>N-EtFOSA</i>	3	0	0			
<i>6:2/8:2 diPAP</i>	3	0	0			
<i>PFNS</i>	2	0	0			
<i>H2PFDA</i>	2	0	0			
<i>PFMOPrA</i>	2	0	0			
<i>10:2 diPAP</i>	1	0	0			
<i>CI-PFH_xPA</i>	1	0	0			
<i>8:2/10:2 diPAP</i>	1	0	0			
<i>6:2 monoPAP</i>	1	0	0			
<i>8:2 monoPAP</i>	1	0	0			

36. tabula. PFAS atklāšanas, sliekšņa vērtības (SV) pārsnieguma un LOD atšķirība visos izmēritajos zivju paraugos atkarībā no analizētajiem audiem.

Savienojums	MUSKUĻAUDI			AKNAS			A>M	A>M
	Izmēritie paraugi	Paraugi >LOQ %	Paraugi >SV %	Izmēritie paraugi	Paraugi >LOQ %	Paraugi >SV %	Izmaiņas >LOQ %	Izmaiņas >SV %
Visas PFAS	10 846	38,30	32,72	16 279	57,20	34,36	18,90	1,64
PFOS	1620	89,20	88,58	1768	97,62	85,18	8,43	-3,40
PFNA	581	56,97	56,97	1170	76,50	74,44	19,52	17,47
PFUnDA	571	64,80	64,80	1169	85,29	79,13	20,49	14,33
PFDA	589	64,52	64,35	1164	87,03	81,10	22,51	16,75
PFTrDA	360	73,89	68,89	754	92,04	53,71	18,15	-15,18
PFDoDA	558	53,23	52,87	785	91,08	54,27	37,86	1,40
PFDS	532	19,17	18,23	1282	17,00	4,84	-2,17	-13,40
FOSA	274	32,85	24,82	1763	66,82	19,17	33,97	-5,65
PFOA	974	20,23	11,29	1174	35,09	3,75	14,87	-7,55
PFHxS	462	19,48	6,71	1158	28,93	0,69	9,45	-6,02
PFPeDA	6	100,00	66,67	709	49,08	0,99	-50,92	-65,68
PFHpS	325	19,38	7,08	51	78,43	31,37	59,05	24,30
PFTeDA	363	30,85	5,23	748	65,51	0,27	34,65	-4,97
PFHpA	468	9,40	6,41	789	8,75	1,01	-0,66	-5,40
6:2 FTS	196	14,80	13,27	27	59,26	59,26	44,46	45,99
FBSA	10	100,00	100,00	8	100,00	100,00	0,00	0,00
10:2 FTS	14	7,14	7,14	-	-	-	-	-
4:2 FTS	104	11,54	7,69	13	61,54	61,54	50,00	53,85
8:2 FTS	156	14,74	10,90	5	-	-	-14,74	-10,90
PFECHS	2	-	-	3	-	-	0,00	0,00
HPFHpA	49	4,08	4,08	1	-	-	-4,08	-4,08
PFBA	438	7,76	5,94	54	35,19	-	27,42	-5,94
PFPeA	309	10,03	2,91	30	53,33	-	43,30	-2,91
N-	29	3,45	3,45	2	-	-	-3,45	-3,45
N-	34	5,88	5,88	4	-	-	-5,88	-5,88
PFHxA	566	10,78	0,71	821	5,24	-	-5,54	-0,71
FOSAA	17	5,88	5,88	2	-	-	-5,88	-5,88
N-	71.	1,41	1,41	5	20,00	-	18,59	-1,41
H4PFUnD	23	4,35	4,35	-	-	-	-	-
8:2 Cl-	2	-	-	3	-	-	0,00	0,00
PFBS	354	5,08	-	728	7,14	-	2,06	0,00
PFHxDA	242	2,07	-	30	3,33	-	1,27	0,00
PFOcDA	238	-	-	28	3,57	-	3,57	0,00

37. tabula. PFAS atklāšanas, sliekšņa vērtības (SV) pārsnieguma un LOD atšķirība jūras zivju paraugos atkarībā no analizētajiem audiem.

