



Bruselj, 11.3.2024
C(2024) 1459 final

ANNEX

PRILOGA

k

Delegiranemu sklepu Komisije

o dopolnitvi Direktive (EU) 2020/2184 Evropskega parlamenta in Sveta z določitvijo metodologije za merjenje mikroplastike v vodi, namenjeni za prehrano ljudi

PRILOGA
METODOLOGIJA ZA MERJENJE MIKROPLASTIKE
V VODI, NAMENJENI ZA PREHRANO LJUDI

1. Opredelitev pojmov

V tej prilogi se uporabljajo naslednje opredelitve pojmov:

- (1) „mikroplastika“ pomeni majhen samostojen predmet, ki je trden, netopen v vodi in je delno ali v celoti sestavljen iz sintetičnih polimerov ali kemijsko spremenjenih naravnih polimerov;
- (2) „delec“ pomeni zelo majhen del snovi, ki ima opredeljene fizične meje;
- (3) „mikroplastični delec“ pomeni mikroplastični predmet, katerega dimenzije so enake ali manjše od 5 mm, razmerje med njegovo dolžino in širino pa je enako ali manjše od 3;
- (4) „mikroplastično vlakno“ pomeni mikroplastični predmet, katerega dolžina je enaka ali manjša od 15 mm in katerega razmerje med dolžino in širino je večje od 3;
- (5) „polimer“ pomeni snov, sestavljeno iz molekul, za katere je značilno zaporedje ene ali več vrst monomernih enot. Te molekule so porazdeljene v okviru določenega razpona molekulske mase, pri čemer se razlike v molekulski masi lahko pripišejo predvsem razlikam v številu monomernih enot. Polimer vsebuje:
 - (i) navadno masno večino molekul z vsaj tremi monomernimi enotami, ki so kovalentno povezane z vsaj še eno drugo monomerno enoto ali drugim reaktantom;
 - (ii) manj kot navadno masno večino molekul z enako molekulsko maso;
- (6) „monomerna enota“ pomeni vezano obliko monomera v polimeru;
- (7) „sintetični polimer“ pomeni polimer, ki je material, ki ga je ustvaril človek in je rezultat postopka polimerizacije, ki ni potekal v naravi;
- (8) „koncentracija mikroplastike“ pomeni količino mikroplastike v vodi, izraženo kot število mikroplastičnih predmetov (delcev in/ali vlaken) na kubični meter vode;
- (9) „naravni polimer“ pomeni polimer, ki nastane pri postopku polimerizacije v naravi in ni kemijsko spremenjen;
- (10) „velikost mikroplastičnih delcev“ pomeni premer ekvivalentne površine, določen na podlagi optične ali kemijske podobe mikroplastike;
- (11) „premer ekvivalentne površine“ pomeni premer kroga, ki ima enako površino kot dvodimenzionalna projekcija optičnih ali hiperspektralnih kemijskih slik delca;
- (12) „velikost mikroplastičnih vlaken“ pomeni povprečno vrednost projicirane širine mikroplastičnih vlaken;
- (13) „netopni polimer“ pomeni polimer, katerega topnost je manjša od 2 g/l v vodi v toplotnih in kemijskih pogojih, relevantnih za vodo, namenjeno za prehrano ljudi;

