

SC

UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5

الأمم
المتحدة

Distr.: General
21 November 2006

Arabic
Original: English

برنامج الأمم المتحدة للبيئة



اتفاقية استكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة
لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة
الاجتماع الثاني
جنيف ٦ - ١٠ تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠٠٦

تقرير لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة عن أعمال اجتماعها الثاني

إضافة

موجز بيانات المخاطر عن سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور

اعتمدت لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في اجتماعها الثاني موجز بيانات المخاطر عن سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور، استناداً إلى المشروع الوارد في الوثيقة UNEP/POPS/POPRC.2/11. ويرد أدناه موجز بيانات المخاطر، بصيغته المعدلة. ولم يتم تحرير النص رسمياً.

سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور

موجز بيانات المخاطر

اعتمده لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في اجتماعها الثاني

تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠٠٦

المحتويات

٤	٤	١- مقدمة
٤	٤-١	الهوية الكيميائية للمادة المقترحة
٧	٢-١	استنتاجات لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة من المعلومات الواردة في المرفق دال
٧	٣-١	مصادر البيانات
٧	٤-١	موجز لعمليات التقييم والإدارة في إطار برامج أخرى
٨	٥-١	حالة المادة الكيميائية في إطار الاتفاقيات الدولية
٩	٢-٢	معلومات موجزة وثيقة الصلة بموجز بيانات المخاطر
٩	١-٢	المصادر
٩	١-١-٢	الإنتاج والتجارة
١٠	٢-١-٢	الاستخدامات
١٥	٣-١-٢	عمليات الإطلاقات في البيئة
١٧	٢-٢	المصدر البيئي
١٧	١-٢-٢	الثبات
١٧	٢-٢-٢	التراكم الأحيائي
٢١	٣-٢-٢	الانتقال البيئي بعيد المدى
٢٣	٣-٢	التعرض
٢٣	١-٣-٢	المستويات البيئية المقاسة
٣٠	٢-٣-٢	التوافر البيولوجي
٣١	٤-٢	تقييم المخاطر بالنسبة للنتائج النهائية المثيرة للاهتمام
٣١	١-٤-٢	السمية في الثدييات
٣٣	٢-٤-٢	السمية الإيكولوجية
٣٤	٣-٤	تجميع للمعلومات
٣٦	٤-٤	بيان ختامي
٣٨	٤-٤	المراجع

موجز تنفيذي

١ - مقدمة

١ - ١ الهوية الكيميائية للمادة المقترحة

تقدمت حكومة السويد في ١٤ تموز/يوليه ٢٠٠٥ باقتراح بإدراج سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور و ٩٦ مادة متصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في المرفق ألف من اتفاقية استكهولم بشأن الملوثات العضوية الثابتة.

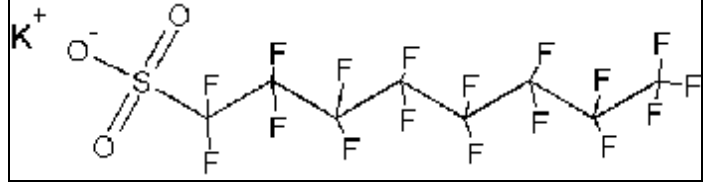
الاسم الكيميائي: سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور

المعادلة الجزيئية: $C_8F_{17}SO_3^-$

ليس لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور كأيون رقم معين في سجل المستخلصات الكيميائية. ويرد أدناه الرقم المعتمد في سجل المستخلصات الكيميائية لحامض السلفوني الأب (الرقم في سجل المستخلصات الكيميائية: ١٧٦٣-٢٣-١) وبعض أملاحه الهامة من الناحية التجارية:

- ملح البوتاسيوم (الرقم في سجل المستخلصات الكيميائية: ٢٧٩٥-٣٩-٣)
- ملح الديثانولامين (الرقم في سجل المستخلصات الكيميائية: ٧٠٢٢٥-١٤-٨)
- ملح الأمونيا (الرقم في سجل المستخلصات الكيميائية: ٢٩٠٨١-٥٦-٩)
- ملح الليتيوم (الرقم في سجل المستخلصات الكيميائية: ٢٩٤٥٧-٧٢-٥)

المعادلة الهيكلية



الشكل ١: المعادلة الهيكلية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور مبينة في صورة ملح البوتاسيوم الناتج عنها

تعتبر سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور شاردة مفلورة بالكامل، ويشيع استخدامها كملح أو مدججة في ممتاثرات (بوليمرات) أكبر. وسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، ومركباته الوثيقة الصلة به، والتي تحتوي على شوائب أو مواد من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور يمكن أن تؤدي إلى تكون سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، تعتبر جزءاً من أسرة كبيرة من أسرة السلفونات المشبعة بالفلور ألكيل، عالج الاتحاد الأوروبي في تدايره التنظيمية بشأن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور جميع الجزيئات التي لديها المعادلة الهيكلية التالية: $C_8F_{17}SO_2Y$, where $Y = OH$ ، فلزات وأملاح أخرى، والهاليد والامين وغيرهما من المشتقات التي تحتوي على بوليمرات (الاتحاد الأوروبي، ٢٠٠٦).

وترد الخواص الفيزيائية والكيميائية للملح البوتاسيوم الناتج عن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الجدول ١.

الجدول ١ - الخواص الفيزيائية والكيميائية للملح البوتاسيوم الناتج عن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. (البيانات مأخوذة من منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢، ما لم يذكر خلاف ذلك).

الخاصية	القيمة
الظهور عند درجة حرارة وضغط عاديين	مسحوق أبيض
الوزن الجزيئي	٥٣٨ غم/جزئي
ضغط البخار	$3,31 \times 10^{-4}$ باسكال
إمكانية الذوبان في ماء نقي	٥١٩ ملليغم/لتر ($20 \pm 0,5$) ٦٨٠ ملليغم/لتر ($24 - 25$)
درجة الذوبان	أكبر من 400°
درجة الغليان	غير قابلة للقياس
لوغاريتم معامل تفريق الماء	غير قابل للقياس
معامل الفصل بين الهواء والماء	أقل من 2×10^{-6} ($3M, 2003$)
قانون هنري للثوابت	$3,09 \times 10^9 \text{ atm m}^3/\text{mol pure water}$

ويمكن تكوين سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (بواسطة تحلل ميكروبي أو بواسطة تأييض في كائنات عضوية أكبر) من المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، أي الجزئيات المحتوية على شاردة سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور المبين في الشكل ١. ورغم أنه لا يمكن التنبؤ بسهولة بالمساهمة الصافية النهائية لفرادى المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الأحمال البيئية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، فثمة احتمال بأن أي جزئي يحتوي على شاردة من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور يمكن أن يكون سليفة سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور.

ومعظم المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور عبارة عن متماثرات (بوليمرات) ذات أوزان جزيئية عالية تشكل سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور فيها مجرد قسم من المتماثر ومنتجاً نهائياً (منظمة التنمية والتعاون في المجال الاقتصادي، ٢٠٠٢). وقد حددت المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بشكل مختلف إلى حد ما في مختلف السياقات، ويوجد في الوقت الراهن عدد من قوائم المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (الجدول ٢). وتحتوي القوائم على أعداد متباينة من المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور التي يعتقد أن لها قدرة على التفكك إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وتتداخل القوائم بدرجات متباينة تبعاً للمواد قيد النظر والتداخل بين القوائم الوطنية للمواد الكيميائية الموجودة.

الجدول ٢ - عدد من المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور المقترحة من قبل وزارة البيئة والأغذية والشؤون الريفية - المملكة المتحدة ووكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية ومنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي واتفاقية حماية البيئة البحرية لشمال شرق المحيط الأطلسي (OSPAR) وكندا.

المصدر	عدد المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور
وزارة البيئة والأغذية والشؤون الريفية - المملكة المتحدة (٢٠٠٤)	٩٦
وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية (٢٠٠٢، ٢٠٠٦)	٨٨ ^(١) + ١٨٣ ^(١)
منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي (٢٠٠٢)	١٧٢ ^(١) (٢٢ فئة من مواد السلفونات المشبعة بالفلور ألكيل)
اتفاقية حماية البيئة البحرية لشمال شرق المحيط الأطلسي (أوسبار) (٢٠٠٢)	٤٨
وكالة بيئة كندا (٢٠٠٦)	٥٧

(١) ثمة مواد مشبعة بالفلور ذات أطوال مختلفة في السلسلة الكربونية مدرجة في القائمة.

وقد يسفر عدد كبير من المواد عن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ومن ثم يساهم في مشكلة التلوث. وقد اقترحت وزارة البيئة والأغذية والشؤون الريفية في المملكة المتحدة (شركة تحليل المخاطر والسياسات ووكالة الأغذية والشؤون الريفية والبيئة في إنجلترا وويلز، ٢٠٠٤) مؤخراً قائمة من ٩٦ مادة متصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. بيد أن خواص هذه المجموعة من المواد لم تتحدد بصفة عامة. ووفقاً لما جاء في 3M، (عريضة مقدمة إلى أمانة اتفاقية استكهولم، ٢٠٠٦) فقد تكون لها صفات بيئية مختلفة جداً مثل إمكانية الذوبان والثبات والقدرة على أن تمتص أو أن تتأين. ورغم ذلك، تشير الوثيقة المقدمة من المملكة المتحدة إلى أن جميع هذه المواد تفضي إلى التحلل النهائي للمنتج إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (شركة تحليل المخاطر والسياسات ووكالة الأغذية والشؤون الريفية والبيئة في إنجلترا وويلز، ٢٠٠٤).

يحدد تقييم المخاطر الإيكولوجية الذي أجرته هيئة البيئة الكندية سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور على أنها مواد تحتوي على شاردة سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ($C_8F_{17}SO_2$, $C_8F_{17}SO_3$, or $C_8F_{17}SO_2N$) لديه إمكانية التحول أو التحلل إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (هيئة البيئة الكندية، ٢٠٠٦). وينطبق مصطلح "سليفة"، وإن لم يكن مقتصرًا على ذلك، على نحو ٥٠ مادة محددة في التقييم الإيكولوجي. بيد أن هذه القائمة لا تعتبر مستنفذة حيث قد توجد مركبات مشبعة بالفلور ألكيل أخرى تعتبر أيضاً سلائف لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وقد تم تجميع هذه المعلومات استناداً إلى مسح للصناعة، وتقدير الخبراء، ونمذجة بنظام CATABOL، فحوص فيه ٢٥٦ مركباً مشبعاً بالفلور ألكيل لتحديد ما إن كان من المتوقع أن تتحلل المكونات غير الفلورية في كل مادة بشكل كيميائي و/أو كيميائي عضوي، وما إن كان من المنتبأ أن يكون المنتج المتحلل النهائي المشبع بالفلور عبارة عن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وفي حين أن التقييم لم ينظر في الآثار المضافة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وسلائفه، فمن المسلم به أن سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تساهم في التحميل البيئي النهائي بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وقد

تقوم السلائف أيضاً بدور رئيسي في الانتقال البعيد المدى والتحلل اللاحق إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في مناطق نائية، مثل المنطقة القطبية الكندية.

٢-١ استنتاجات لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة من المعلومات الواردة في المرفق دال

قامت لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة بتقييم المرفق دال في اجتماعها الأول في جنيف، في الفترة ٧ - ١١ تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠٠٥، وخلصت إلى أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تفي بمعايير الفرز المحددة في المرفق دال (المقرر: لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة - ٧/١: سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور).

٣-١ مصادر البيانات

تبني هذه الوثيقة عن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بالدرجة الأولى على معلومات جمعت في تقرير تقييم المخاطر الذي أعدته المملكة المتحدة والولايات المتحدة الأمريكية من أجل منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، وفي استراتيجية المملكة المتحدة للحد من المخاطر.

OECD (2002) Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, 21 November 2002.

RPA and BRE, (2004), Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales.

وقد اشتمل ذلك أيضاً على معلومات حديثة العهد وثيقة الصلة من الأدبيات العلمية العلنية (حتى أيار/مايو ٢٠٠٦) كما أدرج في هذا التقرير بيانات مجمعة من الأطراف والمراقبين، جرى النظر فيها، حيثما كانت تضيف معلومات جديدة.

٤-١ موجز لعمليات التقييم والإدارة في إطار برامج أخرى

خلص تقييم مخاطر سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، الذي أعدته منظمة التعاون والتنمية في المجال الاقتصادي في عام ٢٠٠٢، إلى أن وجود سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وثباتها في البيئة، علاوة على سميتها وإمكانات تراكمها الأحيائي، تشير إلى ما يثير القلق بالنسبة للبيئة وصحة البشر.

يبين تقييم للمخاطر البيئية أعدته وكالة البيئة في المملكة المتحدة، وناقشته الدول الأعضاء في الاتحاد الأوروبي تحت مظلة اللائحة التنظيمية للمواد القائمة (ESR DIR 793/93)، أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تثير الانشغال.

طرح التقييمات النهائية التي أعدتها وزارة البيئة الكندية/وزارة الصحة الكندية عن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وأملاحها وسلائفها في تموز/يوليه ٢٠٠٦. وقد خلص تقييم المخاطر الإيكولوجية إلى أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وأملاحها وسلائفها لها آثار ضارة فورية أو طويلة الأجل على البيئة (وزارة البيئة الكندية، ٢٠٠٦).

وقد بت الاتحاد الأوروبي مؤخراً بشأن القيود المفروضة على تسويق سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور واستخدامها (الاتحاد الأوروبي، ٢٠٠٦). وتغطي هذه التدابير حمض سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وأملاحه ومشتقاته، بما في ذلك بوليمرات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. ويحظر القرار طرح هذه المركبات في الأسواق واستخدامها كمادة أو كمكون من أجل التحضير في تركيز يعادل ٠,٠٠٥ في المائة من الكتلة أو يزيد عنها. وفضلاً عن ذلك، تُحظر المنتجات أو المواد شبه المصنعة التي تحتوي على سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بأكثر من ٠,١ في المائة من الكتلة. بيد أنه تم منح بعض التحليلات من هذا القرار. ويشمل ذلك استخدامات معينة في عمليات الطباعة التصويرية، والتكسية

الفوتوغرافية، وطلاء المعادن، والسوائل الهيدروليكية من أجل الطيران، ورجاوي مكافحة الحريق التي طرحت في الأسواق بالفعل.

وقد اقترحت المملكة المتحدة والسويد التصنيفات التالية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الاتحاد الأوروبي (٢٠٠٥):

T سمي

R40 الفئة المسرطنة ٣؛ دليل محدود على تأثير مسرطن

R48/25 سمي؛ خطر حدوث أضرار جسيمة بالصحة بواسطة التعرض لوقت طويل إذا ما ابتلعت

R61 قد تسبب أذى للأطفال الذين لم يولدوا

R51/53 سمي للكائنات العضوية المائية، قد تسبب آثاراً ضارة طويلة الأجل في البيئة المائية.

تنظر النرويج في الوقت الحالي في حظر استخدام رجاوي مكافحة الحريق المحتوية على سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمركبات المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، وهو الاستخدام الرئيسي لتلك المركبات في النرويج في الوقت الحالي.

وقد أكملت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة وضع قاعدتي استخدام جديدتين هامتين جداً في عام ٢٠٠٢، تشترطان على الشركات إبلاغ الوكالة قبل تصنيع أو استيراد ٨٨ مادة مسجلة متصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. واقترحت الوكالة مادة استخدام جديدة لها شأنها إضافية بموجب المادة ٥ (أ) (٢) من قانون مكافحة المواد السمية في آذار/مارس ٢٠٠٦ لكي تشمل في نطاق تلك اللائحة التنظيمية ١٨٣ سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أخرى ذات أطوال من السلاسل الكربونية تبلغ خمسة كربونات وأكثر. واقترحت الوكالة كذلك تعديلاً في قاعدة استثناء المتماثر في آذار/مارس ٢٠٠٦ تلغي من الاستثناءات المتماثرات المحتوية على شاردات مشبعة بالفلور ألكيل تتكون من مركبات الكربون الفلورية-٣ أو سلاسل أطول، وتشترط أن تقدم إخطارات كيميائية جديدة بشأن تلك المتماثرات.

١-٥ حالة المادة الكيميائية في إطار الاتفاقيات الدولية

اتفاقية حماية البيئة البحرية لشمال شرق المحيط الأطلسي (أوسبار): أضيفت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور إلى قائمة المواد الكيميائية للأعمال ذات الأولوية في حزيران/يونيه ٢٠٠٣.

بروتوكول الملوثات العضوية الثابتة التابع لاتفاقية تلوث الهواء بعيد المدى العابر للحدود: وافقت الهيئة التنفيذية لاتفاقية تلوث الهواء بعيد المدى العابر للحدود التابعة للجنة الاقتصادية لأوروبا التابعة للأمم المتحدة على اعتبار سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور مادة ملوثة عضوية ثابتة على النحو المعرف في بروتوكول الملوثات العضوية الثابتة وطلبت إلى فرقة العمل التابعة للجنة بشأن الملوثات العضوية الثابتة أن تواصل استعراض المادة واستكشاف استراتيجيات إدارتها.