Savienojums	MUSKUĻAUDI			AKNAS			A>M	A>M
	Izmērtie paraugi	Paraugi >LOQ %	Paraugi >SV %	Izmērtie paraugi	Paraugi >LOQ %	Paraugi >SV %	Izmaiņas >LOQ %	Izmaiņas >SV %
Visas PFAS	4945	45,76	39,51	8050	63,40	33,93	17,64	-5,59
PFOS	1041	95,00	94,62	850	97,65	85,65	2,64	-8,97
PFNA	235	74,04	74,04	538	89,41	86,99	15,36	12,95
PFUnDA	232	65,09	65,09	537	93,67	86,03	28,58	20,95
PFDA	245	65,71	65,31	539	93,88	86,27	28,16	20,96
PFTrDA	163	63,80	53,99	371	85,98	22,37	22,18	-31,62
PFDoDA	243	47,74	47,33	396	85,35	21,46	37,62	-25,86
PFDS	239	18,83	17,99	678	20,65	6,64	1,82	-11,35
FOSA	81	46,91	35,80	854	89,93	34,19	43,02	-1,61
PFOA	439	35,76	18,00	542	63,28	7,56	27,52	-10,43
PFHxS	214	31,78	9,81	566	47,70	0,53	15,93	9,28
PFPeDA	2	100,00	-	348	47,70	0,86	-52,30	0,86
PFHpS	183	27,87	12,02	38	84,21	42,11	56,34	30,08
PFTeDA	163	14,72	-	371	53,37	-	38,65	0,00
PFHpA	213	14,55	9,39	398	14,57	2,01	0,02	-7,38
6:2 FTS	73	26,03	26,03	24	66,67	66,67	40,64	40,64
FBSA	10	100,00	100,00	8	100,00	100,00	0,00	0,00
10:2 FTS	-			-				
4:2 FTS	50	18,00	16,00	10	80,00	80,00	62,00	64,00
8:2 FTS	54	3,70	1,85	2	-	-	-3,70	-1,85
PFECHS	2	-	-	3	-	-	0,00	0,00
HPFHpA	12	-	-	1	-	-	0,00	0,00
PFBA	182	13,19	11,54	30	53,33	-	40,15	-11,54
PFPeA	130	16,15	3,08	27	59,26	-	43,11	-3,08
N-	2	-	-	1	-	-	0,00	0,00
N-	2	-	-	1	-	-	0,00	0,00
PFHxA	253	14,23	1,58	463	8,42	-	-5,81	-1,58
FOSAA	1	-	-	1	-	-	0,00	0,00
N-	32	-	-	2	-	-	0,00	0,00
H4PFUnD	-			-				
8:2 Cl-	2	-	-	3	-	-	0,00	0,00
PFBS	162	7,41	-	389	8,48	-	1,08	0,00
PFHxDA	120	-	-	14	-	-	0,00	0,00
PFOcDA	120	-	-	14	-	-	0,00	0,00

38. tabula. No visiem nogulšņu paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz kopējo "sliekšņa vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju. Šī metode īpaši dod priekšroku PFAS savienojumiem, kas tiek mērīti biežāk.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg PFOA)	"Kopējais" sliekšņa vērtības pārsniegums (% no sliekšņa vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFNA	621	133	12,74	6273,33	38,81	38,81
PFOS	861	424	3,80	5972,67	36,95	75,76
PFDA	620	160	2,61	1549,62	9,59	85,34
PFUnDA	511	214	1,61	1278,81	7,91	93,25
PFOA	738	154	0,76	431,01	2,67	95,92
N-EtFOSAA	137	10	4,30	159,31	0,99	96,91
PFDoDA	440	88	0,30	96,73	0,60	97,50
PFTTrDA	256	125	0,20	90,57	0,56	98,06
N-EtFOSE	194	15	1,53	85,25	0,53	98,59
PFHpA	447	53	0,25	48,49	0,30	98,89
N-MeFOSAA	137	3	3,17	35,27	0,22	99,11
PFHxS	336	52	0,18	33,84	0,21	99,32
FOSA	265	26	0,33	32,08	0,20	99,52
6:2 FTS	352	18	0,33	21,97	0,14	99,65
N-EtFOSA	191	1	5,50	20,37	0,13	99,78
N-MeFOSE	191	1	2,22	8,22	0,05	99,83
10:2 FTS	137	1	2,10	7,78	0,05	99,88
PFTeDA	256	37	0,05	6,88	0,04	99,92
PFDS	329	3	0,43	4,79	0,03	99,95
PFBA	572	21	0,04	3,25	0,02	99,97
N-MeFOSA	191	2	0,24	1,76	0,01	99,98
PFHpS	256	6	0,06	1,43	0,01	99,99
PFPeA	403	14	0,01	0,74	0,00	99,99
PFHxA	620	57	0,00	0,73	0,00	100,00
PFBS	433	11	0,00	0,07	0,00	100,00
PFPeS	138	1	0,02	0,07	0,00	100,00
8:2 FTS	192	0				
PFHxDA	184	0				
PFOcDA	184	0				
4:2 FTS	138	0				
HPFHpA	138	0				
FOSAA	137	0				
PFNS	137	0				
PFDoDS	137	0				
PF-3,7-DMOA	4	0				