- (14) „prednostni polimeri“ pomenijo naslednje polimere, ki jih je treba upoštevati pri identifikaciji mikroplastike:
- (i) polietilen (PE);
 - (ii) polipropilen (PP);
 - (iii) polietilen tereftalat (PET);
 - (iv) polistiren (PS);
 - (v) polivinilklorid (PVC);
 - (vi) poliamid (PA);
 - (vii) poliuretan (PU);
 - (viii) polimetilmetakrilat (PMMA);
 - (ix) politetrafluoroetilen (PTFE);
 - (x) polikarbonat (PC);
- (15) „klasifikacija polimerov“ pomeni analizirane delce, razvrščene v skladu z naslednjimi tremi kategorijami:
- (i) opredeljen kot prednostni polimer;
 - (ii) opredeljen kot sintetični polimer ali kemijsko spremenjen naravni polimer, ki ni na seznamu prednostnih polimerov;
 - (iii) drugo (npr. minerali, naravni polimer, drugo) ali ni bil opredeljen.
- (16) „razvrstitev po velikosti“ pomeni razvrstitev mikroplastičnih delcev glede na premer ekvivalentne površine v enem od naslednjih razponov:
- (i) $20 \leq$ premer ekvivalentne površine $< 50 \mu\text{m}$;
 - (ii) $50 \leq$ premer ekvivalentne površine $< 100 \mu\text{m}$;
 - (iii) $100 \leq$ premer ekvivalentne površine $< 300 \mu\text{m}$;
 - (iv) $300 \leq$ premer ekvivalentne površine $< 1000 \mu\text{m}$;
 - (v) $1000 \leq$ premer ekvivalentne površine $< 5000 \mu\text{m}$;
- (17) „kaskada filtrov“ pomeni zaporedje filtrov, nameščenih v seriji za zbiranje delcev iz tekočine, ki teče skozi filtre;
- (18) „postopkovni slepi vzorec“ pomeni vzorec, ki je prestal celoten postopek vzorčenja, predelave in merjenja ter je analiziran na enak način kot običajni vzorec, vendar ni bil izpostavljen analitu;
- (19) „nihajna spektroskopija“ pomeni tehniko, ki se uporablja za merjenje interakcije vidnega in infrardečega sevanja s snovjo prek absorpcije, sipanja ali odboja;
- (20) „ramanska spektroskopija“ pomeni spektroskopsko tehniko, ki se uporablja za določanje načinov nihanja molekul v trdnih snoveh, tekočinah in plinih ter temelji na osvetlitvi vzorca z močnim monokromatskim svetlobnim virom in nato merjenju dela svetlobe, ki se neelastično sipa iz materiala;

- (21) „infrardeča (IR) spektroskopija“ pomeni spektroskopsko tehniko, ki se uporablja za določanje vibracijskih načinov molekul v trdnih snoveh, tekočinah in plinih ter temelji na merjenju interakcije infrardečega sevanja s snovjo prek absorpcije ali odboja;
- (22) „Infrardeča mikro-spektroskopija s Fourierovo transformacijo (μ -FTIR)“ pomeni variacijo infrardeče (IR) spektroskopije, ki združuje FTIR-spektrometer z mikroskopskim sistemom za pridobivanje prostorsko razločenih IR spektrov in izvajanje kemijskega slikanja;
- (23) „ramanska mikro-spektroskopija (μ -Raman)“ pomeni variacijo ramanske spektroskopije, ki združuje ramanski spektrometer z mikroskopskim sistemom za pridobivanje prostorsko razločenih spektrov in izvajanje kemijskega slikanja;
- (24) „IR mikroskopija s kvantnim kaskadnim laserjem (QCL)“ pomeni variacijo infrardeče (IR) mikroskopije, pri kateri se uporablja nastavljiv QCL kot vir IR za pridobivanje prostorsko razločenih IR spektrov in izvajanje kemijskega slikanja.

2. Metodologija za merjenje mikroplastike v vodi, namenjeni za prehrano ljudi

Za zbiranje delcev in vlaken iz vode, namenjene za prehrano ljudi, se uporabi kaskada filtrov. Za določitev velikosti in oblike posameznih delcev se nato uporabijo slike iz optične mikroskopije ali količinske kemijske slike, za identifikacijo sestave delcev pa se uporabi nihajna mikro-spektroskopija. Metodologija je omejena na delce dimenzij med 20 μ m in 5 mm ter na vlakna, katerih dolžina znaša med 20 μ m in 15 mm. Uporablja se za določanje koncentracije mikroplastike, ki se izrazi kot število mikroplastičnih predmetov na kubični meter vode, in koncentracij mikroplastike, razvrščene glede na predhodno določene razrede velikosti, oblike in kategorije sestav.