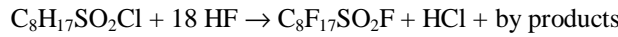
٢ - معلومات موجزة وثيقة الصلة بموجز بيانات المخاطر

١-٢ المصادر

١-١-٢ الإنتاج والتجارة

عملية الإنتاج الرئيسية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور هي الفلورة الكهروكيميائية وكانت تستخدمها 3M، وهي الجهة المنتجة العالمية الرئيسية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور فيما قبل عام ٢٠٠٠.

الفلورة المباشرة، الفلورة الكهروكيميائية:



ونائج التفاعل، فلوريد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور،^(١) مادة وسيطة رئيسية لتوليف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وتسفر طريقة الفلورة الكهروكيميائية عن مزيج من الماكبات (الإيزومرات) والمتماثلات لها سلسلة فلوريد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور مباشرة من حوالي ٣٥-٤٠ في المائة من الكربون-٨. بيد أن منتجات فلوريد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور التجارية عبارة عن مزيج يتكون من زهاء ٧٠ في المائة شوائب خيطية و٣٠ في المائة شوائب متفرعة مشتقة من فلوريد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور. ويقدر بأن الإنتاج العالمي لشركة 3M من فلوريد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور حتى توقف الإنتاج كان يبلغ ١٣٦٧٠ طناً مترياً (من ١٩٨٥ إلى ٢٠٠٢)، حيث بلغ أكبر حجم للإنتاج السنوي ٣٧٠٠ طن متري من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بها في عام ٢٠٠٠ (عريضة مقدمة من 3M إلى اتفاقية استكهولم، ٢٠٠٦). ومن الممكن أن يتفاعل فلوريد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور كذلك مع ميثيل الأمين أو إيثيل الأمين ليشكل إيثيل وميثيل استاميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن (N-EtFOSE and N-MeFOSE). وكان إيثيل وميثيل استاميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن حجري الأساس الرئيسيين في خطوط إنتاج شركة 3M. وتُشكّل سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بعد عملية الحلمهة (التحليل بالماء) الكيميائية أو الإنزيمية لفلوريد سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (3M، ١٩٩٩).

وتتمثل طرائق الإنتاج الأخرى للمواد المؤلكلة المشبعة بالفلور في عمليتي الطرف الأقسومي والتماثل قليل الحدود. بيد أن المدى الذي تطبق به هاتين الطريقتين لإنتاج سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور غير واضح.

وأعلنت 3M في ١٦ أيار/مايو ٢٠٠٠ أن الشركة ستتخلص تدريجياً طواعية من تصنيع سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور اعتباراً من عام ٢٠٠١ فصاعداً. وتوقف حوالي ٩٠ في المائة من إنتاج الشركة من هذه المواد بنهاية عام ٢٠٠٠، وتوقف الإنتاج كلية ببداية عام ٢٠٠٣.

وأفضى تخلص الشركة التدريجي الطوعي من إنتاج سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور إلى انخفاض في استخدام المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. ولا يرجع ذلك فقط إلى التوافر المحدود من هذه المواد (كان لدى الشركة في

(١) يختصر فلوريد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور في تقرير منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢، بالحروف PROSF.

ذلك الوقت أكبر قدرة في العالم على إنتاج المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور)، وإنما أيضاً إلى إجراءات متخذة داخل قطاعات الصناعات الوثيقة الصلة بتخفيض اعتماد الشركات على تلك المواد.

وقد قامت وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة بتجميع قائمة عن الشركات غير الأمريكية التي يعتقد أنها تمد السوق العالمية بالمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. ومن بين هذه الشركات (مع استثناء شركة تابعة إلى 3M في بلجيكا)، تقع ست شركات في أوروبا، وست شركات في آسيا (أربعة منها في اليابان) وشركة واحدة في أمريكا اللاتينية (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢). بيد أن القائمة قد لا تكون مستنفذة أو مجارية للوقت.

ووفقاً للعريضة التي قدمتها اليابان مؤخراً إلى أمانة اتفاقية استكهولم في عام ٢٠٠٦، فإنه توجد جهة تصنيع واحدة في اليابان لا تزال تنتج سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بكمية إنتاج تتراوح بين طن واحد إلى ١٠ أطنان (٢٠٠٥). وتنص العريضة المقدمة من البرازيل على أن ملح الليثيوم التابع لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لا يزال ينتج ولكن ليس هناك بيانات كمية متاحة.

٢-١-٢ الاستخدامات

المواد المشبعة بالفلور ذات سلاسل الكربون الطويلة، بما في ذلك سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، تعتبر صادة للشحوم وللماء على حد سواء. ولذلك، فإن المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تستخدم كعناصر نشطة سطحياً في التطبيقات المختلفة. وثبات هذه المواد المفرط يجعلها مناسبة للتطبيقات المرتفعة درجة الحرارة وللتطبيقات الملامسة لأحماض أو قواعد كيميائية قوية. إن خاصية الربط القوية لفلور الكربون هي التي تسبب ثبات المواد المشبعة بالفلور.

لقد تأكد الاستخدام التاريخي للمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في التطبيقات التالية في الولايات المتحدة الأمريكية والاتحاد الأوروبي:

- رغاوي مكافحة الحرائق
- السجاد
- الجلود/الملبوسات
- المنسوجات/مواد التنجيد
- الورق والتغليف
- طلاء التوكسية والمواد المضافة لطلاء التوكسية
- مواد التنظيف الصناعية والمنزلية
- مبيدات الآفات ومبيدات الحشرات

وقد تم الحصول في دراسة المملكة المتحدة (RPQ and BRE، ٢٠٠٤) على معلومات مفصلة من القطاعات التالية التي تستخدم المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الوقت الراهن:

- استخدام أرصدة رغاوي مكافحة الحرائق القائمة
- صناعة التصوير الضوئي

- الطباعة التصويرية وأشباه الموصلات
- السوائل الهيدروليكية
- طلاء المعادن

وتنسب القطاعات المذكورة آنفاً إلى المملكة المتحدة ولكنها تعتبر ذات طابع ممثل للاتحاد الأوروبي. بيد أنه لا يمكن استبعاد الاختلاف في نمط الاستخدامات الراهنة فيما بين البلدان الأعضاء في الاتحاد الأوروبي.

ولا تصنع سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وسلائفها في كندا وإنما تستورد كمواد كيميائية أو منتجات من أجل الاستخدامات الكندية. ويمكن أن تكون أيضاً عبارة عن مكونات في المواد المصنعة المستوردة. ويقدر بأن غالبية سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تستخدم كمواد صادة للمياه والزيت والدهون (مثلاً، في الألياف والجلود والورق ومواد التغليف والأبسطة والسجاد) وكمواد خافضة للتوتر السطحي (مثلاً في رغاوي مكافحة الحريق والمواد المضافة للتكسيات) (هيئة البيئة الكندية، ٢٠٠٦).

ولا تصنع سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وسلائفها في الولايات المتحدة ولكن يمكن استيرادها كمواد كيميائية أو كمنتجات من أجل استخدامات محدودة نوعية استثنيت من القواعد التنظيمية. ويتألف ذلك من استخدامات كمادة مضافة لمنع التآكل في السوائل الهيدروليكية للطيران، والاستخدام كمكون في المواد المضادة للضوء، بما في ذلك مولد للحمض الضوئي أو كخافض للتوتر السطحي الضوئي، أو كمكون في التغطية المانعة للانعكاس التي تستخدم في عملية تصوير مجهرى لإنتاج أشباه الموصلات أو مكونات مماثلة في النبائط الإلكترونية المنمنمة أو غيرها، وتستخدم في عمليات التغطية من أجل التوتر السطحي، والتصريف الاستاتيكي، ومكافحة الالتصاق من أجل أفلام التصوير التناظرية والرقمية، والورق، وصفائح الطباعة، أو كخافضة للتوتر السطحي في الخلائط المستخدمة لتصنيع أفلام التصوير؛ والاستخدام كمادة وسيطة فقط لإنتاج مواد كيميائية أخرى تستخدم من أجل هذه الاستخدامات فقط لا غير. ومن الناحية التاريخية، استخدمت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وسلائفها أيضاً كمواد خافضة للتوتر السطحي في رغاوي مكافحة الحرائق وفي منتجات التنظيف الصناعي والمتزلي، وفي منتجات السجاد والمنسوجات والجلود والتغطية الورقية، وفي مبيدات حشرة الأرضية. ومن الممكن أن يستمر استخدام المخزونات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ومن المنتجات المحتوية على سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور التي كانت موجودة عند إصدار اللوائح التنظيمية للولايات المتحدة في عام ٢٠٠٢ في أي تطبيق حتى يتم استهلاكها بدون أن ينتهك ذلك اللوائح التنظيمية، فيما عدا أن منتجات مبيدات الآفات المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تخضع لاتفاق تخلص تدريجي يحظر استخدامها بعد عام ٢٠١٥.

ويوجز الجدول أدناه الطلب الراهن التقديري على المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في تلك التطبيقات في الاتحاد الأوروبي (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

الطلب الراهن التقديري (٢٠٠٤) على المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الاتحاد الأوروبي	
قطاع الصناعة	الكمية (كغم/سنة)
صناعة التصوير الضوئي	١٠٠٠
الطباعة التصويرية وأشباه الموصلات	٤٧٠
السوائل الهيدروليكية	٧٣٠
طلاء المعادن	١٠٠٠٠

وفي المسح الذي أجرته منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي في عام ٢٠٠٤ على إنتاج سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بها واستخدامها (نشر في عام ٢٠٠٥)، كان من الصعب فصل بيانات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور عن سلفونات الألكيل المشبعة بالفلور الأخرى.

رغاوي مكافحة الحرائق

يمكن تجميع رغاوي مكافحة الحرائق في فئتين رئيسيتين:

- أنواع الرغاوي المحتوية على الفلور (بعضها يحتوي على مواد مرتبطة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور)
- أنواع الرغاوي الخالية من الفلور

ومنذ إعلان شركة 3M عن الوقف الطوعي لإنتاج المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور، تناقص وجود سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الرغاوي المكافحة للحريق تدريجياً (RPA & BRE، ٢٠٠٤). ومن الناحية التاريخية، كانت أهم الواردات من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور ذاتها في كندا في شكل ملح بوتاسيوم يستخدم في رغاوي مكافحة الحرائق (هيئة البيئة الكندية، ٢٠٠٦). كما حددت كندا أن المخزونات الحالية من رغاوي مكافحة الحريق المحتوية على سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور يمكن أن تظل مصدراً له شأنه للإطلاقات.

وذكر مسح للصناعة في الولايات المتحدة الأمريكية أجراه "تحالف رغاوي مكافحة الحرائق" أن إجمالي المخزون من الرغاوي المائية المشكولة للشرائح في الولايات المتحدة تبلغ زهاء ٩,٩ مليون غالون، نحو ٤٥ في المائة منها مخزونات تستند إلى سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور تم إنتاجها قبل عام ٢٠٠٣، بينما تتألف ٥٥ في المائة الأخرى من رغاوي تستند إلى خلايا الطرف الأقسومي.

حماية المنسوجات والسجاد والجلود

كانت المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور تستخدم لإضافة مقاومة للتربة والزيت والماء إلى المنسوجات، والملبوسات، والأثاثات، والتنجيدات المتزلية، والسجاد، ومنتجات الجلود. ومنذ انسحاب 3M من السوق، فإن المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور تستخدم بدرجة أقل بكثير في هذه التطبيقات (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

حماية الورق ومواد التغليف

كانت المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور تستخدم في صناعات التغليف والورق في كل من تغليف المواد الغذائية والتطبيقات التجارية لإضفاء مقاومة الشحوم والزيت والماء على الورق وورق الكرتون وركائز مواد التغليف. ووفقاً لما ذكرته 3M، فإن المواد الكيميائية الفلورية كانت تستخدم في التطبيقات الملامسة للأغذية (الأطباق وحاويات الأغذية والحقائب وورق اللف) والتطبيقات غير الغذائية (الكرتون المطوي، والحاويات والأشكال غير الكربونية، وورق الأتنة). ومنذ انسحاب 3M من السوق، فإن المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور تستخدم بدرجة أقل بكثير في هذه التطبيقات (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

مواد التوكسية والمواد المضافة إليها

تبين 3M، أن الشركة كانت تباع قبل تخلصها التدريجي الطوعي من إنتاج سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور، مواد للتوكسية ومواد مضافة إليها تحتوي على متماثرات كيميائية فلورية كانت تستخدم بدون تخفيف أو مخففة بالماء أو بخلات البوتيل لنقل الخاصية الصادة للترية والماء إلى السطوح (بما في ذلك ألواح دوائر الطباعة وأفلام التصوير الضوئي) (RPA & BRE، ٢٠٠٤). وتحتوي هذه المتماثرات على بقايا فلورية كربونية بتركيز ٤ في المائة أو أقل. ومن التطبيقات الأخرى للكسوات المائية حماية القرميد والرخام والحرسانة المسلحة. وليس من الواضح أي تلك المنتجات التي كانت تستند حقيقة إلى المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور.

ويبين مسح أجري في المملكة المتحدة بين أعضاء الاتحاد البريطاني لمواد التوكسية أن استخدام المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور لهذه الأغراض محدود جداً (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

منتجات التنظيف الصناعي والمتري (المواد الخافضة للتوتر السطحي)

كانت منتجات 3M المستندة إلى سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور تباع في الماضي إلى طائفة من الجهات المشتغلة بالتركيبات الكيميائية من أجل تحسين رطوبة المنتجات المستندة إلى الماء التي تسوق كمنظفات قلووية، ومواد لتلميع الأرضية (لتحسين الرطوبة والاستواء)، وتنظيف أطقم الأسنان ومستحضرات غسيل الشعر. وكان العديد من هذه المنتجات (المنظفات القلووية، ومواد تلميع الأرضية ومستحضرات غسيل الشعر) تسوق للمستهلكين، وكان بعض المنتجات يباع أيضاً للخدمات المعاونة في المنازل والخدمات التجارية. وكان عدد من المنظفات القلووية في صورة رذاذ.

وفيما يتعلق بصناعة منتجات التنظيف في المملكة المتحدة، فإن الردود الواردة حتى حينه لا تبين استخدام المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في منتجات التنظيف الصناعي والمتري. واستناداً إلى المعلومات المقدمة في سجلات المنتجات، بينت مديرية التفتيش الكيميائي الوطنية السويدية أن المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور لا تزال تستخدم في السويد في التطبيقات الصناعية والمتريّة على حد سواء (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

صناعة التصوير الضوئي

تستخدم المواد الكيميائية المستندة إلى سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الأغراض التالية في شكل خلائط، وفي مواد التوكسية المستخدمة في أفلام التصوير الضوئي، وفي الورق، وفي ألواح الطباعة (RPA & BRE، ٢٠٠٤):

- المواد الخافضة للتوتر السطحي
- عناصر السيطرة على الشحنات الكهروستاتيكية
- عناصر مكافحة الاحتكاك
- العناصر الصادة للقاذورات
- عناصر مكافحة الالتصاق

الطباعة الحجرية التصويرية وأشباه الموصلات

الواقى الضوئي

يتألف تصنيع أشباه الموصلات مما يصل إلى ٥٠٠ خطوة، من بينها أربع عمليات فيزيائية أساسية:

- الغرز
- الترسيب
- الحفر
- الطباعة التصويرية

والطباعة الحجرية التصويرية هي أهم خطوة من أجل التنفيذ الناجح لكل خطوة من الخطوات الأخرى، بل والعملية بأكملها حقيقة. فهي تشكل وتعزل الوصلات والترانزستورات؛ وتحدد الروابط البينية المعدنية؛ وترسم خطوط المسارات الكهربائية التي تشكل الترانزستورات وتربطها معاً. ويقال إن الطباعة التصويرية تمثل ١٥٠ خطوة من مجموع ٥٠٠ خطوة المذكورة آنفاً. كما أن الطباعة التصويرية جزء لا يتجزأ من نممة أشباه الموصلات (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

وتستخدم سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور كمولد للحامض الضوئي في آلية تسمى التضخيم الكيميائي تزيد من حساسية الواقى الضوئي للسماح بصور نمشية أصغر من طول موجة الضوء.

الطلاء المضاد للانعكاس

تقوم عدد من الجهات الموردة لمواد المقاومة ببيع الطلاء المضاد للانعكاس، الذي ينقسم إلى طلاء علوي مضاد للانعكاس وطلاء سفلي مضاد للانعكاس، وتستخدم بالاتلاف مع المواد المقاومة لضوء الأشعة فوق البنفسجية العميقة. وتنطوي العملية على وضع طلاء علوي رقيق فوق مادة المقاومة لتقليل الضوء العاكس، بنفس الطريقة التي يتم بها طلاء نظارات الشمس وعدسات أجهزة التصوير لنفس الأغراض إلى حد كبير.

الموائع الهيدروليكية لصناعة الطيران

استخدمت الموائع الهيدروليكية بداءة في الطائرات لتطبيق ضغط المكابح. ومع تصميم طائرات أكبر حجماً وأسرع، أصبح من الضروري استخدام الموائع الهيدروليكية بدرجة أكبر. واستلزم نشوب عدد من حرائق الموائع الهيدروليكية في الأربعينات العمل على استحداث موائع مقاومة للحريق. وقد استحدث أول نوع من هذه الموائع قرابة عام ١٩٤٨، عندما تم استحداث مائع هيدروليكي مقاوم للحريق يستند إلى كيمياء الفوسفات الإستري.