39. tabula. No visiem jūras nogulšņu paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz kopējo "sliekšņa vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju. Šī metode īpaši izceļ visbiežāk mērītos PFAS savienojumus.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg PFOA)	"Kopējais" sliekšņa vērtības pārsniegums (% no sliekšņa vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFNA	246	109	14,52	5862,30	54,11	54,11
PFOS	293	199	2,79	2057,60	18,99	73,10
PFDA	245	113	3,12	1306,46	12,06	85,16
PFUnDA	245	149	1,80	994,47	9,18	94,34
PFOA	264	108	0,97	388,46	3,59	97,92
PFTrDA	126	83	0,17	52,80	0,49	98,41
PFDoDA	179	48	0,27	47,93	0,44	98,85
PFHpA	197	46	0,27	45,28	0,42	99,27
PFHxS	199	38	0,19	26,72	0,25	99,52
N-EtFOSE	83	6	1,00	22,30	0,21	99,72
N-EtFOSAA	81	1	2,36	8,74	0,08	99,81
10:2 FTS	81	1	2,10	7,78	0,07	99,88
FOSA	156	4	0,41	6,13	0,06	99,93
6:2 FTS	125	3	0,26	2,87	0,03	99,96
PFTeDA	126	11	0,05	2,06	0,02	99,98
PFHpS	125	6	0,06	1,43	0,01	99,99
PFPeA	166	7	0,02	0,48	0,00	100,00
PFBA	212	6	0,01	0,20	0,00	100,00
PFHxA	243	19	0,00	0,16	0,00	100,00
PFBS	198	2	0,00	0,00	0,00	100,00
PFDS	197	0				
PFHxDA	122	0				
PFOcDA	122	0				
8:2 FTS	84	0				
N-EtFOSA	84	0				
N-MeFOSA	84	0				
N-MeFOSE	84	0				
PFPeS	81	0				
4:2 FTS	81	0				
FOSAA	81	0				
N-MeFOSAA	81	0				
PFNS	81	0				
PFDoDS	81	0				
HPFHpA	81	0				

40. tabula. No visiem nogulšņu paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz slietkšņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, izmantojot RIK pieeju. Šajā metodē neņem vērā savienojumu kumulatīvo ietekmi vidē.

Savienojums	Izmēritie paraugi	Pārsniegta slietkšņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA ekv.)	Vidējais slietkšņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFNA	621	25	4,03	12,74	47,17	1
N-EtFOSA	191	0	0	5,50	20,37	2
PFOS	861	6	0,70	3,80	14,09	3
N-EtFOSAA	137	0	0	4,30	15,93	3
N-MeFOSAA	137	0	0	3,17	11,76	5
PFDA	620	0	0	2,61	9,69	6
N-MeFOSE	191	0	0	2,22	8,22	7
10:2 FTS	137	0	0	2,10	7,78	8
PFUnDA	511	0	0	1,61	5,98	9
N-EtFOSE	194	0	0	1,53	5,68	10
PFOA	738	0	0	0,76	2,80	11
PFDS	329	0	0	0,43	1,60	12
FOSA	265	0	0	0,33	1,23	13
6:2 FTS	352	0	0	0,33	1,22	14
PFDoDA	440	0	0	0,30	1,10	15
PFHpA	447	0	0	0,25	0,91	16
N-MeFOSA	191	0	0	0,24	0,88	17
PFTTrDA	256	0	0	0,20	0,72	18
PFHxS	336	0	0	0,18	0,65	19
PFHpS	256	0	0	0,06	0,24	20
PFTeDA	256	0	0	0,05	0,19	21
PFBA	572	0	0	0,04	0,15	22
PFPeS	138	0	0	0,02	0,07	23
PFPeA	403	0	0	0,01	0,05	24
PFHxA	620	0	0	0,00	0,01	25
PFBS	433	0	0	0,00	0,01	26
8:2 FTS	192	0	0			
PFHxDA	184	0	0			
PFOcDA	184	0	0			
4:2 FTS	138	0	0			
HPFHpA	138	0	0			
FOSAA	137	0	0			
PFNS	137	0	0			
PFDoDS	137	0	0			
PF-3,7-DMOA	4	0	0			