(1) Vzorci se odvezemajo s filtracijo, tako da voda, namenjena za prehrano ljudi, prehaja skozi kaskado štirih filtrov. Filtre je treba namestiti v posode za filtre, primerne za delovanje pri pozitivnem tlaku. Prvi filter, poimenovan (a), ima velikost por 100 μ m, drugi filter, poimenovan (b), pa 20 μ m. Tretji filter, poimenovan (c), ima velikost por 100 μ m, in četrti filter, poimenovan (d), pa 20 μ m. Filtra (a) in (b) se uporabljata za zbiranje suspendiranih snovi iz vode, namenjene za prehrano ljudi. Filtra (c) in (d) se po potrebi uporabljata za pripravo postopkovnih slepih vzorcev za oceno ravni kontaminacije z mikroplastiko, zlasti iz laboratorijske opreme, reagentov in okoliške atmosfere, ki se pojavi v fazah vzorčenja, obdelave in analize. Da bi se atmosferska kontaminacija vzorcev čim bolj zmanjšala, je treba zahtevano količino vode speljati neposredno z mesta vzorčenja skozi kaskado filtrov brez uporabe vmesne zbiralne ali shranjevalne posode. Vmesne zbiralne/shranjevalne posode se lahko uporabljajo le, kadar je takojšnje, neposredno kaskadno filtriranje na mestu vzorčenja nemogoče ali neizvedljivo, in sicer iz tehničnih ali varnostnih razlogov.

(2) V vseh fazah odvzema, obdelave, shranjevanja in analiziranja vzorcev se sprejmejo vsi razumni previdnostni ukrepi, da se prepreči kontaminacija vzorcev s tujimi plastičnimi delci iz okolice, osebne zaščitne ali laboratorijske opreme. Vse tekočine, uporabljene pri obdelavi vzorca, se pred uporabo filtrirajo (0,45 μ m ali manj).

(3) Vzorci se najmanj 1 000 (tisoč) litrov vode. Skupna prostornina vode, ki prehaja skozi kaskado filtrov, se izmeri in zabeleži.

(4) Analiza vzorca z nihajno mikro-spektroskopijo se lahko izvede neposredno na prvotnih zbiralnih filtrihi, če so združljivi z uporabljeno analizno metodo. Nezdružljivost prvotnega zbiralnega filtra je lahko posledica nezadostno gladke površine filtra, motenj zaradi razpršenih signalov s filtra, fluorescence ali absorpcije optičnih signalov, kadar se uporabljajo pri prehajanju vode.

(5) Če analize vzorca ni mogoče opraviti neposredno na zbiralnem filtru, se lahko delci ponovno suspendirajo v tekočino in prenesejo v alternativne nosilce za nadaljnje analize. Po potrebi se lahko uporabijo ukrepi ločevanja na podlagi gostote in/ali kemijske/encimske obdelave za zmanjšanje prisotnosti neplastičnih materialov, kot so minerali, kovinski oksidi in naravne organske snovi.

(6) Pri uporabi metodologije, ki jo izvaja uporabnik, se izvedejo eksperimentalna preverjanja za oceno količine snovi, zbrane na vsakem od filtrov (a) in (b). To se lahko stori tako, da se v tok vode, ki steče skozi vzorec kaskade filtrov, doda znana količina mikroplastike, ki se lahko jasno identificira, in nato preveri količina, ki se je nabrala pri analiznem postopku. Dodane snovi vključujejo delce z velikostjo, gostoto in številom, ki so primerni za ocenjevanje snovi, zbranih na filtrih (a) in (b). Za oceno zadržanja na filtru (a) se priporoča, da se za dodajanje uporabijo delci v velikosti od 120 do 200 μm . Za oceno zadržanja na filtru (b) se priporoča uporaba delcev v razponu velikosti od 30 μm do 70 μm . Nabrane snovi se ocenijo z uporabo delcev vsaj dveh prednostnih polimerov. Uporabljeni polimeri vključujejo vsaj enega z večjo gostoto kot voda (npr. PET) in vsaj enega z manjšo gostoto kot voda (npr. PE). V vsakem primeru se število primešanih delcev giblje med 50 in 150. Analizni postopek se šteje za sprejemljivega, če je stopnja zadržanja med 100 % in ± 40 %.