وتعمل الشوارد المشبعة بالفلور بواسطة تعديل الإمكانيات الكهربائية على السطح المعدني، ومن ثم تمنع الأكسدة الكهروكيميائية للسطح المعدني تحت ظروف تدفق مائعي مرتفع (RPA & BRE، ٢٠٠٤). ونتيجة لذلك، تستخدم الموائع الهيدروليكية، المستندة إلى تكنولوجيا الفوسفات الإستري والتي تحتوي على مواد مضافة مستندة إلى الشوارد المشبعة بالفلور، في جميع الطائرات التجارية، وفي الكثير من الطائرات الحربية والطائرات العامة في مختلف أنحاء العالم، كما تستخدمها كل جهة مصنعة لهياكل الطائرات (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

طلاء المعادن

تتمثل الاستخدامات الرئيسية للمواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في طلاء المعادن في الطلاء بالكروم والطلاء بالتحليل الكهربائي، والتنظيف بالحامض. إذ تعمل المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور على تقليل التوتر السطحي لخلول الطلاء المعدني بحيث تُقتنص الغشاوة المحتوية على حمض الكروميك الناتجة عن نشاط الطلاء المعدني في محلول ولا تطلق في الجو (RPA & BRE، ٢٠٠٤).

خلافه

ثمّة معلومات بشأن التطبيقات السابقة والراهنة الأخرى لسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور مثل تطبيقاتها في مبيدات الآفات والتطبيقات الطبية، والتعدين ومخفضات التوتر السطحي الزيتي، ومثبطات الحريق، وفي المواد اللاصقة. وتمثل هذه التطبيقات، استناداً إلى الفهم الراهن، جزءاً رئيسياً من التطبيقات المعروفة لسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور ومن ثم لم يتم تفصيلها بأكثر من ذلك في هذا الموجز.

٢-١-٣ عمليات الإطلاقات في البيئة

توجد حتى الحين معلومات محدودة بشأن انبعاثات ومسارات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في البيئة. ويتجحد حدوث سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في البيئة عن عمليات التصنيع والاستخدامات البشرية المنشأ، حيث أن سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور ليست مادة تحدث بشكل طبيعي.

ومن المحتمل أن يحدث إطلاق سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بها أثناء دورة حياتها الكاملة. ويمكن إطلاقها عند إنتاجها، وعند تجميعها في منتج تجاري، وأثناء توزيعها واستخدامها من قبل الصناعة أو المستهلكين، علاوة على مدافن القمامة ومحطات معالجة الصرف الصحي بعد استخدام المنتجات (3M، ٢٠٠٠).

وتشكل عمليات التصنيع مصدراً رئيسياً لإطلاق سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في البيئة. فيمكن أن تنطلق المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور الطيارة أثناء هذه العمليات في الجو. كما يمكن إطلاق سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بها من خلال نفايات مياه المجاري (3M، ٢٠٠٠). وتشير إحدى الدراسات إلى ارتفاع الانبعاثات المحلية حيث تبين تركيزات مرتفعة بشكل بالغ من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في فتران الخشب المجموعة من المناطق المجاورة مباشرة لمصنع للمواد الكيميائية الفلورية لشركة 3M في مدينة أنتويرب ببلجيكا (Hoff et al، ٢٠٠٤). كما وجدت تركيزات مرتفعة من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في كبد ودماغ أسماك مجموعة من نهر الميسيسيبي في مناطق مجاورة مباشرة لمصنع آخر للمواد الكيميائية الفلورية تابع لنفس الشركة في مدينة كوتاج جروف بولاية مينوسوتا (MPCA، ٢٠٠٦).

تم الكشف أيضاً عن أن أماكن التدريب على مكافحة الحريق تشكل مصدراً لانبعاثات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور نتيجة لوجود سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في رغاوي مكافحة الحرائق. وتم اكتشاف مستويات مرتفعة من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الأراضي الرطبة المجاورة لتلك الأماكن في السويد (وكالة حماية البيئة السويدية، ٢٠٠٤) وكذلك في المياه الجوفية في مناطق في الولايات المتحدة على مقربة من أماكن التدريب على مكافحة الحريق (Moody et al., 2003).

وبيين تحقيق في استخدامات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور والمركبات المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في النرويج في عام ٢٠٠٥ أن زهاء ٩٠ في المائة من إجمالي الاستخدام كان في أجهزة إطفاء الحرائق (عريضة مقدمة إلى اتفاقية استكهولم، ٢٠٠٦). وبلغت الإطلاقات التقديرية من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور المتصلة بأجهزة إطفاء الحريق ٥٧ طنًا على الأقل في الفترة من ١٩٨٠ إلى ٢٠٠٣ (٢٠٠٢؛ ١٣-١٥ طنًا). ويقدر بأن الكميات المتبقية في النرويج من رغاوي إطفاء الحريق بما يبلغ ١,٤ مليون لتر كحد أدنى، وهو ما يقابل كمية تبلغ زهاء ٢٢ طنًا من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور. وقدرت الإطلاقات من قطاع البلديات في النرويج في عام ٢٠٠٢ بما يبلغ ٥-٧ أطنان (عريضة مقدمة إلى اتفاقية استكهولم، ٢٠٠٦).

ويقدر بأن استخدام سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في أشباه الموصلات يسفر عن إطلاق ٤٣ كغم سنويًا في الاتحاد الأوروبي، ووفقاً لاتحاد صناعة أشباه الموصلات (SIA) (SIA)، عريضة مقدمة إلى اتفاقية استكهولم، ٢٠٠٦). ويعادل ذلك ١٢ في المائة من إجمالي سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور المستخدمة في هذا التطبيق. ويقدر أن سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور المطلقة في الولايات المتحدة من أشباه الموصلات تدور في نفس النطاق (SIA، ٢٠٠٦).

وقد تم تقدير الإطلاقات من المواد الكيميائية المسلّفة المشبعة بالفلور، بما في ذلك سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور، من استخدامات مختلف المنتجات (مواد تخصص شركة 3M، ٢٠٠٢). فعلى سبيل المثال، فإنه يتوقع أن تفقد الملابس المعالجة بمنتجات للاستخدامات المنزلية ٧٣ في المائة من المعالجة أثناء التنظيف على مدار فترة سنتين. ويتوقع فقد ٣٤ في المائة في الهواء من منتجات علب الرذاذ أثناء الاستخدام، في حين أنه قد تبقى ١٢,٥ في المائة من المحتوى الأصلي في العلب عند الاستغناء عنها.

وقد يتم أحد مسارات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بها إلى البيئة من خلال محطات معالجة الماء العادم ومدافن النفايات، حيث لوحظت تركيزات آخذة في الارتفاع بالمقارنة مع التركيزات الأساسية. وما أن تطلق سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور من محطات معالجة الماء العادم فإنها تستوعب في الرسوبيات والمواد العضوية. كما قد تنتهي كميات حجة من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في التربة الزراعية نتيجة لاستخدام مواد الصرف الصحي الصلبة. ولذلك فإن من المعتقد أن مجالات الاستيعاب الأولية لسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور هي المياه والرسوبيات والتربة (RIKZ، ٢٠٠٢).

ويُظن بأن تشتت سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في البيئة يحدث من خلال الانتقال في المياه السطحية أو تيارات المحيطات (Yamashita et al., 2005, Caliebe et al., 2004)، والانتقال في الهواء (المواد الطيارة المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور)، والامتزاز في الجزيئات (في المياه أو الرسوبيات أو الهواء)، ومن خلال الكائنات العضوية الحية (3M، 2003a).

وتتمثل إحدى العقبات الرئيسية عند تقدير الإطلاقات من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في البيئة في أن سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور يمكن أن تتكون من خلال تحلل المواد المتصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور. ومعدل ومدى هذا التكون غير معروفين في الوقت الحالي. وفي دراسة على محطات معالجة مياه الصرف الصحي في السويد، وجدت تركيزات مرتفعة من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في النفايات السائلة بالمقارنة مع مياه الصرف الصحي الداخلة، وهو ما يمكن أن يشير إلى أن سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور تكونت من خلال مواد متصلة بسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور (Posner and Jarnberg، ٢٠٠٤).

٢-٢ المصير البيئي

١-٢-٢ الثبات

سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ثابتة بشكل بالغ. فهي لا تتحلل بالماء أو بالضوء أو تتحلل عضوياً في أي ظروف بيئية تم اختبارها فيها (منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢).

وقد أجريت دراسة عن التحلل المائي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في المياه بعد بروتوكول 835.2210 التابع لمكتب الوقاية والمبيدات والمواد السامة في وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة. وقد أجريت الدراسة عند أس هيدروجيني يتراوح من ١,٥ إلى ١١ وعند درجة حرارة تبلغ ٥٠ درجة مئوية، لتيسير التحلل المائي، ولكنها لم تبين أي تحلل لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وقد حُدد نصف عمر سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بأنه أكبر من ٤١ سنة.

وأجريت دراسة عن تحلل سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بالضوء في المياه بعد بروتوكول 835.5270 التابع لمكتب الوقاية والمبيدات والمواد السامة في وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة، ولم تتم ملاحظة دليل على تحلل بالضوء مباشر أو غير مباشرة تحت أي من الظروف المختبرة. واحتسب نصف عمر التحلل الضوئي غير المباشر عند درجة حرارة ٢٥ مئوية بأنه أكبر من ٣,٧ سنة.

وقد تم تقييم التحلل العضوي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في ضرب من الاختبارات. وقد اختبر التحلل العضوي الهوائي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في حمأة مجاري منشطة، ومستنبتات رسوبية ومستنبتات تربة في العديد من الدراسات. واختبر التحلل العضوي اللاهوائي في حمأة المجاري. ولم تدل أي من الدراسات على أي علامة للتحلل العضوي.

انتهت النمذجة برنامج محاكاة للتحلل الجرثومي، بنظام CATABOL، وتقدير الخبراء إلى التنبؤ بأن أكثر من ٩٩ في المائة من المواد المشبعة بالفلور التي تمت دراستها والبالغ عددها ١٧١ مادة تتحلل عضوياً إلى أحماض مشبعة بالفلور ثابتة بشكل بالغ. ومن بين هذا العدد، تم التنبؤ بأن ١٠٩ مادة قد تنتهي كأحماض سلفونيك مشبعة بالفلور، تشمل سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، وتنتهي ٦١ مادة إلى أحماض كربوكسيلية مشبعة بالفلور (Dimitrov et al., ٢٠٠٤).

والترميد بدرجة حرارة مرتفعة في ظل ظروف تشغيل صحيحة هو الطرف الوحيد المعروف الذي تتحلل فيه سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (3M, 2003a). والتحلل المحتمل عند ترميد بدرجة حرارة منخفضة غير معروف.

٢-٢-٢ التراكم الأحيائي

يجدر بالذكر أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لا تتبع النمط "التقليدي" للتجزؤ إلى أنسجة دهنية يتبعه تراكم، وهو الأمر المعهود في الكثير من الملوثات العضوية الثابتة. ويرجع ذلك إلى أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور نافرة من الماء ومن الدهون. وإنما تفضل سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أن تلتحم مع البروتين في البلازما، مثل الزلال والبروتين الشحمي (الليوبروتين) - باء (Kerstner-Wood et al., ٢٠٠٣)، وفي الكبد، مثل البروتين الماسك للحمض الدهني في الكبد (L-FABP; Luebker et al., ٢٠٠٢). ومن المحتمل أن تختلف آلية التراكم الأحيائي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور عن تراكم الملوثات العضوية الثابتة الأخرى، بسبب خصائصها الفيزيائية-الكيميائية غير العادية.

وفي دراسة أجريت في أعقاب البروتوكول ٣٠٥ لمنظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي، تم اختبار التراكم الأحيائي لسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في سمكة الشمس (الضخمة) الزرقاء الخيشوم (*Lepomis macrochirus*). وتم تقدير معامل التركيز الأحيائي الحركي للسمكة بالكامل بأنه ٢٧٩٦ (3M، ٢٠٠٢).

وفي دراسة أخرى على سمكة التروت القزحي (*Oncorhynchus mykiss*) تم تقدير معامل التركيز الأحيائي في الكبد والبالزما بأنه ٢٩٠٠ و ٣١٠٠ على التوالي (Martin et al., ٢٠٠٣).

ومن الواضح، عند النظر على وجه الحصر إلى قيم معامل التركيز الأحيائي أن هذه القيم أقل من معايير التركيز الأحيائي العددية في المرفق دال من اتفاقية استكهولم (قيم التركيز الأحيائي المبلغ عنها أقل من ٥٠٠٠)، إلا أن معايير التركيز الأحيائي الرقمية يمكن ألا تمثل، في هذه الحالة بعينها حسبما أشير إليه آنفاً، إمكانية التركيز الأحيائي للمادة تمثيلاً وافياً. وتبين بيانات الرصد من الضواري العليا في مواقع شتى مستويات مرتفعة جداً من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور وتدلل على خصائص تركيز أحيائي وتضخيم أحيائي حمة لسلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور. ومن الجدير بالذكر أن تركيزات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور الموجودة في كبد دبية القطب الشمالي تتجاوز تركيزات جميع فرادى الهالوجينات العضوية الأخرى المعروفة (Martin et al., 2004a). ويمكن حساب قيم التضخيم الأحيائي الافتراضية استناداً إلى تركيز سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الضواري (مثلاً، الدب القطبي) بالنسبة للتركيز في غذائها الرئيسي (مثلاً، الفقمة). وهذه البيانات مذكورة في الجدول ٣. ويجدر بالملاحظة أن ثمة جوانب عدم تيقن في هذه المقارنات. فحتى لو قورنت التركيزات في الكبد أو الدم في نوعين، فإن الاختلافات بين الأنواع في رابط معين بالبروتين في هذه الفئة بعينها قد تؤثر على التركيز في العضو بدون أن تؤثر على تركيز المادة في الجسم بأكمله.

الجدول ٣ - التركيزات المحسوبة من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في حيوانات من مواقع شتى. ومعامل التضخيم الأحيائي مبيناً حيثما كان ذلك ممكناً من الناحية العملية.

المرجع	تركيزات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور	النوع والموقع
Mrtin et al., 2004a	- تركيزات سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الكبد (١٧٠٠ - أكثر من ٤٠٠٠ نانوغرام/غرام) بما يتجاوز جميع فرادى الهالوجينات العضوية الأخرى. - معامل التكبير الأحيائي أقل من ١٦٠ استناداً إلى التركيزات في فقمة القطب الشمالي	• الدب القطبي، القطب الشمالي الكندي
Mrtin et al., 2004a	- تركيزات مرتفعة جداً من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الكبد (٦,١ - ١٤٠٠ نانوغرام/غرام)	• ثعلب القطب الشمالي، القطب الشمالي الكندي
Giesy and Kannan, 2001	- تركيزات مرتفعة جداً من سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الكبد (٤٠ - ٤٨٧٠ نانوغرام/غرام) - معامل التضخيم الأحيائي = ٢٢ استناداً إلى بيانات من الأسماك في نفس المنطقة - كما تبين دراسة أخرى على المنك تركيزات مرتفعة	• المنك، الولايات المتحدة

المرجع	تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور	النوع والموقع
Kannan et al., 2005	جداً من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الكبد (١٢٨٠ - ٥٩٥٠٠ نانوغرام/غرام) - معامل التضخيم الأحيائي ~ ١٤٥ إلى ~ ٤٠٠٠ استناداً إلى بيانات من فرائسها مثل الإربيان (الجسم بأكمله)، وسمك الشبوط (العضلات) والسلاحف المائية (الكبد)	
Giesy and Kannan, 2001	- تركيزات مرتفعة جداً من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في البلازما (١ - ٢٥٧٠ نانوغرام/غرام)	• النسر الأشهب، الولايات المتحدة
3M, 2003a	- تركيزات مرتفعة جداً من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الكبد (١٠ - ١٥٢٠ نانوغرام/غرام)	• الدلافين، الولايات المتحدة
Kannan et al. 2002	- تركيزات مرتفعة جداً من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الكبد (١٣٠ - ١١٠٠ نانوغرام/غرام) - معامل التضخيم الأحيائي أكثر من ٦٠ استناداً إلى بيانات من سمك السلمون في نفس المنطقة.	• الفقمة في بحر بوثنيان، فنلندا

وفي دراسة قام بها كنعان وآخرون (Kannan et al. (٢٠٠٥))، احتسب معامل التضخيم الأحيائي لكامل جسم القوبيون المستدير (*Neogobius melanostomus*) بأنه زهاء ٢٤٠٠، وهو مماثل للبيانات المختبرية. وتسفر مقارنة تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الأسماك (جسم القوبيون المستدير بأكمله) مع التركيزات في كبد سمك السلمون عن معامل تضخيم أحيائي يبلغ زهاء ١٠-٢٠. وفي النسر الأشهب، يعطي متوسط تركيز سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الكبد، ٤٠٠ نانوغرام/غرام لكامل الوزن، معامل تضخيم أحيائي يبلغ من أربعة إلى خمسة عندما يقارن بأسماك ذات مستويات تغذوية أعلى في الدراسة. وبالنسبة للمنك، يمكن حساب معامل التضخيم الأحيائي من ١٤٥ إلى ٤٠٠٠ استناداً إلى متوسط التركيز في الكبد، ١٨٠٠٠ نانوغرام/غرام لكامل الوزن، بالمقارنة مع بنود الفرائس مثل الإربيان (الجسم بأكمله) وسمك الشبوط (العضلات) والسلاحف المائية (الكبد).