41. tabula. No jūras nogulšņu paraugiem izmērīto visu PFAS sarindojums, pamatojoties uz sliekšņa vērtības pārsnieguma biežumu un vidējo pārsnieguma apjomu, izmantojot RIK pieeju. Šajā metodē neņem vērā savienojumu kumulatīvo ietekmi vidē.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Pārsniegta sliekšņa vērtība (paraugu skaits)	Pārsniegumu biežums (%)	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA ekv.)	Vidējais sliekšņa vērtības pārsniegums (%)	Sadalījums pa vietām
PFNA	246	24	9,76	14,52	53,78	1
PFDA	245	0	0	3,12	11,56	2
PFOS	293	0	0	2,79	10,34	3
N-EtFOSAA	81	0	0	2,36	8,74	4
10:2 FTS	81	0	0	2,10	7,78	5
PFUnDA	245	0	0	1,80	6,67	6
N-EtFOSE	83	0	0	1,00	3,72	7
PFOA	264	0	0	0,97	3,60	8
FOSA	156	0	0	0,41	1,53	9
PFDoDA	179	0	0	0,27	1,00	10
PFHpA	197	0	0	0,27	0,98	11
6:2 FTS	125	0	0	0,26	0,96	12
PFHxS	199	0	0	0,19	0,70	13
PFTrDA	126	0	0	0,17	0,64	14
PFHpS	125	0	0	0,06	0,24	15
PFTeDA	126	0	0	0,05	0,19	16
PFPeA	166	0	0	0,02	0,07	17
PFBA	212	0	0	0,01	0,03	18
PFHxA	243	0	0	0,00	0,01	19
PFBS	198	0	0	0,00	0,00	20
PFDS	197	0	0			
PFHxDA	122	0	0			
PFOcDA	122	0	0			
8:2 FTS	84	0	0			
N-EtFOSA	84	0	0			
N-MeFOSA	84	0	0			
N-MeFOSE	84	0	0			
PFPeS	81	0	0			
4:2 FTS	81	0	0			
FOSAA	81	0	0			
N-MeFOSAA	81	0	0			
PFNS	81	0	0			
PFDoDS	81	0	0			
HPFHpA	81	0	0			

42. tabula. *EMPEREST* projekta partneru savāktajos ūdens paraugos visu izmērīto *PFAS* sarindojums, pamatojoties uz kopējo "slietkšna vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz kvantificēto mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju.

Savienojums	Izmērtie paraugi	Paragi > LOQ	Vidējā koncentrācija (ng/l PFOA)	"Kopējais" slietkšna vērtības pārsniegums (% no slietkšna vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
PFOS	52	49	15,98	783,08	48,82	48,82
PFNA	52	34	7,91	269,10	16,78	65,60
PFOA	52	52	3,36	174,81	10,90	76,49
PFHxS	52	47	1,73	81,50	5,08	81,58
PFDA	52	10	6,75	67,48	4,21	85,78
6:2 FTS	52	18	3,06	55,09	3,43	89,22
PFHpA	52	52	1,02	53,14	3,31	92,53
TFA	19	19	1,20	22,80	1,42	93,95
FHxSA	52	12	1,35	16,15	1,01	94,96
10:2 FTS	52	1	12,00	12,00	0,75	95,71
8:2 FTS	52	3	3,17	9,52	0,59	96,30
FOSA	52	7	1,17	8,18	0,51	96,81
PFUnDA	52	3	2,68	8,04	0,50	97,31
FBSA	52	12	0,65	7,85	0,49	97,80
PFBA	52	51	0,14	6,91	0,43	98,23
PFPeA	52	45	0,14	6,26	0,39	98,62
PFPeS	52	14	0,32	4,43	0,28	98,90
N-MeFOSAA	52	2	2,11	4,22	0,26	99,16
PFHpS	52	5	0,84	4,20	0,26	99,42
PFDoDA	52	2	1,50	3,00	0,19	99,61
5:3 FTA	52	1	2,90	2,90	0,18	99,79
PFHxA	52	45	0,03	1,56	0,10	99,89
PFMPA	52	3	0,32	0,97	0,06	99,95
PFDS	52	1	0,60	0,60	0,04	99,99
ADONA	52	4	0,05	0,19	0,01	100,00
PFBS	52	28	0,00	0,04	0,00	100,00
6: 2 FTOH	19	0				
8: 2 FTOH	19	0				
C6O4	19	0				
HPFHpA	19	0				
H4PFUnDA	19	0				
PFTTrDA	52	0				
PFTeDA	52	0				
PFHxDA	52	0				
PFOcDA	52	0				
HFPO-DA	52	0				
4:2 FTS	52	0				
6:2 Cl-PFESA	52	0				
8:2 Cl-PFESA	52	0				
PF-3,7-DMOA	52	0				
PFECBS	52	0				
FOSAA	52	0				