(7) Če se material prenese z zbiralnih filtrov (a) ali (b) na alternativne nosilce za analizo (sekundarni filter ali druga ustrezna površina), se to po možnosti izvede brez podvzorčenja. Če analizni postopek vključuje faze podvzorčenja, potem končni analizirani vzorec predstavlja vsaj 10 % materiala, zbranega iz prvotne količine vzorčne vode. Analiza materialov, zadržanih na vsakem od filtrov (a) in (b), se opravi ločeno.

(8) Filtra (c) in (d) se uporabljata za postopkovne slepe vzorce. Postopkovni slepi vzorec, pripravljen s filtrom (c), vključuje filter 100 μm in je predmet istih faz obdelave in analize kot zbiralni filter (a). Postopkovni slepi vzorec, pripravljen s filtrom (d), vključuje filter 20 μm in je predmet istih faz obdelave in analize kot zbiralni filter (b). Za količinsko opredelitev tipičnih ravni kontaminacije ozadja, do katere pride med izvajanjem analiznih postopkov, je priporočljivo zbrati, obdelati in analizirati najmanj deset postopkovnih slepih vzorcev za vsak tip filtra. Te vrednosti se uporabijo za izračun srednje vrednosti (μ) in standardnega odklona (σ) kontaminacije ozadja z mikroplastiko. Nato se dodatni postopkovni slepi vzorci redno zbirajo in analizirajo za spremljanje sprememb v stopnji kontaminacije ozadja. Če kateri koli redni slepi vzorec presega srednjo kontaminacijo ozadja (μ) za več kot trikratnik standardnega odklona (σ), laboratorij razišče vir povečane kontaminacije in sprejme ukrepe za njeno zmanjšanje.

(9) Pred izvedbo analiz z nihajno spektroskopijo se za merjenje ali oceno števila generičnih delcev (≥ 20 μm) na celotnem filtru ali nosilcu vzorca uporabi optična mikroskopija ali količinska kemijska slika. Če je skupno število generičnih delcev na filtru preveliko, da bi ga bilo mogoče izmeriti v razumnem času, lahko upravljavec analizo omeji na eno ali več manjših podobmočij filtra: pri izbiri območja se upoštevajo ustrezne strategije podvzorčenja, ki ohranjajo reprezentativnost vzorca. Podvzorčenje zajema vsaj 20 % površine nosilca vzorca ali filtra. Če se uporabljajo podobmočja filtra, upravljavec analizira vse delce in vlakna v razponu velikosti ≥ 20 μm .

(10) Analiza sestave mikroplastičnih delcev in vlaken se izvede z uporabo metod nihajne spektroskopije, kot so μ -FTIR, μ -Raman ali enakovredne variante, kot je QCL-IR. Instrumenti morajo biti zmožni pridobiti IR/ramanske spektre od delcev v razponu velikosti 20 μm ali manj. Za določanje velikosti mikroplastičnih delcev in vlaken se uporabljajo optične slike ali količinske kemijske slike. Optične slike se pridobijo z objektivom vsaj 4-kratnega povečanja.

Razvrstitev velikosti delcev temelji na premeru ekvivalentne površine, kadar je upravljavcu instrumenta ta možnost na voljo. Alternativne mere za premer se uporabijo le, če ta možnost ni na voljo. Vrsto alternativnega premera je treba sporočiti.

(11) Identifikacija delcev in vlaken iz pridobljenih spektrov se izvede s primerjavo s spektri znanih materialov iz spektralne knjižnice. Spektralna knjižnica, ki se uporablja za identifikacijo, vsebuje primere vseh prednostnih polimerov in poleg tega vsebuje primere beljakovin in mineralov ter naravnih polimerov, kot je celuloza, ki so lahko običajno prisotni v vodi, namenjeni za prehrano ljudi.