وعموماً، توضح البيانات أن الحيوانات يكون لها عند المستويات التغذوية الأعلى تركيزات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أعلى منها عند المستويات التغذوية الأقل، مما يبين حدوث تضخيم أحيائي. وعلى سبيل المثال، احتسب معامل تضخيم تغذوي يبلغ ٥,٩ بالنسبة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور استناداً إلى شبكة غذاء أوقيانوسية تشمل نوعاً لافقارياً واحداً، ومطبعة، واثنتين من أنواع الأسماك العلفية، وسمك الهف والألوف القزحي، ونوع من الأسماك المفترسة العليا، وسمك البحر المرقط. وتحدد معامل تراكم أحيائي معتمد على القيمة الغذائية بالنسبة لسمك السلمون المرقط يبلغ زهاء ٣ (Martin et al, 2004b).

ويبين Morikawa et al (٢٠٠٥) تراكم أحيائياً عالياً في السلاحف. وبينت دراسة قام بها Tomy et al (2004a) أن التضخيم الأحيائي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في شبكة غذائية بحرية لشرقي القطب الشمالي (استخدمت تركيزات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الكبد بشأن الطيور البحرية والثدييات البحرية). وبين Houde et al

(٢٠٠٦) وجود تضخيم أحيائي من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الشبكة الغذائية للدلافين الضيقة الأنف في المحيط الأطلسي.

وكذلك تؤيد دراسة أجراها Bossi et al (2005a) أن التضخيم الأحيائي يحدث. وقد تم القيام في هذه الدراسة بفرز أولي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمركبات المتصلة بها في عينات من كبد الأسماك والطيور والثدييات البحرية من غرينلاند وجزر فارو. وكانت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور هي المادة الكيميائية الفلورية السائدة في الحيوانات التي تم تحليلها، يليها أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور. وتبين النتائج المأخوذة من غرينلاند تضخيماً أحيائياً لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بموازاة سلسلة الغذاء البحرية (اسقليين قصير القرنين < فقمة مخلقة < دب قطبي).

ومن المفترض أن المسار الرئيسي لتعرض الطيور لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، وأكثرها وثاقه صلة، هو من خلال الوجبة الغذائية حيث يمكن أن يحدث التضخيم الأحيائي في أنسجة الطير بهذه الطريقة. وقد أبلغ عن معامل تضخيم أحيائي يزيد عن الواحد في العديد من أنواع الطيور المجموعة في خليج غدانسك (Gulkowsa et al., ٢٠٠٥). وأبلغ Kannan et al (٢٠٠٥) عن معامل تضخيم أحيائي من ١٠ إلى ٢٠ في النسر الأشهب (بالنسبة إلى مواد الافتراس). واحتسب Tony et al. (2004a) معامل تضخيم أحيائي لمستوى تغذوي للنورس الأسود القدم: سمك القُد يبلغ ٥,١، ومعامل تضخيم أحيائي للنورس الأخضر الشاحب: سمك القُد يبلغ ٩. ويبين Newsted et al. (٢٠٠٥) أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور فترة تنصيف أقصر نسبياً في الدم ونسيج الكبد في الطيور بالمقارنة مع الثدييات. فمثلاً، تبلغ فترة تنصيف الإزالة التقديرية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور من مصّل الدم ١٣,٦ يوماً في البركة (بطة برية) الذكر في حين أنها تبلغ في ذكور الفئران أكثر من ٩٠ يوماً. وأشارت دراسة حديثة العهد إلى أن الطيور تتركز سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بشكل أسرع نسبياً (Kannan et al., ٢٠٠٥). بيد أنه إذا ما كانت الطيور معرضة بشكل مزمن لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في طعامها، فمن الممكن أن يحدث تضخيم أحيائي مع ذلك. ويبين الرصد البيئي للطيور في الأجزاء الشمالية من نطاقها تراكمًا لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في حقيقة الأمر.

وتثير حقيقة أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ترتبط بالبروتين السؤال التالي وثيق الصلة - وهو عند أي درجة تركيز لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تنتشع مواقع الربط على هذه البروتينات؟ ومن الأرجح أن الزلال المصلي هو المجموعة الرابطة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (Jones et al., ٢٠٠٣) وقد أجري العديد من الدراسات بشأن التركيز الأحيائي في البلازما. وقد تمت دراسة التركيز الأحيائي في السمك في Anklely et al. (٢٠٠٥) عند تركيزات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الماء تصل إلى واحد ميلغرام في اللتر؛ وقد اتبع تركيز سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الماء والبلازما علاقة خطية تقريباً في الجرعات المختبرة تصل إلى ٠,٣ ميلغرام في اللتر بدون ظهور أي علامات على التشبع (لم يختبر واحد ميلغرام/لتر بسبب معدل الوفيات عند هذه الجرعة). ويعتبر ذلك أعلى بكثير من التركيزات الوثيقة الصلة من الناحية البيئية.

وفي دراسة أجرتها 3M (2003a)، تم تحديد معامل التركيز الأحيائي في السمكة بأكملها على أنه يبلغ زهاء ٢٨٠٠ عند تركيز من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور يبلغ ٨٦ ميكروغرام/لتر استناداً إلى حسابات للمتخلص والمتخلص من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وتم تحقيق مستويات مستقرة بعد ٤٩ يوماً من التعرض. ويحدث التخلص ببطء، وقدر أن تحقيق ٥٠ في المائة من تطهر أنسجة السمكة بأكملها يستغرق ١٥٢ يوماً. ولا يمكن حساب معامل التراكم الأحيائي، بسبب معدل الوفيات، بالنسبة للتركيزات الأخرى المستخدمة، ٨٧٠ ميكروغرام/لتر. ومن ثم فليس من المحتمل أن يحدث تشبع مواقع ربط بروتين المصل من التركيز الأحيائي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في السمك. وفي قروود

سينومولوغوس، تبين الجرعات التراكمية من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (٠,٠٣، ٠,١٥ أو ٠,٧٥ ميلغرام/كغ/يوم، المأخوذة عن طريق الفم لمدة ١٨٢ يوماً) زيادة خطية في البلازما في مجموعتي الجرعة المنخفضة والمتوسطة، في حين ظهرت استجابة غير خطية في مجموعة الجرعة المرتفعة (Covance Laboratories Inc. 2002a). وليس لدينا علم ببيانات مماثلة في الثدييات الأخرى، ولكن بالنظر إلى مستوى التراكم الأحيائي المرتفع الملاحظ في الثدييات، وإلى أن المصالة الثديية تحتوي على تركيزات مرتفعة من البروتين، فمن غير المحتمل أن تحد مواقع الربط من التراكم الأحيائي لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الثدييات المعرضة بيئياً.

٢-٢-٣ الانتقال البيئي البعيد المدى

ملح بوتاسيوم سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لديه ضغط بخار محسوب مقداره 3.31×10^{-4} باسكال (منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢). ونظراً إلى هذا المقدار من ضغط البخار والمعامل المنخفض لفصل الماء عن الهواء ($2 \times 10^{-6} <$)، فليس من المتوقع أن تتطاير سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ذاتها بشكل له شأنه. ولذلك يفترض بأنها تنتقل في الجو ملتصقة بجزيئات في الأغلب، بسبب خواص سطحها النشط، وليس في حالة غازية.

وبعض المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لها ضغط بخار أعلى بكثير من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ذاتها، ومن المحتمل أن تكون متطايرة نتيجة لذلك. وضغط بخار سلائف مثل إيثيل إستاميد سلفونات الأوكتين فلورو -N (N-EtFOSEA) وميثيل إستاميد سلفونات أوكتين فلورو -N (N-MeFOSEA)، قد يتجاوز ٠,٥ باسكال (أكبر بمقدار ١٠٠٠ مرة من ضغط بخار سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور). ومن بين سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور الأخرى التي تعتبر متطايرة كحول إيثيل إيتان سلفونات الأوكتين فلورو -N وكحول ميثيل إيتان سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور -N وميثيل إستاميد سلفونات الأوكتين فلورو -N وإيثيل إستاميد سلفونات الأوكتين فلورو -N (3M)، (٢٠٠٠). ويمكن لهذه السلائف لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أن تتبخر في الجو وأن تنتقل إلى مدى أبعد من خلال الهواء مما هو ممكن لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ذاتها. وما أن تصبح في الجو فإنها تستطيع أن تبقى في طور الغاز، وأن تتكثف على الجزيئات الموجودة في الجو وتنتقل أو تستقر معها، أو تغسلها الأمطار معها (3M، ٢٠٠٠). وقد قام *Mrtin et al* (٢٠٠٢) بقياس الهواء في تورنتو ولونغ بوينت وأونتاريو بشأن بعض سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. وقد وجدوا تركيزاً من كحول ميثيل إيتان سلفونات الأوكتين فلورو -N يبلغ في المتوسط ١٠١ جزء من الغرام/متر مكعب في تورنتو و٣٥ جزء من الغرام/متر مكعب في لونغ بوينت. وكان متوسط تركيزات كحول إيثيل إيتان سلفونات الأوكتين فلورو -N يبلغ ٢٠٥ جزء من الغرام/متر مكعب في تورنتو و٧٦ جزء من الغرام/متر مكعب في لونغ بوينت.

وبالنسبة للسلائف المطلقة في الماء، قد يكون ضغط البخار ذا شأن بما يكفي للسماح للمادة أن تدخل إلى الجو. فبالنسبة لكحول إيثيل إيتان سلفونات الأوكتين فلورو -N، يتبين الميل إلى الخروج من طور الماء بواسطة ثابت قانون هنري المرتفع نسبياً ($1.9 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$) (Hekster et al., ٢٠٠٢). وقد أبلغ بأنه عندما تكون سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور موجودة كبقايا في المنتجات فإنه يمكن لها أن تتبخر في الجو عندما ترش المنتجات التي تحتويها وتُجف (3M، ٢٠٠٠).

وقد اكتشفت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في مياه الأمطار في مركز حضري في كندا بتركيز مقداره ٠,٥٩ نانوغرام/لتر. وليس من الواضح إن كانت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تنشأ من سلائف نُقلت ثم ترسبت بالرطوبة

وتحللت فيما بعد إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أو تحللت جويًا وبعد ذلك ترسبت بالرطوبة. فلم يتم القيام في هذه الدراسة بقياسات للسلائف المحتملة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (Loewen *et al.*, 2005).

ومن المتوقع أن يكون فترة التنصيف الجوية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أكبر من يومين. ويستند هذا البيان، رغم أنه لم يتم اختباره بوجه خاص، إلى أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أظهرت مقاومة حادة للتحلل في جميع الفحوص التي أجريت عليها. بيد أنه تم احتساب فترة التنصيف الجوية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بأنها تبلغ 114 يوماً باستخدام برنامج النمذجة الحاسوبية AOP (وكالة البيئة، 2004). وقدر نصف عمر التحلل الضوئي المباشر لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور عند درجة حرارة 25 مئوية بأنه أكثر من 3,7 سنة (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، 2002).

كانت الكيفية التي انتشرت بها مواد حمض الالكليك المشبع بالفلور في البيئة على الصعيد العالمي مسألة رئيسية، حيث أن ضغط البخار وثابت قانون هنري بشأن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، مثلاً، يشيران إلى أنها غير متطايرة للغاية ومن ثم لا يحتمل أن تدخل إلى الجو مباشرة (Stock *et al.*, 2004). ولذلك، أفترض نظرياً أنه لا بد وأن تكون سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور قد وزعت على نطاق العالم من خلال ملوثات على درجة أكبر من التطاير ومحمولة بالهواء بشكل محايد يحقق انتقالاً بعيد المدى ثم تتحلل لتنتج أحماضاً حرة.

ودعماً لذلك، أبلغ Stock *et al.* (2004) مؤخراً بأن أميد السلفونات المتعددة الفلورة تتوزع على نطاق واسع من خلال تروبوسفير أمريكا الشمالية. ويتراوح متوسط التركيزات بين 22 إلى 403 جزء من الغرام/م³ مع اعتماد نوع الملوث المشبع بالفلور السائد على موقع أخذ العينة.

وتم تحديد متوسطات مرتفعة لتركيزات ميثيل ايثان أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن بمقدار 359 جزءاً من الغرام/م³ في هواء غريفيين في ولاية جورجيا. ويخمن المؤلفون بأنه حيث أن غريفيين تقع في وسط المنطقة الرئيسية المصنعة والمعالجة للسجاد في الولايات المتحدة، فإن من المحتمل أن هذه التركيزات تدخل إلى البيئة من منتجات معالجة السجاد، والتي يتكون الكثير منها من جزيئات مشبعة بالفلور متصلة بمواد بلمرية. فمثلاً، من الممكن أن تترك مواد كيميائية حرة في ألياف السجاد، مع وجود معلومات متاحة علناً عن المنتجات التي تنتجها 3M تشير إلى أن تركيزات أميد السلفونات المتعددة الفلورة تبلغ في المعهود 1 - 2 في المائة أو أقل. وعلى نحو بديل، فإنه يفترض بأن كحول ايثان سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن قد يتم إطلاقه أيضاً من السجاد بسبب العمليات الكيميائية والفيزيائية و/أو التحلل البيولوجي.

ويأتي التأييد لتلك الفرضية من Stock *et al.* (2004) الذي قام بقياس كل من أميد ميثيل ايثان السلفون المشبع بالكحول - ن ومركب ايثيل ايثان أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن المتصل به في الهواء الداخلي والخارجي على حد سواء. وكان متوسط تركيزاتها في الهواء الداخلي 2590 و 770 جزءاً من الغرام/م³ على التوالي، وكانت النسب بين التركيزات في الهواء الداخلي والخارجي تبلغ 110 و 85 على التوالي. ومرة ثانية، تم تحديد السجاد على أنه المصدر المحتمل لميثيل ايثان أميد السلفون المشبع بالفلور - ن، وارتفاع استخدام الورق في البناء على أنه مصدر محتمل لا يئيل ايثان أميد السلفون المشبع بالكحول - ن. كما اقترح Stock *et al.* (2004) بأن المنتجات الورقية قد تكون مصدراً محتملاً للمستويات المرتفعة من ايثيل ايثان أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن في هواء رينو بولاية نيفادا.

وقد دلت Dinglasan-Panlilio and Maybury (2006) مؤخراً على أن المواد المشبعة بالفلور المتبقية المكتشفة في مواد تشمل 0,39 في المائة من كحول سلفوناميد الالكليك المتعدد الفلورة الموجود في منتجات حماية السجاد المتاحة تجارياً،

هي التي يحتمل أن تكون المصادر التي تنبعث منها هذه السلائف الطيارة. وكذلك تم التذليل في المختبرات على أن ميثيل ايثان أميد السلفون المشبع بالفلور - ن يتحلل إلى سلفونات مشبعة بالفلور بوتان وأن تكن بكميات ضئيلة (D'eon et al., 2006).

وقد تم قياس سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في نطاق عريض من الكائنات الحية في نصف الكرة الشمالي مثل القطب الشمالي الكندي، والسويد، والولايات المتحدة الأمريكية، وهولندا. وفي دراسة قام بها Martin et al., تم قياس مستويات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في كبد عينات من الكائنات الحية في القطب الشمالي الكندي وتبين وجودها في الغالبية العظمى من الأنواع التي تم فحصها. يدل وجود سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الكائنات الحية بالقطب الشمالي بعيداً عن المصادر الاصطناعية، على إمكان انتقال سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لمسافات بعيدة. وآليات هذا الانتقال ليست معروفة، ولكن يمكن أن تكون راجعة إلى تطاير المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور التي تتحلل في نهاية الأمر إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور.

وفي حين ينتهي الأمر بالسلائف إلى التحلل حالما تطلق في البيئة، فإن معدلات التحول قد تتباين جداً. فقد تكون السلائف التي تصل إلى مناطق نائية من خلال الجو أو غيره من الوسائط عرضة للمسارات اللاأحيائية والأحيائية للتحلل إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (Giesy and Kannan, 2002a; Hekster et al., 2002). وآليات هذا التحلل غير مفهومة جيداً. فعندما تتأبض الفئران مركبات تستند إلى ميثيل أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن، تؤكد وجود العديد من الأيض في عينات الأنسجة، بما في ذلك سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وكحول ميثيل أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن (3M Environmental Laboratory 2001a, 2001b). ويبدو أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور هي المنتج النهائي للفئران وربما لتأبض فقاريات أخرى للمواد المستندة إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور.