<i>N-EtFOSA</i>	52	0				
<i>N-EtFOSAA</i>	52	0				
<i>N-EtFOSE</i>	52	0				
<i>N-MeFOSA</i>	52	0				
<i>N-MeFOSE</i>	52	0				
<i>PFNS</i>	52	0				
<i>PFDoDS</i>	52	0				
3:3 FTA	52	0				
7:3 FTA	52	0				
<i>PFUnDS</i>	52	0				
<i>PFTTrDS</i>	52	0				
NFDHA	52	0				
<i>PFEESA</i>	52	0				
<i>PFMBA</i>	52	0				
<i>HFPO-TA</i>	52	0				

Matrica: biota
(izmēģinājums)

43. tabula. *EMPEREST* projekta partneru savāktajos biotas paraugos visu izmērīto *PFAS* sarindojums, pamatojoties uz kopējo "sliekšņa vērtības pārsnieguma" apjomu, kas aprēķināts, pamatojoties uz kvantificēto mērījumu skaitu un vidējām koncentrācijām, izmantojot RIK pieeju.

Savienojums	Izmērītie paraugi	Paraugi > LOQ	Vidējā koncentrācija (µg/kg ww)	"Kopējais" sliekšņa vērtības pārsniegums (% no sliekšņa vērtības)	Procentuālā daļa no kopsummas (%)	Kumulatīvais pārsniegums
<i>PFOS</i>	21	21	3,01	63,16	39,88	39,88
<i>PFNA</i>	21	21	2,56	53,74	33,93	73,80
<i>PFDA</i>	21	21	0,89	18,73	11,83	85,63
<i>PFUnDA</i>	21	21	0,76	16,05	10,13	95,77
<i>PFDoDA</i>	21	17	0,13	2,25	1,42	97,19
<i>PFTTrDA</i>	21	19	0,10	1,87	1,18	98,37
<i>PFOA</i>	21	9	0,09	0,82	0,52	98,88
<i>FBSA</i>	21	18	0,04	0,77	0,49	99,37
<i>FOSA</i>	21	5	0,06	0,29	0,18	99,55
<i>PFECHS</i>	21	10	0,02	0,23	0,15	99,70
<i>FHxSA</i>	21	7	0,02	0,16	0,10	99,80
<i>PFHpS</i>	21	4	0,03	0,12	0,07	99,87
<i>PFHxS</i>	21	5	0,02	0,12	0,07	99,95
6:2 FTS	21	1	0,04	0,04	0,02	99,97
<i>PFHpA</i>	21	3	0,01	0,02	0,02	99,99
<i>PFTeDA</i>	21	5	0,00	0,02	0,01	100,00
10:2 FTS	21	0				
8:2 FTS	21	0				
<i>PFBA</i>	21	0				
<i>PFPeA</i>	21	0				
<i>PFPeS</i>	21	0				
<i>N-MeFOSAA</i>	21	0				
5:3 FTA	21	0				
<i>PFHxA</i>	21	0				

PFMPA	21	0				
PFDS	21	0				
ADONA	21	0				
PFBS	21	0				
HPFHpA	21	0				
PFHxDA	21	0				
PFOcDA	21	0				
HFPO-DA	21	0				
4:2 FTS	21	0				
6:2 CI-PFESA	21	0				
8:2 CI-PFESA	21	0				
N-EtFOSAA	21	0				
PFNS	21	0				
PFDoDS	21	0				
3:3 FTA	21	0				
7:3 FTA	21	0				
PFUnDS	21	0				
PFTTrDS	21	0				
NFDHA	21	0				
PFEESA	21	0				
PFMBA	21	0				
PFPrS	21	0				
N-MeFOSA	20	0				
N-MeFOSE	20	0				
FOSAA	5	0				
N-EtFOSA	3	0				
N-EtFOSE	3	0				