(12) Kadar se uporabljajo postopki avtomatizirane identifikacije, se izvede poskusno preverjanje, da se ocenijo ustrezna merila zadovoljive podobnosti za ujemanje spektrov. Pri preverjanju se upoštevajo posebne značilnosti uporabljenih instrumentov, spektralne knjižnice in strategije identifikacije. To se lahko stori z uporabo čistih polimernih mikrodolcev, vendar mora ocena zajemati ustrezne razpone velikosti, ki jih morajo filtri za vzorčenje zadržati, zlasti (a) $> 100 \mu\text{m}$ in (b) $20\text{--}100 \mu\text{m}$. Ko je določena minimalna raven kakovosti, uporabljena za pozitivno spektralno identifikacijo, ta raven ostane določena za protokol, ki ga uporablja analizni laboratorij.

(13) Podatki se zabeležijo ločeno od materialov, zbranih na vsakem od obeh zbiralnih filtrov (velikost por $100 \mu\text{m}$ in $20 \mu\text{m}$). Kadar so zbrani postopkovni slepi vzorci, se podatki zabeležijo ločeno od materialov, zbranih na vsakem od obeh slepih filtrov (velikost por $20 \mu\text{m}$ ali $100 \mu\text{m}$).

(14) Zahteve za merjenje: filter ali podobmočje filtra se analizira tako, da se pregledajo vsi mikroplastični delci in vlakna, kot so opredeljeni v razponih velikosti iz oddelka 1, točki 3 in 4.

(15) Pridobljeni podatki o mikroplastičnih delcih in vlaknih se natančneje opredelijo, da se omogoči razvrstitev vsakega predmeta na podlagi njegove velikosti, števila, oblike in sestave, kot sledi:

- (a) oblika: delci ali vlakna v skladu z opredelitvami v oddelku 1, točki 3 in 4
- (b) velikost (za delce): kategorija velikosti iz oddelka 1, točka 16;
- (c) sestava (za delce): identificiran kot prednostni polimer, kot je opredeljen v oddelku 1, točka 14, ali identificiran kot neprednostni polimer v skladu z oddelkom 1, točka 15(ii), ali identificiran kot drug material v skladu z oddelkom 1, točka 15(iii);
- (d) vrsta polimera (za vlakna): kadar dimenzije vlaken in zmogljivosti instrumenta omogočajo pozitivno identifikacijo vrste polimera, se ta identificira v skladu s kategorijami, opredeljenimi v oddelku 1, točki 14 in 15, sicer pa se navede kot neznano vlakno.

(16) Če analiza materialov na filterih ali nosilcu vzorca ne obravnava vseh zbranih delcev (npr. zaradi podvzorčenja) v ustreznem razponu velikosti, se podatki ustrezno prilagodijo, da pravilno predstavljajo koncentracijo mikroplastike v prvotnem vzorcu vode, namenjene za prehrano ljudi. Vsebnost mikroplastike v vodi, namenjeni za prehrano ljudi, se izrazi kot število mikroplastičnih delcev ali vlaken na kubični meter.

(17) Uporabniki te metodologije zagotovijo, da se v zvezi z vsakim odvzetim in izmerjenim vzorcem zabeležijo vse naslednje dodatne informacije:

- (a) skupna količina vzorčene vode;
- (b) mesto in čas vzorčenja in analize vzorcev;

- (c) podrobnosti o obdelavi vzorcev;
 - (d) uporabljena spektroskopska metoda in instrument;
 - (e) podrobnosti o vsakem podvzorčenju med analizo ali pripravo vzorca;
 - (f) kemijska narava kakršnih koli plastičnih sestavin v napravi za vzorčenje ali v opremi, ki se uporablja med pripravo vzorca;
 - (g) vsako odstopanje od metodologije, vključno z utemeljitvijo.
- (18) Pri uporabi te metodologije se uporabljajo standardna laboratorijska in okoljska varnostna pravila.