وقد دلت دراسة حديثة العهد أجريت على حبيبات دقيقة في كبد أسماك التروت القزحي (*Onchorhynchus mykiss*) أن إيثيل أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور - ن سليفة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الأسماك (Tomy et al., 2004a). وتدعم هذه النتائج مجتمعة مع القياسات الحديثة العهد لتركيزات تصل إلى $92,8 \pm 41,9$ نانوغرام/غرام وزن رطب من أميد السلفون المشبع بالفلور في الكائنات العضوية المائية في مناطق القطب الشمالي (Tomy et al., 2004b) الفرضية القائلة بأن أميد السلفون المشبع بالفلور أحد السلائف المتطايرة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور المنقولة من مسافات بعيدة إلى القطب الشمالي. بيد أن فرضية أن هذه السلائف المتطايرة تصل إلى خطوط عرض القطب الشمالي بالانتقال في الجو لم تتأكد بعد بواسطة القياسات الجوية (Bossi et al., 2005b).

٢-٣ التعرض

٢-٣-١ المستويات البيئية المقاسة

وقد أنطت وكالة حماية البيئة السويدية من يقوم بإعداد دراسة فرزية عن مستويات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في البيئة السويدية (وكالة حماية البيئة السويدية، ٢٠٠٤) وقام بها معهد بحوث البيئة التطبيقية. وتبين النتائج مستويات مرتفعة إلى حد كبير من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في أرض رطبة بجوار منطقة للتدريب على إطفاء الحريق مع وجود تدهور تدريجي في الخليج المجاور (٢,٢ - ٠,٢ ميكروغرام/لتر). كما اكتشفت مستويات مرتفعة خارج محطات لمعالجة مياه الصرف الصحي ومدافن القمامة. وكانت النفايات السائلة الخارجة من محطات معالجة مياه الصرف الصحي تحتوي على مستويات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تصل إلى ٠,٠٢٠ ميكروغرام/لتر، وكانت السوائل المستنضة من مدافن القمامة تحتوي على ما يتراوح بين ٠,٠٣٨ - ٠,١٥٢ ميكروغرام/لتر.

وتم البحث في حدوث سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ومواد السلفونات المشبعة بالفلور ألكيل الأخرى في مياه أعالي المحيطات، مثل المحيط الأطلسي والمحيط الهادئ. ويشير اكتشاف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في مياه المحيطات إلى آلية أخرى محتملة للانتقال بعيد المدى إلى مواقع نائية مثل القطب الشمالي. وتبين النتائج أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور موجودة في مناطق من وسط إلى شرقي المحيط الهادئ بتركيزات تتراوح بين ١٥-٥٦ جزء من الغرام/لتر، بالمقارنة مع التركيزات الموجودة في وسط المحيط الأطلسي. ويبدو أن هذه القيم تشكل الأساس للبيانات البحرية النائية، على العكس من المصادر المحلية (Taniyasu *et al.*، ٢٠٠٤). كما اكتشفت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في مياه المحيطات في العديد من مياه البحر الساحلية من البلدان الآسيوية (اليابان، والصين، وكوريا) بتركيزات تتراوح بين ١,١ إلى ٧٠٠ ٥٧ جزء من الغرام/لتر^١. (Jin *et al.*، ٢٠٠٤)، (Yamashita *et al.*، ٢٠٠٥). كما لوحظت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في بحر الشمال (مصب نهر إلب، German Bight، جنوبي وشرقي بحر الشمال) (Caliebe *et al.*، ٢٠٠٤).

وفي دراسة أجريت في عدة مدن عبر الصين، اكتشفت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في جميع عينات المياه (المياه السطحية، ومياه البحر، والمياه الجوفية، والمياه البلدية والصناعية المستخدمة، ومياه الصنابير)، مما يبين أن التلوث بهذا المركب يوجد بشكل عام في المساحات المائية في الصين. وكانت التركيزات تعادل بشكل عام مستويات تبلغ زهاء ١ نانوغرام/لتر (Jin *et al.*، ٢٠٠٤).

حددت دراسات أجريت في الولايات المتحدة وجود سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في المياه السطحية والرسوبيات الخارجة من مرفق للإنتاج، علاوة على النفايات السائلة الخارجة من محطة لمعالجة الماء العادم والمواد الصلبة في مياه الصرف الصحي والسوائل المستنضة من مدافن القمامة في عدد من المراكز الحضرية في الولايات المتحدة (دراسة عن عدة مدن أعدتها 3M وجرى استعراضها في منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي (٢٠٠٢) و3M (2003a)). وكانت أربع من المدن (ديكاتور وموبيل وكولومبوس وبنساكلولا) من المدن التي لديها استخدامات تصنيعية أو صناعية للمواد الكيميائية الفلورية، وكانت مدينتان (كليفلاند وبورت سانت لوسي) من مدن المقارنة وليس لديها أنشطة ذات شأن للمواد الكيميائية الفلورية. وترد نطاقات مستويات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في هذه المدن في الجدول ٤.

الجدول ٤ - المستويات البيئية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في ست مراكز حضرية في الولايات المتحدة (من منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢)

الوسيط	نطاق مستويات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (ميكروغرام/لتر أو ميكروغرام/كيلوغرام)
نفايات سائلة خارجة من محطة بلدية لمعالجة المياه المستعملة	٥,٢٩ - ٠,٠٤١
حمأة خارجة من محطة بلدية لمعالجة المياه المستعملة	٣,١٢ - ٠,٢ (وزن جاف)
مياه الشرب	لم يكتشف - ٠,٠٦٣
رسوبيات	لم يكتشف - ٥٣,١ (وزن جاف)
مياه سطحية	لم يكتشف - ٠,١٣٨
مياه "هادئة"	لم يكتشف - ٢,٩٣

ملحوظة: ND لم تكتشف.

كانت عينات مدن ضبط المقارنة تقع عموماً في أدنى نهاية النطاقات الأعلى، إلا بالنسبة للنتائج الخاصة بالنفايات السائلة والحماة الخارجة من محطات بلدية لمعالجة المياه المستعملة بالنسبة لواحدة من مدن ضبط المقارنة (كليفلاند)، والتي كانت متوسطة في نطاقاتها، وعينات المياه "المهذبة" في مدينة أخرى (بورت سانت لويس) والتي كانت أعلاها. وفي كندا، كانت عينات من الرسوبيات المعلقة تجمع سنوياً في "نياجرا البحيرات" (Niagra-on-the-lake) على نهر نياجرا على مدار ٢٢ عاماً (١٩٨٠-٢٠٠٢). وتراوح تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور من ٥ إلى ١١٠٠ بيكوغرام/غرام-١ (Furdui et al.). وتشير النتائج الأولية إلى أن تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور زادت أثناء فترة الدراسة إلى أقل من ٤٠٠ بيكوغرام/غرام^{-١} في أوائل الثمانينيات إلى أكثر من ١٠٠٠ بيكوغرام/غرام^{-١} في عام ٢٠٠٢.

وقد تم تحليل عينات من النفايات السائلة من خمس عشرة صناعة ممثلة بشأن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (Hohenblum et al., ٢٠٠٣). وكانت قطاعات الصناعة تتألف من الطباعة (موقع واحد)، والإلكترونيات (٣ مواقع)، والجلود والمعادن والورق (٦ مواقع)، والتصوير الضوئي والنسيج (موقعين). وتراوحت مستويات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور من صفر - ٢,٥ ميكروغرام/لتر (٢,٥ ميكروغرام/لتر بالنسبة للجلود، و ٠,١٢٠ ميكروغرام/لتر بالنسبة للمعادن، و ٠,١٤٠-١,٢ ميكروغرام/لتر في أربع مواقع لصناعة الورق، و ١,٢ ميكروغرام/لتر بالنسبة للتصوير الضوئي، ولم يتبين وجودها في النسيج والإلكترونيات).

وأخذت عينات من المياه الجوفية من أدنى قاعدة جوية في متشيجان بالولايات المتحدة (Moody et al., ٢٠٠٣). وقد استخدمت رغاوي مكافحة الحريق المحتوية على سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور هناك في تمرينات التدريب منذ الخمسينيات حتى عام ١٩٩٣ عندما أغلقت القاعدة. وقد تبين أن المياه الجوفية تحتوي على سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بمستويات من ٤-١١٠ ميكروغرام/لتر.

وتم تحليل ست عشرة عينة من مياه البحيرات الكبرى (من ثمانية مواقع) بشأن العوامل الخافضة للتوتر السطحي المشبع بأوكتين الفلور. وكانت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور موجودة في جميع العينات بتركيز يتراوح بين ٢١ إلى ٧٠ نانوغرام/لتر. كما وجدت ثلاث سلالات لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في عينات المياه. وكان إيثيل استاميد سلفونات الأوكتين فلورو- ن (٢,٤-١١ نانوغرام/لتر) وأמיד سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور (٠,٦-١,٣ نانوغرام/لتر) موجودين في جميع العينات تقريباً في حين تم تحديد سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في ستة من المواقع الثمانية (٢,٢-١٧ نانوغرام/لتر) (Boulanger et al., ٢٠٠٤). واكتشفت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في المياه السطحية نتيجة لانسكاب لرغاوي مكافحة الحريق من ميناء تورنتو الجوي الدولي في خليج إتوبيكوك الصغير. واكتشفت تركيزات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تتراوح إلى أقل من ٠,٠١٧ إلى ٢٢١٠ ميكروغرام/لتر^{-١} في عينات مياه الخليج الصغير على مدار فترة جمع العينات البالغة ١٥٣ يوماً. ولم تكتشف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في عينات من مواقع أعلى النهر (Moody et al., ٢٠٠٣).

اكتشفت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد الكيميائية الفلورية ذات الصلة في حيوانات في عدد من الدراسات في طائفة من المواقع في مختلف أنحاء الكرة الأرضية. وعموماً، وجدت أعلى التركيزات في الضواري العليا في السلسلة الغذائية المحتوية على الأسماك. وتبلغ أعلى تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في أنسجة الثدييات في أمريكا الشمالية أو المناطق القطبية المبلغ عنها في الأدبيات المنشورة ٥٩ ٥٠٠ ميكروغرام/لتر^{-١} وزن رطب في كبد حيوان المنك في الولايات المتحدة (Kannan et al., 2005a).

وقد قام *Martin et al.* (2004a) بقياس مستويات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في عينات من كبد الكائنات الحية في القطب الشمالي الكندي. وقد وجدت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الغالبية العظمى من العينات ووجدت مستويات أعلى في الحيوانات عند قمة السلسلة الغذائية. ووجدت أعلى المستويات في الدب القطبي بمتوسط مستوى يبلغ ٣١٠٠ نانوغرام/غرام في سبعة حيوانات (القيمة العظمى أكبر من ٤٠٠٠ نانوغرام/غرام). وتركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الدب القطبي أعلى ٥-١٠ مرات من تركيزات جميع المواد الأخرى المشبعة بالفلور الكيل وكانت أعلى من أي تركيزات للمواد الكيميائية العضوية الكلورية الثابتة سبق الإبلاغ عنها (مثلاً، ثنائي الفينيل متعدد الكلور أو الكلوردين أو سداسي كلورو الهكسان الحلقي) في دهن الدب القطبي (*Martin et al., 2004a*). كما وجد أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور، وهو أحد سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، في معظم العينات. وكان تركيز أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور أعلى من تركيز سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في السمك، ولكن ليس في الثدييات. ومن الممكن أن يشير ذلك إلى أن أميد سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور تأييض إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الثدييات، وقد تكون التركيزات العالية راجعة إلى كل من التعرض المباشر لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وللتأريض من أميد سلفونات أوكتين الفلور.

وتوجد سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الطيور في كافة أنحاء العالم. ففي أمريكا الشمالية، وُجِدَت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في النسور في البحيرات الكبرى، وفي البط البري في نهر نياجرا، وفي البط الغواص في كويك، وفي النورس في القطب الشمالي وفي الأنواع الكندية المهاجرة في الولايات المتحدة (مثلاً، البط الغواص الشائع في كارولينا الشمالية). وقد تم قياس التركيزات في الكبد في الأنواع الكندية أو الأنواع الكندية-الأمريكية المهاجرة فكانت تتراوح ما بين "لم يكتشف" إلى ١٧٨٠ نانوغرام/غرام في المتوسط (البط الغواص، في شمالي كويك) والنسر الأشهب (في متشيغان)، وكانت تتراوح في بلازما الدم أقل من ١-٢٢٢٠ نانوغرام/غرام في النسر الأشهب، وكانت تتراوح في البيض وفي مح البيض من ٢١ إلى ٢٢٠ نانوغرام/غرام في الغاق ذي العرفين في مانيتوبا. وتبين في العديد من دراسات الرصد أن الطيور المائية التي تقتات على الأسماك لديها بعضاً من أعلى تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الكبد ومصل الدم بالمقارنة مع الأنواع الأخرى (*Newsted et al., 2005*). وفي دراسة على الطيور في منطقة نهر نياجرا، تبين أن الطيور التي تقتات على الأسماك (البقشة الشائعة وزغباء الرأس) تحتوي على تركيزات أكبر بشكل كبير من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور من الطيور التي لا تقتات على الأسماك (*Sinclair et al., 2006*). وتوضح البيانات الأولية عن الاتجاهات الزمنية زيادة في تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الطيور في نوعين من أنواع القطب الشمالي الكندي (المور الغليظ المنقار، والفولمار الشمالي) في الفترة من ١٩٩٣ إلى ٢٠٠٤ (*Butt et al., 2005*). ومن الملاحظ أنه قد أبلغ عن تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تتراوح بين أقل من ١ نانوغرام/غرام و ٢٢٢٠ نانوغرام/غرام في البلازما في النسر والنورس والغاق الموجودة حول البحيرات الكبرى وفي القطب الشمالي النرويجي.

وقد أوجز كنعان وجيزي (٢٠٠٢ب) نتائج التحليلات التي أجريت على عينات من الأنسجة المحفوظة في الأرشيف. وقد أخذت الأنسجة المحللة من ثدييات بحرية، وطيور، وأسماك، وزواحف، وبرمائيات من مختلف أنحاء العالم، بما في ذلك المحيطين المتجمدين الشمالي والجنوبي. وقد استخدمت عينات جمعت في التسعينيات. وتم تحليل زهاء ١٧٠٠ عينة، مع تحديد التركيزات في الكبد أو مح البيض أو العضلات أو بلازما الدم. وتباينت حدود الاكتشاف من ١ نانوغرام/غرام إلى ٣٥ نانوغرام/غرام من الوزن الرطب. ويوجد موجز للنتائج في الجدول ٦.

الجدول ٥ - التركيزات القصوى من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في شتى الأنواع، وكذلك تواتر اكتشافها، استناداً إلى Kannan and Giesy (2002a)

النوع	التركيزات القصوى بالنانوغرام/ غرام من الوزن الرطب	تواتر الاكتشاف
ثدييات بحرية	١٥٢٠	٪٧٧
حيوانا المنك والقضاعة	٤٩٠٠	٪١٠٠
الطيور	٢٥٧٠	٪٦٠
الأسماك	١٠٠٠	٪٣٨

وكان من الممكن اكتشاف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في معظم العينات، بما في ذلك تلك المأخوذة من مواقع بحرية نائية بتركيزات تبلغ أكثر من ١ نانوغرام/غرام. وقد قارن المؤلفان النتائج المأخوذة من مناطق نائية مع تلك المأخوذة من مواقع أكثر تصنيعاً ولاحظوا أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تتوزع بشكل أوسع في المناطق النائية، بما في ذلك المناطق القطبية، إلا أن المستويات الموجودة في مناطق ذات طابع حضري وصناعي أكبر (مثلاً، بحر البلطيق والبحيرات الكبرى) كانت أعلى بعدة مرات. وكانت أنسجة الطيور الآكلة للأسماك في كندا وإيطاليا واليابان وكوريا تحتوي بأكملها على مستويات ملحوظة من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، مما يشير إلى أنها تعرضت من خلال الأسماك التي تستهلكها. ويرد موجز لدراسات عديدة في الجدول ٦.

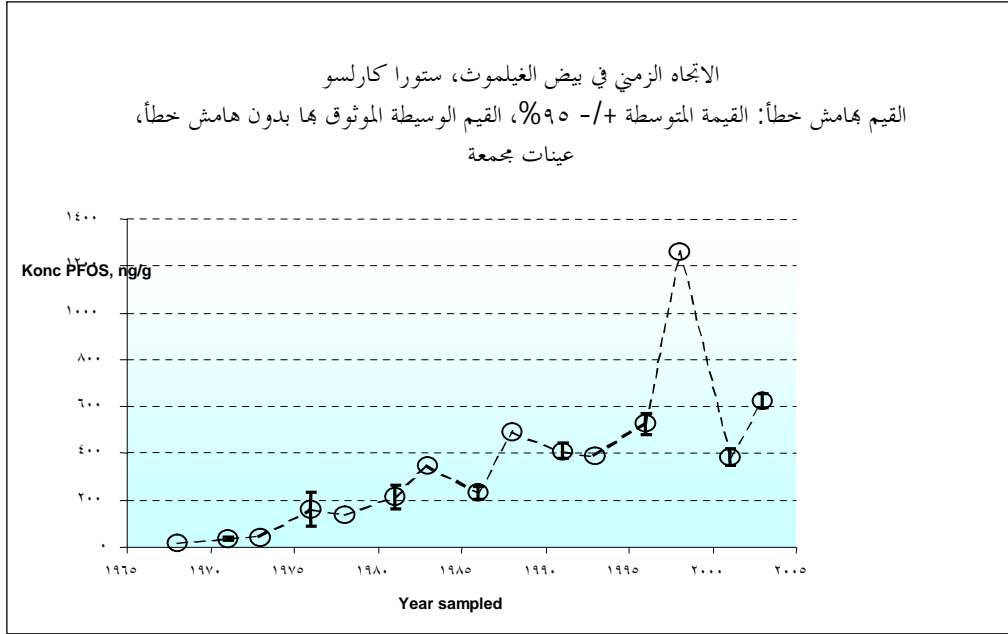
الجدول ٦ - مستويات رصد سلفونات الأوكسين المشبعة بالفلور في الحيوانات (بيانات من دراسات مختارة تستند إلى منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢)

الموقع	أعلى التركيزات المبلغ عنها (القصوى والمتوسطة)	المرجع	الوصف
فلوريدا	الدرفيل ضيق الأنف (الكبد، نانو=٢٦): القصوى: ١٥٢٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ٤٢٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب	ألف	المسح الرصدي العالمي للتدييات البحرية (فلوريدا، كاليفورنيا، ألاسكا، شمالي بحر البلطيق، البحر المتوسط، التدييات القطبية، جزر سابل (كندا))
	الفقمة المطوقة (الكبد، نانو= ٨١): القصوى: ١١٠٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ٢٤٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب		
القطب الشمالي الكندي	الدب القطبي (الكبد، نانو=٧): القصوى: أكثر من ٤٠٠٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ٣١٠٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب	باء	مسح للتدييات والطيور والأسماك في القطب الشمالي الكندي
	الثعلب القطبي (الكبد، نانو= ١٠): القصوى: ١٤٠٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ٢٥٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب		
مصاب الأنهار البلجيكية	الأسماك (العضلات، نانو= ١٧٢): القصوى: ٩٢٣ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ٤٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب	جيم	مسح للأسماك (الولايات المتحدة الأمريكية، أوروبا، شمال المحيط الهادئ، القطب الجنوبي)
البحيرات الكبرى بالولايات المتحدة الأمريكية	الشبوط (العضلات، نانو = ١٠): القصوى: ٢٩٦ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ١٢٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب		

الموقع	أعلى التركيزات المبلغ عنها (القصوى والمتوسطة)	المرجع	الوصف
الغرب الأوسط، الولايات المتحدة	النسر الأشهب (البلازما، نانو=) :(٤٢) القصوى: ٢٥٧٠ نانوغرام/ملييلتر المتوسط: ٥٢٠ نانوغرام/ملييلتر	دال	مسح للطيور الأكلة للأسماك (الولايات المتحدة، بحر البلطيق، البحر المتوسط، الساحل الياباني، الساحل الكوري
الولايات المتحدة	المنك (الكبد، نانو=٧٧): القصوى: ٤٨٧٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ١٢٢٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب	هاء	مسح لحيوان المنك وقضاعة الأثمار في الولايات المتحدة
الولايات المتحدة	قضاعة الأثمار (الكبد، نانو=) :(٥) القصوى: ٩٩٤ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ٣٣٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب		
الولايات المتحدة	المحار (الجسم بأكمله، نانو=) :(٧٧) القصوى: ١٠٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط: ٦٠ نانوغرام/غرام بالوزن الرطب	واو	مسح للمحار في الولايات المتحدة (خليج تشيسابيك وخليج المكسيك)
ديكاتور، الولايات المتحدة	الأسماك (الجسم بأكمله): المتوسط (أعلى النهر): ٥٩,١ ميكروغرام/غرام بالوزن الرطب المتوسط (أسفل النهر): ١٣٣٢ ميكروغرام/غرام بالوزن الرطب	زاي	عينات من الأسماك من أعلى النهر وأسفل النهر لمرق تابع إلى 3M في ديكاتور بولاية ألباما بالولايات المتحدة
السويد (بحيرة مالارين)	أسماك الفرخ: ٣-٨ نانوغرام/غرام (مواقع حضرية بجوار محطة بلدية لمعالجة المياه المستعملة)؛ ٤٤-٢٠ نانوغرام/غرام في بحيرة مالارين وبالقرب من استكهولم	حاء	عينات من الأسماك الحضرية والأساسية السويدية

المصادر: A: 3M (2003a), B: Martin et al (2004a); C: Giesy and Kannan (2001c) in 3M (2003a); D: Giesy and Kannan (2001b) in 3M (2003); E: Giesy and Kannan (2001d) in 3M (2003a); F: Giesy and Kannan (2001e) in 3M (2003); G: Giesy and Newsted (2001) in OECD (2002); H: Holmström et al (2003).

تم قياس تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في بيض الغيلموث (*Uria aalge*) من ستورا كارلسو في بحر البلطيق بشكل تراجمي من عام ١٩٦٨ إلى ٢٠٠٣ (Holmstrom et al., ٢٠٠٥). وتبين النتائج الموضحة في الشكل ٢ اتجاهها بزيادة التركيزات منذ عام ١٩٦٨ (١٧-٦٢٣ نانوغرام/غرام).



الشكل ٢: تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور المقيسة في عينات من بيض الغيلموث مجموعة من ستورا كارلسو ببحر البلطيق فيما بين عامي ١٩٦٨ و ٢٠٠٣. والرسم البياني مأخوذ من تقرير بعنوان "Screening av perfluorerade amnen" أصدرته إدارة التقييم البيئي في وكالة حماية البيئة السويدية (٢٠٠٤).

٢-٣-٢ التوافر البيولوجي

بينت الدراسات التي أجريت على الأسماك أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لها خصائص تركيز بيولوجي. وفي دراسة أجريت على سمكة الشمس الزرقاء الخيشوم (*Lepomis macrochirus*) والتروت القزحي (*Onchorhynchus mykiss*)، تم تقييم عوامل التركيز البيولوجي بأنها ٢٧٩٦ (السمكة بأكملها) علاوة على ٢٩٠٠ (الكبد) و ٣١٠٠ (البلازما). ويعتقد بأن المسار الرئيسي للامتصاص يتم من خلال الخياشيم (Martin et al, ٢٠٠٣).

وحيث أن من المعتقد أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور تطلق إلى البيئة من محطات معالجة مياه المجاري، أي من خلال المياه، فإن أحد المسارات الرئيسية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور إلى سلاسل الغذاء المحلية يمكن أن يتم من خلال الأسماك. وقد أظهرت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور درجة عالية من الامتصاص عن طريق الفم إلى الجهاز الهضمي (٩٥ في المائة) خلال ٢٤ ساعة في دراسات أجريت على الفئران (منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢). وإذا ما أخذت هذه المعلومات حجة فإنها يمكن أن تشكل أساساً للمستويات المرتفعة جداً التي لوحظت في الضواري العليا في سلاسل الغذاء المحتوية على أسماك.

ومن الممكن إثبات ذلك أيضاً بدراسي رصد بشري منفصلتين أجريتا على السكان السويديين حيث تعتبر مستويات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الدم بأكمله أعلى (٢٧,٢ نانوغرام/غرام، ٣-٦٧ نانو = ١٠) في الإناث اللاتي

يكثرن من استهلاك الأسماك (Berglund، ٢٠٠٤) بالمقارنة مع عينات من الإناث في السكان العموميين (١٧,٨ نانوغرام/غرام، ٤,٦-٣٣، نانو= ٢٦) (Karrman et al، ٢٠٠٤).

وقد اكتشفت أعلى التركيزات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في البشر في عمال في مصنع للمواد الكيميائية الفلورية تابع إلى 3M في ديكاتور بالولايات المتحدة حيث كانت المستويات في مصل الدم في السنة الأخيرة للقياسات (٢٠٠٠) تتراوح بين ٠,٠٦ إلى ١٠,٠٦ ميكروغرام/غرام (نانو= ٢٦٣، منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢).

وفي دراسة على السكان العاديين، فحصت عينات دم من أسر تشمل ثلاثة أجيال تعيش في ١٢ بلداً أوروبياً بشأن عدد كبير من المواد الكيميائية من بينها سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وأמיד سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور. كانت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور موجودة في ٣٧ من ٣٨ عينة بتركيزات تتراوح من ٠,٣٦ إلى ٣٥,٣ نانوغرام/غرام من الدم، في حين أن أמיד سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور كان موجوداً في ٣٦ من ٣٨ عينة بتركيزات تتراوح بين ٠,١٥ إلى ٢,٠٤ نانوغرام/غرام دم (الصندوق العالمي للطبيعة، ٢٠٠٥)

تم تحليل عينات مصل دم مجمعة من ٣٨٠٢ قاطناً في أستراليا في الفترة ٢٠٠٢-٢٠٠٣ وقسمت تبعاً للعمر ونوع الجنس والمنطقة لاكتشاف السلفونات المشبعة بالفلور ألكيل والكربوكسيلا المشبعة بالفلور ألكيل وأמיד سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور (Karrman et al، ٢٠٠٦). وتم قياس كمية سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وأמיד سلفونات الأوكتين المشبع بالفلور في جميع عينات مصل الدم المجمعة بما يتراوح في مجموعه بين ١٢,٧-٢٩,٥ نانوغرام/مليلتر (المتوسط ١٧,٢ نانوغرام/مليلتر) و٠,٣٦-٢,٤ نانوغرام/مليلتر (المتوسط ٠,٨١ نانوغرام/مليلتر) على التوالي. وبالنسبة إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، تبين وجود ترابط له شأنه بين العمر والتركيز. ولم يتبين وجود اختلاف جوهري في مستويات المركبات المشبعة بالفلور بين المناطق الحضرية والريفية. وظهرت بعض الاختلافات تبعاً لنوع الجنس بين بعض المجموعات العمرية.

٢-٤ تقييم المخاطر بالنسبة للنتائج النهائية المثيرة للاهتمام

٢-٤-١ السمية في الثدييات

تتوافر شواهد على سمية سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الثدييات من التعرض الحاد وشبه الزمن والمزمن للفئران، والتعرض شبه الزمن للقرود، ودراسة لجيلين على الفئران. وثمة نتائج متاحة من دراسات التكاثر والدراسات الخاصة بتكون المسخية أجريت على الفئران والأرانب. وتفاصيل هذه الدراسات ليست مدرجة هنا، ولكن يمكن الاطلاع عليها في التقييم الذي قامت به منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي (٢٠٠٢). وأكثر البيانات وثيقة صلة بهذا الموجز للمخاطر هي:

- دراسة لمدة ٩٠ يوماً على القرود الهندية الصغيرة قصيرة الذيل تعرضت للملح بوتاسيوم سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بجرعات تبلغ صفراً و٠,٥ و١,٥ و٤,٥ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم. وماتت جميع القرود (٤ قرود) عند ٤,٥ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم أو ضحي بها في ظروف احتضار. ولم تلاحظ أي وفيات عند ٠,٥ أو ١,٥ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم، ولكن كانت هناك علامات على سمية هضمية. ولم يتيسر إثبات وجود مستوى تأثير ضار غير ملاحظ حيث أن أقل جرعة كانت عند أدنى مستوى تأثير ضار ملاحظ (Goldenthat et al، ١٩٧٨ أ).

- دراسة عن سمية جرعة بالفم مكررة لمدة ٩٠ يوماً على الفئران غذيت بطعام يحتوي على صفر و ٣٠ و ١٠٠ و ٣٠٠ و ١٠٠٠ و ٣٠٠٠ ميلغرام من ملح بوتاسيوم سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لكل كيلوغرام من الطعام. وماتت جميع الفئران التي تلقت طعاماً يحتوي على ٣٠٠ ميلغرام/كيلوغرام من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وما يزيد عنها (ما يعادل ١٨ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم وما يزيد). وعند مستوى ١٠٠ ميلغرام/كيلوغرام (٦ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم) ماتت ٥٠ في المائة من الحيوانات (١٠/٥). وبقيت على قيد الحياة جميع الفئران التي كانت تتلقى طعاماً يحتوي على ٣٠ ميلغرام/كيلوغرام من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (٢ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم) حتى نهاية الدراسة، ولكن أبلغ عن تغييرات قليلة في وزن الجسم والأعضاء. وحيث أن أقل جرعة اختبرت كانت عند أدنى مستوى تأثير ضار ملاحظ، فإنه لم يتيسر إثبات أي مستوى تأثير ضار غير ملاحظ (Goldenthath *et al.*، ١٩٧٨ ب).
- دراسة على جيلين عن السمية التكاثرية على فئران غذيت بملح بوتاسيوم سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور من خلال أنبوب تغذية بجرعات ٠,١ و ٠,٤ و ١,٦ و ٣,٢ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم. وعند جرعتي ١,٦ و ٣,٢ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم لوحظ انخفاض له شأنه في سلامة الجيل الأول من المجموعة F1. وفي مجموعة ١,٦ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم، ماتت ٣٤ في المائة (٢٥٤/٨٦) من الفئران الوليدة للمجموعة F1 بعد أربعة أيام من ولادتها. وفي المجموعة ٣,٢ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم، ماتت ٤٥ في المائة (١٥٦/٧١) من الفئران الوليدة للمجموعة F1 بعد يوم واحد من ولادتها. ولم يبق أي من هذه الفئران الوليدة على قيد الحياة بعد اليوم الرابع من ولادتها. وقد فسرت سمية الولادة عند ١,٦ و ٣,٢ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم بأنها راجعة إلى استهلاك مخفض من الغذاء، واكتساب وزن زائد في الجسم، ووزن الجسم في نهاية العمر. كما لوحظ سقوط شعر موضعي عند ٣,٢ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم. وكان أدنى مستوى تأثير ضار ملاحظ في هذه الدراسة يبلغ ٠,٤ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم، استناداً إلى الانخفاض الهام في زيادة وزن الفئران الوليدة في حيوانات الجيل F1. وكان مستوى التأثير الضار غير الملاحظ يبلغ ٠,١ ميلغرام/كيلوغرام وزن الجسم/يوم (Christian *et al.*، ١٩٩٩). وتؤيد دراسة جديدة قام بها Luebker *et al.* (٢٠٠٥) هذه النتائج.
- لوحظ أن القروود من فصيلة سينومولجس *Cynomolgus* التي تعاطت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور لمدة ٢٦ أسبوعاً أصيبت بضمور الغدة الصعترية (الإناث) وانخفاض في البروتين الدهني العالي الكثافة والكوليسترول وثلاثي يودو ثيرونين، ومستويات بيلرويين الإجمالية (الذكور) (Covance Laboratories, Inc, 2002a). وكانت جرعة أدنى مستوى ملاحظ للتأثير تبلغ ٠,٠٣ ميلغرام/كغم^{-١} وزن الجسم/يوم وعندها كان المتوسط الفعال للتركيزات في مصبل الدم والكبد في الذكور والإناث يبلغ ١٩,٨ ميكروغرام^{-١} ١٤,٥ ميكروغرام/ميلغرام^{-١}، على التوالي.
- دراسة لمدة سنتين على تغذية الفئران شوهدت فيها آثار للتغيرات في الأنسجة في الكبد في الذكور والإناث عند متحصلات منخفضة إلى درجة ٠,٠٦ - ٠,٢٣ ميلغرام سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور/كغم وزن الجسم يومياً و ٠,٠٧ - ٠,٢١ ميلغرام سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور/كغم وزن الجسم يومياً على التوالي (Covance Laboratories, Inc, 2002b). وتحدد القيم المتوسطة للذكور والإناث من أجل إثبات أدنى مستويات ملاحظة للتأثير البالغ ٤٠,٨ ميكروغرام/غرام في الكبد و ١٣,٩ ميلغرام/لتر في مصبل الدم.

وخلصت دراسة قام بها غراستي وآخرون (Grasty et al) (٢٠٠٣) إلى أن تعرض الفئران الحوامل لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في وقت متأخر من الحمل، ٢٥ ميلغرام/كغم وزن الجسم من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور عن طريق الفم بواسطة أنبوب تغذية في يوم الحمل رقم ١٧-٢٠ أو ٥٠ ميلغرام/كغم من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في يوم الحمل رقم ١٩-٢٠، كافية لإحداث وفيات الفئران المولودة وأن العامل المسبب قد يكون كبح نضوج الرئة. بيد أنه لم يمكن إثبات الآلية المسببة لموت المواليد في دراسة لاحقة قام بها غراستي وآخرون (٢٠٠٥).

٢-٤-٢ السمية الإيكولوجية

توجد بيانات السمية الإيكولوجية بشأن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الأغلب عن الكائنات العضوية المائية مثل السمك واللافقاريات والطحالب والطيور.

وقد أظهرت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور سمية حادة معتدلة في الأسماك. وقد قدر أدنى تركيز مميت، ٥٠، ملاحظ (٩٦ ساعة). بما يبلغ ٤,٧ ميلغرام/لتر في دراسة تعرضت فيها المنوة غليظة الرأس (*Pimephales promelas*) لملح ليثيوم سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. ولوحظ تركيز فعال غير ملاحظ، ٠,٣ ميلغرام/لتر، في المنوة عند التعرض المتطاول (٤٢ يوماً) واستند إلى معدل الوفيات (منظمة التنمية والتعاون في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢). ولوحظ أدنى تركيز مميت، ٥٠، (٩٦ ساعة) بالنسبة لللافقاريات المائية في إربان مايسيد (*Mysidopsis bahia*) وقدر بأنه ٣,٦ ميلغرام/لتر. ولوحظت أقل قيمة للتركيز الفعال غير الملاحظ في إربان مايسيد عند ٠,٢٥ ميلغرام/لتر (منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، ٢٠٠٢).

أبلغت دراسة قام بها ماكدونالد وآخرون (Macdonald et al.) (٢٠٠٤) عن تركيز فعال غير ملاحظ لمدة ١٠ أيام يبلغ ٠,٠٤٩١ ميلغرام/لتر من أثر في نمو الذبابة المائية الصغيرة (*Chironomus tentans*) وبقائها على قيد الحياة. وخلص المؤلفون إلى أن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أكبر في سميتها بمقدار ٢ - ٣ مرة بالنسبة للذبابة المائي الصغير منه بالنسبة للكائنات العضوية المائية الدقيقة الأخرى، وذلك فيما يحتمل من خلال نوع ما من التفاعل مع كرات الدم الحمراء، وهو الأمر الموجود على جميع مستويات الأكسوجين المتحلل في الذبابة المائي الصغير على النقيض من الدافنيد حيث لا تنتج كرات الدم الحمراء إلا استجابة لتناقص مستويات الأوكسجين المتحلل.

ويبدو أن أكثر الطحالب حساسية هي الطحلب الأخضر (*Pseudokirchnerilla subcapitata*) بأدنى تركيز مميت، ٥٠، (٩٦ ساعة، كثافة الخلية) يبلغ ٤٨,٢ ميلغرام/لتر. وحددت أدنى كمية للتركيز الفعال غير الملاحظ للطحالب في نفس الدراسة بشأن الطحلب الأخضر بأنها ٥,٣ ميلغرام/لتر (Boudreau et al., ٢٠٠٣).

وقد عرضت البركة والسُماني الحجل إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في العلف بما يصل إلى ٢١ أسبوعاً، واشتملت طائفة من النتائج النهائية التي تم فحصها على تغييرات في وزن الجسم البالغ والأعضاء، وفي معدل استهلاك العلف، والخصوبة، وإمكانية فقس البيض، وبقاء الذرية على قيد الحياة. وعند تعاطي جرعة من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الطعام مقدارها ١٠ ميلغرام/كغرام، اشتملت الآثار في ذكور البركة (*Anas platyrhynchos*) على انخفاض حجم الخصية وتناقص في تكون المني (3M, 2003b). وعند هذه الجرعة، كانت تركيزات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في مصل الدم والكبد تبلغ ٨٧,٣ ميكروغرام/مليلتر، و٦٠,٩ ميكروغرام/غرام على التوالي (3M, ٢٠٠٤). وبالنسبة إلى السُماني الحجل (*Colinus virginianus*)، لوحظت آثار طفيفة في البالغين عند تعاطي جرعة مقدارها ١٠ ميلغرام/كغم في الطعام، بما في ذلك زيادة في وزن الكبد (الإناث)، وزيادة في حدوث حجم خصية صغير (الذكور)، وانخفاض في إمكانية البقاء على قيد الحياة في صغار السُماني كنسبة من فقس البيض. وكانت التركيزات في مصل دم

وكبد إناث السمانى تبلغ ٨٤ ميكروغرام/مليلتر^{-١} مصلى (الأسبوع ٥، مرحلة ما قبل القدرة على التكاثر)، و٨,٧ ميكروغرام/مليلتر^{-١} مصلى (الأسبوع ٢١) و٤,٩ ميكروغرام/كغرام^{-١} وزن رطب للكبد، فى ذكور السمانى البالغة، وكانت التركيزات ١٤١ ميكروغرام/مليلتر^{-١} مصلى و٨٨,٥ ميكروغرام/غرام^{-١} وزن رطب للكبد (3M, 2003c).

٣ - تجميع للمعلومات

سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور شاردة مفلورة بالكامل، يشيع استخدامها كملح فى بعض التطبيقات أو تدمج فى متماثرات أكبر. ونظراً إلى خصائصها المتعلقة بسطحها النشط، فقد ظلت تستخدم دوماً فى ضرب عريض من التطبيقات، تشمل فى المعهود رغاوى مكافحة الحريق ومقاومة/صد الزيت أو الماء أو الشحوم أو التربة سطحياً. ويمكن لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أن تتشكل بواسطة التحلل من مجموعة كبيرة من المواد ذات الصلة التى يشار إليها بأنها مواد ذات صلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور (أنظر التعريف فى صفحة ٥).

ونظراً إلى الخصائص الكامنة فى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بها، فإنها تستخدم فى مجموعة عريضة من التطبيقات. وفى حين أنها ظلت تستخدم على الدوام فى ثمانية قطاعات مختلفة على النحو المبين فى الفرع ٢-١-٢ آنفاً، فإنه يبدو أن استخدامها الحالى فى البلدان الصناعية محدود بمخسة قطاعات، أنظر الفرع ٢-١-٢. وليس من المعروف إن كان ذلك يعكس الاستخدام العالمى أيضاً أم لا.

ويمكن إطلاق سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور والمواد المتصلة بها فى البيئة عند تصنيعها، وأثناء استخدامها فى التطبيقات الصناعية وأثناء استهلاكها، ومن التخلص من المواد الكيميائية أو المنتجات أو البنود التى تحتوىها بعد استخدامها.

ومعدل ومدى تشكل سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور من المواد الكيميائية المتصلة بها غير معروفين إلى حد كبير. وافتقاد البيانات يصعب إلى حد كبير من تقدير المساهمة الصافية لتحول كل مادة متصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور إلى أحمال بيئية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. بيد أن من المتوقع أن تكون سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، استناداً إلى ثبات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور المفرط، هى منتج التحلل النهائى لجميع المواد المتصلة بها فيما يحتمل.

وسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ثابتة بشكل بالغ. فلم تظهر أى تحلل فى فحوص التحلل المائى أو التحلل الضوئى أو التحلل البيولوجى فى أى ظروف بيئية تم اختبارها. والظرف المعروف الوحيد الذى تتحلل فيه سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور هو من خلال الترميد بدرجة حرارة مرتفعة.

وفىما يتعلق بإمكانية التراكم الأحيائى، تفى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بمعيار المرفق دال بالنظر إلى التركيزات المرتفعة إلى حد كبير التى وجدت فى الضوارى العليا مثل الدب القطبى، والفقمة، والنسر الأشهب، والمنك. واستناداً إلى التركيزات التى وجدت فى فرائسها، تم تقدير معامل التضخيم الأحيائى لهذه الضوارى. ورغم أن قيم معامل التركيز الأحيائى فى الأسماك مرتفعة فإنها لا تفى فى حد ذاتها بالمعايير الرقمية المحددة. بيد أنه نظراً إلى خصائص سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور التى ترتبط بشكل تفضيلى بالبروتين فى الأنسجة غير الدهنية، فإن تطبيق المعايير الرقمية لمعامل التركيز الأحيائى أو معامل التضخيم الأحيائى، التى تستنبط بالاستناد إلى اعتبارات المواد المجزئة للدهون، قد لا تكون ملائمة بالنسبة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. والأجدر بالملاحظة وإثارة الانزعاج هى التركيزات المرتفعة من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور التى وجدت فى الحيوانات القطبية، بعيداً جداً عن المصادر الاصطناعية. وقد اكتشفت سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور فى كائنات حية وضوارى ذات مستويات تغذوية مرتفعة مثل الأسماك، والطيور الآكلة

للأسماك، والمنك، والكائنات الحية القطبية. كما تبين أن الأنواع المفترسة، مثل النسور، تراكم تركيزات من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور أعلى منها في الطيور ذات المستويات التغذوية الأدنى. وحتى مع قيام بعض الجهات المصنعة بتخفيض تصنيع سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، فإن الحياة البرية، مثل الطيور، يمكن أن تواصل التعرض للمواد الثابتة وذات القدرة التراكمية الأحيائية مثل سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بحكم ثباتها وتراكمها الطويل المدى فحسب.

ووفقاً للبيانات المتاحة، تفي سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بمعايير إمكانية الانتقال بعيد المدى. ويتجلى ذلك من خلال بيانات الرصد التي تبين مستويات مرتفعة بدرجة كبيرة من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في أنحاء شتى من نصف الكرة الشمالي. ويتجلى ذلك بوجه خاص في الكائنات الحية القطبية، البعيدة جداً عن المصادر الاصطناعية. كما تفي سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بمعايير مخصوصة بشأن نصف العمر الجوي.

وتفي سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور بمعايير الآثار الضارة. فقد أظهرت سمية إزاء الثدييات في دراسات الجرعات المتكررة شبه الزمنية بتركيزات منخفضة، علاوة على السمية التكاثرية عند الفئران مع حدوث وفيات للمواليد بعد مولدها بوقت قصير. وسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور سامة بالنسبة للكائنات العضوية المائية، حيث تكون إريبان مايسيد و *Chironomus tentans* أكثر الكائنات حساسية.

الجدول ٧ - صفات سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور كملوثات عضوية ثابتة (دراسات تم الاضطلاع بها باستخدام ملح البوتاسيوم الناتج عن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، ما لم يذكر خلاف ذلك).

المعيار	تفي بالمعيار (نعم/لا)	ملاحظات
النبات	نعم	ثابتة للغاية. لم يسجل أي تحلل في الفحوص الكيميائية أو البيولوجية.
التراكم الأحيائي	نعم	وجد بتركيزات مرتفعة جداً في الضواري العليا. معاملات التضخيم الأحيائي المحسوبة فرضياً = ٢٢ - ١٦٠ معامل التركيز الأحيائي في الأسماك = ٢٧٩٦ - ٣١٠٠
إمكانية الانتقال البيئي بعيد المدى	نعم	فترة التنصيف الجوية أكثر من يومان (قيمة مقدرة استناداً إلى نصف عمر التحلل الضوئي أكثر من ٣,٧ يوماً)
السمية	نعم	تعرض شبه مزمن. معدل وفيات في القروود عند ٤,٥ ميلغرام/كغم وزن الجسم/يوم. سمية تكاثرية؛ معدل وفيات في الفئران الوليدة عن ١,٦ ميلغرام/كغم وزن الجسم/يوم. سمية حادة في إريبان مايسيد: التركيز المميت ٥٠٪، (٩٦ ساعة) = ٣,٦ ميلغرام/لتر. سمية حادة في الأسماك، المنوة غليظة الرأس: التركيز المميت ٥٠٪ = ٤,٧ ميلغرام/لتر ^١

(١) كان المركب المستخدم في الدراسة ملح لثيوم سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور

تم إجراء تحليل لحصة المخاطر، حيث تدمج التعرضات المعروفة أو المحتملة في الآثار البيئية الضارة المعروفة أو المحتملة، على سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الحياة البرية في كندا (وزارة البيئة الكندية، ٢٠٠٦). وتبين النتائج أن الثدييات ذات المستويات التغذوية الأعلى ربما تكون معرضة للخطر من جراء التركيزات البيئية الراهنة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور.

وفي تحليل حصة المخاطر للدب القطبي، وجدت أعلى التركيزات في جنوب خليج هدسون بأقصى تركيز يبلغ ٣,٧٧ ميكروغرام/غرام^١ وزن كبد رطب (بتراوح بن ٢ و ٣,٧٧ ميكروغرام/غرام^١، المتوسط ٢,٧٣ ميكروغرام/غرام^١ وزن كبد رطب، (mithwick et al., ٢٠٠٥). وبمقارنة هذه القيمة مع ٣,٧٧ ميكروغرام/غرام^١ وزن كبد رطب من سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الدب القطبي مع قيمة سمية حرجة تبلغ ٤٠,٨ ميكروغرام/غرام^١ وزن كبد رطب للآثار الخاصة بالتغيير في أنسجة الكبد في الفئران (دراسة لسنتين، Covance Laboratories, Inc., ٢٠٠٢)، يتمثل الفرق فقط في معامل من ١٠. وباستخدام معامل تطبيق يبلغ ١٠٠،^(٢) مثلما استخدم في تقرير التقييم الفرزي الإيكولوجي الكندي، تم احتساب حصة مخاطر تبلغ ٩,٢، حيث تُبين القيم الأعلى من واحد وجود خطر. كما احتسبت حصص المخاطر بشأن النتائج النهائية للسمية الإيكولوجية من دراسات أخرى على الفئران والقروود ولكن مع نفس تركيز التعرض الأقصى من دراسة الدب القطبي لجنوب خليج هدسون، لتبين حصة مخاطر من ٢,١ إلى ١٩.

والتركيزات في الدب القطبي في القطب الشمالي الكندي من بين أعلى التركيزات في الدببة القطبية في مختلف أنحاء العالم، ولكن تركيزات التعرض لا تعتبر شاذة بالنظر إلى وجود تركيزات مماثلة في الدببة القطبية في مواقع أخرى في أمريكا الشمالية والقطب الشمالي الأوروبي، ووجود تركيزات عالية في الحياة البرية الأخرى على الصعيد العالمي حسبما هو مبين آنفاً.

كما احتسبت حصص مخاطر بالنسبة لعدد من أنواع الطيور المتوطنة في كندا، بما في ذلك الكثير من الطيور الآكلة للأسماك والأنواع المهاجرة. ونطاق حصص المخاطر إما أن يكون أعلى أو يناهز إحدى الحصص التي تبين إمكانية إلحاق الضرر عند التركيزات الملاحظة في الأنواع المحلية، بما في ذلك الأنواع المهاجرة (وزارة البيئة الكندية، ٢٠٠٦).

٤ - بيان ختامي

سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور مادة تخليقية من أصل اصطناعي لا يعرف أنها حدثت بشكل طبيعي. ولذلك يمكن أن نخلص إلى أن وجود سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وسلالتها في البيئة ناتج عن أنشطة اصطناعية وأن وجود سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في مناطق نائية بعيداً جداً عن مصادرها المحتملة حدث من خلال الانتقال البيئي بعيد المدى. وفي حين أن المواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور قد تتحلل إلى سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، فإن سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور ذاتها بالغة الثبات في جميع الوسائط ويمكن أن تتراكم أحياناً وأن تتضخم أحياناً في الثدييات والطيور الآكلة للأسماك.

وقد أفضى التلخيص التدريجي الطوعي للجهات المصنعة الرئيسية لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور في الولايات المتحدة الأمريكية من إنتاجها إلى انخفاض في الاستخدام الراهن للمواد المتصلة بسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور. بيد أنه يمكن الافتراض بأنها لا تزال تنتج في بعض البلدان وأن هناك شواهد على أنها لا تزال تستخدم في الكثير من البلدان. وبالنظر إلى

(٢) معامل تطبيق يبلغ ١٠٠ مستخدم للاستقراء من ظروف المختبر إلى الميدان ومن أجل التباين في الحساسية فيما بين الأنواع وفيما بين النوع الواحد، والاستقراء من مستوى الآثار الملاحظة إلى مستوى عدم وجود آثار.

الخواص الكامنة لسلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور وسلائفها،^(٣) جنباً إلى جنب مع تركيزات بيئية مثبتة أو محتملة قد تتجاوز مستويات التأثير بالنسبة لكائنات حية ذات مستويات تغذوية أعلى معينة مثل الطيور الآكلة للأسماك والتدييات، وبالنظر إلى حدوث سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور الواسع النطاق في الكائنات الحية، بما في ذلك الموجودة في مناطق نائية؛ وبالنظر إلى أن سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور قد تساهم في وجود سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور الشامل في البيئة، فإنه يستنتج أن من المحتمل أن تسفر سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور، نتيجة لانتقالها البعيد المدى في البيئة، عن آثار معاكسة لها شأنها على صحة البشر والبيئة، مما يبرر اتخاذ إجراء عالمي بشأنها.

(٣) أرجئ قرار إدراج سلائف سلفونات الأوكتين المشبعة بالفلور إلى أن تفرغ اللجنة من تقييم المعلومات المطلوبة في المرفق واو.

المراجع

- 3M, 1999. The science of organic fluorochemistry.
- 3M, 2000. Sulfonated Perfluorochemicals in the Environment: Sources, Dispersion, Fate and Effects (AR226-0545). 3M Company, St Paul, MN.
- 3M, 2001a. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and liver samples of CrI:CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-001, Laboratory Request No. U2103, 3M Reference No. T-6316.1
- 3M, 2001b. Analytical laboratory report, determination of the presence and concentration of PFOS, PFOSA, PFOSAA, EtFOSE-OH, M556 and PFOSEA in serum and liver samples of CrI:CD(SD) IGS BR rats exposed to N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol. 3M Environmental Laboratory Report No. Tox-002, Laboratory Request No. U2104, 3M Reference No. T-6316.1
- 3M, 2002. Final report, perfluorooctanesulfonate, potassium salt (PFOS): A flow-through bioconcentration test with bluegill (*Lepomis macrochirus*). Project Number 454A-134. Study conducted for 3M. Wildlife International Ltd., St. Paul, MN.
- 3M, 2003a. Environmental and Health Assessment of Perfluorooctane Sulfonic Acid and its Salts. Prepared by 3M Company, with J Moore (Hollyhouse Inc.), J Rodericks and D Turnbull (Environ Corp.) and W Warren-Hicks and Colleagues (The Cadmus Group, Inc.). August 2003.
- 3M, 2003b. Final Report PFOS: A Pilot Reproduction Study with the Mallard Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1738
- 3M, 2003c. Final Report PFOS: A Reproduction Study with the Northern Bobwhite Wildlife International, Ltd. Project Number: 454-108. US EPA OPPT AR226-1831.
- 3M, 2004. Final Report: PFOS – A Dietary LC50 Study with Mallard. Wildlife International Ltd., Project No. 454-102. US EPA OPPT AR226-1735.
- 3M, 2000. Final report, Sulfonated Perfluorochemicals: U.S. Release Estimation -1997. Part 1: Life-cycle Waste Stream Estimates.
- Ankley G.T., Kuehl D.W., Kahl M.D., Jensen K.M., Linnum A., Leino R.L., Villeneuve D.A., 2005. Reproductive and developmental toxicity and bioconcentration of perfluorooctanesulfonate in a partial life-cycle test with the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ Toxicol Chem.* **24** (9):2316-24.
- Berglund M., Personal communication. Institute of Environmental Medicine, Karolinska Institutet.
- Bossi R., Riget F.F., Dietz R., Sonne C., Fauser P., Dam M., Vorkamp K., 2005a. Preliminary screening of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish, birds and marine mammals from Greenland and the Faroe Islands. *Environ Pollut.* **136** (2): 323-9.
- Bossi, R.; Riget, F. F.; Dietz, R., 2005b. Temporal and spatial trends of perfluorinated compounds in ringed seal (*Phoca hispida*) from Greenland. *Environ. Sci. Technol.* **39**:7416-7422
- Boudreau, T.M., Sibley, P.K., Mabury, S.A., Muir, D.C.G. and Solomon, K.R., 2003a. Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **44**, 307-313.
- Boulanger B., Vargo J., Schnoor J.L., and Hornbuckle K.C., 2004. Detection of perfluorooctane surfactants in Great Lakes water. *Environ Sci Technol.* **38** (15): 4064-4070.
- Butt, C.M., Stock, N.L., Mabury, S.A., Muir, D.C.G. and Breune, B.M., 2005. Spatial and temporal trends of perfluorinated alkyl substances in ringed seals and seabirds (Northern fulmar and Thick-billed Murre) from the Canadian Arctic. Presentation at the International Symposium on Fluorinated Alkyl Organics in the Environment. Toronto, Ontario, Canada, August 18-20.

- Caliebe, C., Gerwinski, W., Hühnerfuss, H. and Theobald, N., 2004. Occurrence of Perfluorinated Organic Acids in the Water of the North Sea. . *Organohalogen compounds* **66**: 4074-4078
- Christian, M.S., Hoberman, A.M., and York, R.G. 1999. Combined Oral (Gavage) Fertility, Developmental and Perinatal/Postnatal Reproduction Toxicity Study of PFOS in Rats. Argus Research Laboratories, Inc. Protocol Number: 418-008, Sponsor Study Number: 6295.9, (8EHQ-0200-00374).
- Covance Laboratories, 2002a. Final report: 104-week dietary chronic toxicity and carcinogenicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS; T-6295) in rats. Study No. 6239-183, Madison, Wisconsin.
- Covance Laboratories, 2002b. 26-week capsule toxicity study with perfluorooctane sulfonic acid potassium salt (PFOS T-6295) in cynomolgus monkeys. #6329-223.
- D'eon J.D., Hurley M.D., Wallington T.J. and Mabury S.A. 2006. Atmospheric Chemistry of N-methyl Perfluorobutane Sulfonamidoethanol, C₄FSO₂N(CH₃)CH₂CH₂OH: Kinetics and Mechanism of Reaction with OH, *Environmental Science and Technology*, Vol. 40, No. 6, pp 1862-1868.
- Dimitrov, S., Kamenska V., Walker J.D., Windle W., Purdy R., Lewis M. and Mekenyan O., 2004. Predicting the biodegradation products of perfluorinated chemicals using CATABOL, SAR and QSAR. *Environ. Res.* **15**(1): 69–82.
- Dinglasan-Panlilio M.J.A. and Mabury S.A., 2006, Significant Residual Fluorinated Alcohols Present in Various Fluorinated Materials, *Environmental Science and Technology*, **40**(5):1447-1453. Environment Agency, 2004. Environmental Risk Evaluation Report: (PFOS). D Brooke, A Footitt, T A Nwaogu. Research Contractor: Building Research Establishment Ltd. Risk and Policy Analysts Ltd
- Environment Canada, 2006. Environmental Screening Assessment Report on Perfluorooctane Sulfonate, Its Salts and Its Precursors that Contain the C₈F₁₇SO₂ or C₈F₁₇SO₃ Moiety.
- European Union, 2006. Restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonate. European Parliament legislative resolution on the proposal for a directive of the European Parliament and of the Council relating to restrictions on the marketing and use of perfluorooctane sulfonates (amendment of Council Directive 76/769/EEC) (COM (2005)0618 – C6 – 0418/2005 – 2005/0244(COD)).
- Fire Fighting Foam Coalition, 2004. "Estimated Quantities of Aqueous Film Forming Foam (AFFF) in the United States". Prepared by Robert L. Darwin and available in the US electronic docket system, www.regulations.gov, at document number EPA-HQ-OPPT-2003-0012-0714
- Furdui, V., Crozier, P., Marvin, C., Reiner, E., Wania, F., and Mabury, S., 2005. Temporal Study of Perfluorinated Alkyl Substances in Niagara River Suspended Sediments. Presentation at SETAC 2005, Baltimore, Maryland, November 2005.
- Giesy, J.P., Kannan, K., 2001. Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Env. Sci. Tech*, **35**, 1339 – 1342.
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001a. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in marine mammals. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001b. Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish-eating water birds. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001c. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in fish tissues. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Kannan, K., 2001d. Accumulation of perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in mink and river otters. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).

- Giesy, J.P. and Kannan, K. (2001e). Perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals in oyster, *Crassostrea virginica*, from the Gulf of Mexico and Chesapeake Bay. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A (and cited in OECD, 2002).
- Giesy, J.P. and Newsted, J.L., 2001. Selected Fluorochemicals in the Decatur, Alabama Area. Prepared for 3M, St Paul, MN. In US EPA Administrative Record AR226-1030A.
- Giesy, J.P. and K. Kannan., 2002. Perfluorochemical surfactants in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 36: 147A–152A.
- Goldenthal, E.I., Jessup, D.C., Geil, R.G. and Mehring, J.S., 1978a. Ninety-day Subacute Rhesus Monkey Toxicity Study. Study No. 137-092, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378.
- Goldenthal, E.I., Jessup, D.C., Geil, R.G., Jefferson, N.D. and Arceo, R.J., 1978b. Ninety-day Subacute Rat Study. Study No. 137-085, International Research and Development Corporation, Mattawan, MI. FYI-0500-1378
- Grasty, R.C., Grey, B.E., Lau, C.S., Rogers, J.M., 2003. Prenatal Window of Susceptibility to Perfluorooctanesulfonate-Induced Neonatal Mortality in the Sprague-Dawley Rat. *Birth Defects Research (Part B)*: 68, 465 – 471.
- Grasty R.C., Bjork J.A., Wallace K.B., Lau C.S., Rogers J.M., 2005. Effects of prenatal perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure on lung maturation in the perinatal rat Birth Defects Res B Dev Reprod Toxicol. 74 (5) 405-16. Erratum in: *Birth Defects Res (Part B). Dev Reprod Toxicol.* 2006 Feb;77(1):87.
- Gulkowska, A., Falandysz, J., Taniyasu, S., Bochentin, I., So, M.K., Yamashita, N., 2005. Perfluorinated chemicals in blood of fishes and waterfowl from the Gulf of Gdańsk, Baltic Sea. Presentation at International Symposium on Fluorinated Organics in the Environment, Toronto, Ontario, Canada, August 18-20, 2005.
- Hekster, F.M., P. de Voogt, A.M., Pijinenburg C.M and Laane R.W.P.M., 2002. Perfluoroalkylated substances — aquatic environmental assessment. Report RIKZ/2002.043. Prepared at the University of Amsterdam and RIKZ (The State Institute for Coast and Sea), July 1, 2002. 99 pp.
- Hoff, P.T, Scheirs, J., Van de Vijver, K., Van Dongen, W., Esmans, E.L, Blust, R., De Coen, W., 2004. Biochemical Effect Evaluation of Perfluorooctane Sulfonic Acid-Contaminated Wood Mice. *Environmental Health Perspectives*, 112 (6):681 – 686.
- Holmström K. E., Järnberg U. and Bignert A., 2005. Temporal Trends of PFOS and PFOA in Guillemot Eggs from the Baltic Sea, 1968 – 2003. *Env. Sci. Tech.*, 39 (1):80-84.
- Holmström K.E., Järnberg, U., Berggren, D., Johansson, C., Balk, L., 2003. Perfluorooctane sulfonate concentrations in Swedish urban and background fish samples. (abstract).
- Hohenblum, P., Scharf, S. and Sitka, A., 2003. Perfluorinated anionic surfactants in Austrian industrial effluents. *Vom Wasser*, 101:155-164.
- Houde, M., Bujas, T.A.D., Small, J., Wells, R., Fair, P., Bossart, G.D., Solomon, K.R., and Muir, D.C.G., 2006. Biomagnification of Perfluoroalkyl Compounds in the Bottlenose Dolphin (*Tursiops truncatus*) Food Web. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (13), 4138 -4144, 2006 (Web release date: May 25, 2006)
- Jones P.D., Hu W., De Coen W., Newsted J.L. and Giesy J.P., 2003. Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ Toxicol Chem.*22(11):2639-49.
- Kannan, K. and Giesy, J.P., 2002a. Global distribution and bioaccumulation of perfluorinated hydrocarbons. *Organohalogen Compounds*, 59:267-270.
- Kannan, K., Corsolini, S., Falandysz, J., Oehme, G., Focardi, S. and Giesy, J.P., 2002b. Perfluorooctanesulfonate and related Fluorinated Hydrocarbons in Marine Mammals, Fishes and Birds from Coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas *Environ. Sci. Technol.*,36:3210 – 3216.

- Kannan K., Tao L., Sinclair E., Pastva S.D., Jude D.J. and Giesy J.P., 2005. Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Arch Environ Contam Toxicol.* **48** (4): 559-66.
- Kerstner-Wood, C., Coward, L. and Gorman, G., 2003. Protein Binding of perfluorbutane sulfonate, perfluorohexanesulfonate, perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoate to plasma (human, rat, monkey), and various human-derived plasma protein fractions. Southern Research Corporation, Study 9921.7. Unpublished report. Available on USEPA Administrative Record AR-226.
- Kärman A., Van Bavel, B., Hardell, L., Järnberg, U., and Lindström, G., 2004. Perfluoroalkylated compounds in whole blood and plasma from the Swedish population. Report to Swedish EPA, HÅMI 215 0213, dnr 721-4007-02 Mm.
- Kärman A., Mueller J.F., van Bavel B., Harden F., Toms L-M. L. and Lindström G., 2006. Levels of 12 Perfluorinated Chemicals in Pooled Australian Serum, Collected 2002-2003, in Relation to Age, Gender, and Region. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 3742-3748
- Loewen M., Halldorson T., Wang F., Tomy G., 2005. Fluorotelomer carboxylic acids and PFOS in rainwater from an urban center in Canada. *Env. Sci Tech.* **39** (9) 2944-51.
- Luebker D.J., Case M.T., York R.G., Moore J.A., Hansen K.J. and Butenhoff J.L., 2005. Two-generation reproduction and cross-foster studies of perfluorooctanesulfonate (PFOS) in rats. *Toxicology.* **215** (1-2): 126-48.
- Luebker D.J., Hansen K.J., Bass N.M., Butenhoff J.L. and Secat A.M., 2002. Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein. *Toxicology*, **15** (3): 175-85.
- MacDonald, M.M., Warne, A.L., Stock, N.L., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Sibley, P.K., 2004. Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environmental Toxicology and Chemistry.* **23** (9): 2116-2123
- Martin, J.W., Muir, D.C.G., Moody, C.A., Ellis, D.A., Kwan, W.C., Solomon, K.R., and Mabury, S.A., 2002. Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, **74**, 584-590
- Martin, J.W., Mabury, S.A., Solomon, K.R. and Muir D.C.G., 2003. Bioconcentration and Tissue Distribution of Perfluorinated Acids in Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*). *Env. Tox. Chem.*, **22** (1), 196-204.
- Martin, J.W., Smithwick, M.M., Braune, B.M., Hoekstra, P.F., Muir, D.C.G. and Mabury, S.A., 2004a. Identification of long chain perfluorinated acids in biota from the Canadian arctic. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 373-380.
- Martin J.W., Whittle D.M., Muir D.C.G., and Mabury S.A., 2004b. Perfluoroalkyl Contaminants in a Food Web from Lake Ontario. *Environ. Sci. Technol.*: **38**, 5379-5385.
- MPCA , 2006. Investigation of perfluorochemical contamination in Minnesota: Phase one Report to Senate Environment Committee. Minnesota Pollution Control Agency.
- Moody C.A., Hebert G.N., Strauss S.H. and Field J.A., 2003. Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. *J Environ. Monit.*, **5**:341-345.
- Morikawa A, Kamei N, Harada K, Inoue K, Yoshinaga T, Saito N, and Koizumi A., 2005. The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reevesii*): An Ai river ecological study in Japan. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* Jul 22; [Epub ahead of print]
- Newsted J.L., Jones P.D., Coady K. and Giesy, J.P., 2005. Avian Toxicity Reference Values for Perfluorooctane Sulfonate. *Environ Sci Technol.* **139**(23):9357-62.

OECD, 2002. Co-operation on Existing Chemicals - Hazard Assessment of Perfluorooctane Sulfonate and its Salts, Environment Directorate Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris, November 21, 2002.

OSPAR (2002). Grouping of Perfluorinated Substances, Presented by the United Kingdom and Sweden, at the Meeting of the Working Group on Priority Substances (SPS), Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-east Atlantic (OSPAR), Arona, October 21-25.

Posner S. (IFP-research), Järnberg U. (Institute of Applied Environmental Research). Personal communication.

RIKZ, 2002. Perfluoroalkylated Substances - Aquatic Environmental Assessment. RIKZ and University of Amsterdam. Report RIKZ/2002.043.

RPA and BRE, 2004. Risk & Policy Analysts Limited in association with BRE Environment, Perfluorooctane Sulfonate – Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks, Final Report prepared for Department for Environment, Food and Rural Affairs and the Environment Agency for England and Wales.

SIA, 2006. Note to the Secretariat of the Stockholm Convention by Chuck Fraust, Semiconductor Industry Association, USA.

Shoeib M., Harner T., Ikononou M. and Kannan K., (2004). Indoor and Outdoor Concentrations and Phase Partitioning of Perfluoroalkyl Sulfonamides and Polybrominated Diphenyl Ethers. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38(5):1313-1320.

Sinclair E., Mayack D.T., Roblee K., Yamashita N. and Kannan, K., 2006. Occurrence of Perfluoroalkyl Surfactants in Water, Fish, and Birds from New York State. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50: 398-410.

Smithwick M., Mabury S.A., Solomon K., Sonne C., Martin J.W., Born E. W., Dietz R., Derocher A.E., Letcher R.J., Evans T.J., Gabrielsen G., Nagy J., Stirling I., Taylor M. and Muir D.C.G., 2005. Circumpolar study of perfluoroalkyl contaminants in polar bears (*Ursus maritimus*). *Environmental Science and Technology* 39: 5517-5523.

Stock N.L., Lau F.K., Ellis D.A., Martin J.W., Muir D.C.G. and Mabury S.A., 2004. Perfluorinated Telomer Alcohols and Sulfonamides in the North American Troposphere. *Environmental Science and Technology*, Vol. 38(4):991-996. Swedish EPA, 2004. Slutligt PM för screening av perfluorerade ämnen.

Taniyasu S., Kannan K., Horii Y. and Yamashita N., 2002. The first environmental survey of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related compounds in Japan. *Organohalogen Compounds*, 59:311-314.

Tomy G.T., Budakowski W., Halldorson T., Helm P.A., Stern G. A.; Freisen K.; Pepper K., Tittlemier S. A. and Fisk A. T., 2004a. Fluorinated organic compounds in an eastern Arctic marine food web. *Environ.Sci Technol.*, 38, 6475-6481

Tomy G. T., Tittlemier S. A., Palace V. P., Budakowski W. R., Braekevelt E., Brinkworth, L. and Friesen K., 2004b. Biotransformation of *N*-ethyl perfluorooctanesulfonamide by rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*) liver microsomes. *Environ. Sci. Technol.* , 38, 758-762

US-EPA, 2002. Perfluorooctyl Sulfonates-Proposed Significant New Use Rule. 40 CFR 721, U.S. Federal Register: Vol 67 (No 47), March 11, 2002.

US-EPA, 2006. PFAS-Proposed Significant New Use Rule, 40CFR721. U.S. Federal Register: Vol 71 (No 47), March 10, 2006.

WWF, 2005. Generation X, results of WWF's European family biomonitoring survey.

Yamashita N., Kurunthachalam K., Taniyasu S., Horii Y., Petrick G., and Gamo, T., 2005. A global survey of perfluorinated acids in oceans. *Marine Pollution Bulletin*, 51: 658-668