

Distr.: General
8 November 2011

Arabic
Original: English

اتفاقية ستكهولم
بشأن
الملوثات العضوية الثابتة



لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة
الاجتماع السادس

جنيف، ١١ - ١٥ تشرين الأول/أكتوبر ٢٠١٠

تقرير لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة عن أعمال اجتماعها السادس

إضافة

توجيهات بشأن بدائل حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني ومشتقاته

١ - أيدت لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في اجتماعها السادس التوجيهات بشأن بدائل سلفونات البيرفلوروكتان ومشتقاتها، استناداً إلى مشروع التوجيهات المضمنة في الوثيقة UNEP/POPS/POPRC.6/INF/8 التي جرى تعديلها أثناء الاجتماع.

٢ - ونظرت اللجنة في اجتماعها السابع في التعليقات على التوجيهات الواردة من الأطراف والمراقبين وفقاً لمقرر لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة - ٥/٦^(١)، ثم نقحت التوجيهات استناداً إلى تلك التعليقات. ويرد أدناه نص التوجيهات المنقح أثناء الاجتماع، حيث تم استنساخه دون تحرير رسمي.

المرفق

توجيهات بشأن بدائل حامض السلفونيك
البيروفلوروكتاني ومشتقاته

١٤ تشرين الأول/أكتوبر ٢٠١١

إخلاء مسؤولية

هذه الوثيقة هي تقرير مرحلي يستند إلى المعلومات المتوفرة عن بدائل حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني (PFOS) ومشتقاته. ومن المهم الإشارة إلى أنه لا تزال هناك ثغرات في بيانات السمية والسمية الإيكولوجية للبدائل المحتملة لحامض السلفونيك بيرفلوروكتاني ومشتقاته. إن البيانات الواردة في هذه الوثيقة هي بيانات إيجابية فقط، ومن المهم أن تتواصل البحوث بهدف الحصول على بيانات صحية وبيئية إضافية تمكّن من الوصول إلى فهم أفضل للآثار السمية والسمية الإيكولوجية للبدائل المذكورة. وتستجيب هذه الوثيقة لمسائل محددة تتعلق باتفاقية ستكهولم ولا تتناول أي مسائل ليست ذات صلة بالملوثات العضوية الثابتة.

المحتويات

٩	موجز تنفيذي	٩
١١	أولاً - المقدمة والمعلومات الأساسية والأهداف	١١
١١	ألف - تاريخ الاقتراح بإدراج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني في اتفاقية ستكهولم....	١١
١٢	باء - القرار الصادر في الاجتماع الرابع لمؤتمر الأطراف	١٢
١٢	جيم - الهدف من الدراسة	١٢
١٢	دال - معلومات أخرى	١٢
١٣	ثانياً - خصائص سلفونات البيرفلوروكتان ومشتقاتها	١٣
١٣	ألف - المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان	١٣
١٥	باء - خواص المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان	١٥
١٦	جيم - إنتاج واستهلاك المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان	١٦
١٧	ثالثاً - بدائل استخدامات سلفونات البيرفلوروكتان	١٧
١٧	ألف - تشريب المنسوجات وحماية الأسطح	١٧
١٩	باء - تشريب مواد التغليف والتعبئة (الورق والكرتون)	١٩
٢٠	جيم - عوامل التنظيف والشموع ومواد تلميع السيارات والأرضيات	٢٠
٢١	دال - الطلاء السطحي والدهانات والورنيش	٢١
٢٢	هاء - إنتاج النفط والتعدين	٢٢
٢٣	واو - صناعة التصوير	٢٣
٢٤	زاي - الأجزاء الكهربائية والإلكترونية	٢٤
٢٤	حاء - صناعة أشباه الموصلات	٢٤
٢٦	طاء - سوائل الطيران الهيدروليكية	٢٦
٢٧	ياء - مبيدات الآفات	٢٧
٢٨	كاف - الأجهزة الطبية	٢٨
٢٩	لام - الطلاء المعدني	٢٩
٣٣	ميم - رغاوي مكافحة الحرائق	٣٣
٣٦	نون - الاستخدامات الأخرى	٣٦
٣٧	سين - موجز للمعلومات عن بدائل استخدامات سلفونات البيرفلوروكتان	٣٧
٣٩	رابعاً - خواص المواد البديلة وتقييم المخاطر	٣٩
٣٩	ألف - عرض عام	٣٩
٤١	باء - سلفونات البيرفلوروألكيل الأقصر سلسلةً	٤١
٤٣	جيم - كيتونات وإثيرات البيرفلوروألكيل الأقصر سلسلةً	٤٣
٤٤	دال - سلفونات الإثير الثنائية الألكيل المتعددة الفلور	٤٤
٤٥	هاء - الفلوروتيلومرات والفلوروفوسفات	٤٥
٤٧	واو - المتيلمرات التساهمية المفلورة	٤٧
٤٩	زاي - البولي إثيرات المفلورة	٤٩
٥٠	حاء - السيلوكسانات وبوليمرات السيليكون	٥٠
٥٤	طاء - المواد العطرية المضاف إليها البروبيل	٥٤

- ٥٥ السلفوسكسينات - ياء
- ٥٧ كلوريد بيريدين الاستيراميدومثيل - كاف
- ٥٧ إيثر وأمينات وكبريتات غليكول البولي بروبيلين - لام
- ٥٨ تقييم مقارن لسلفونات البيرفلوروكتان وبدائلها المحتملة - خامساً
- ٦١ الاستنتاجات والتوصيات والتطورات في المستقبل - سادساً
- ٦١ التوتر السطحي المنخفض هو العامل المهم - ألف
- ٦١ بدائل سلفونات البيرفلوروكتان متوفرة - باء
- ٦١ الحاجة لبدائل أفضل - جيم
- ٦٢ الحاجة لتقديم حوافز - دال
- ٦٢ تقييم معقد - هاء
- ٦٢ الحاجة للمزيد من البيانات والمعلومات العامة عن البدائل - واو
- ٦٣ الحاجة لمستوى أفضل من الاتصالات على صعيد سلسلة القيمة - زاي
- ٦٣ الحاجة للمزيد من التعاون الدولي - حاء
- ٦٣ مصادر أخرى استعين بها - طاء

فيما يلي المقرر الذي اتخذته مؤتمر الأطراف في اتفاقية ستكهولم في اجتماعه الرابع بشأن إدراج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني. ويتضمن الجدول الأغراض المقبولة والإعفاءات المحددة.

ووفقاً للفقرة ٤ من المادة ٤ من الاتفاقية، ينتهي تسجيل الإعفاءات المحددة بعد خمس سنوات من تاريخ بدء نفاذ التعديل الخاص بالطرف، ما لم يُشر إلى تاريخ سابق في سجل الإعفاءات المحددة الخاصة بحامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني من جانب الطرف، وما لم يُمنح تمديد عملاً بالفقرة ٧ من المادة ٤.

وفيما يخص الأغراض المقبولة، يُنشأ سجل لتلك الأغراض وفقاً للفقرة ١ من الجزء ثالثاً من المرفق باء، وتحتفظ الأمانة بسجل الأغراض المقبولة. وعندما يحدد طرف غير مدرج في السجل أنه في حاجة لاستخدام حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني أو أملاحه أو فلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني للأغراض المقبولة المدرجة في الجزء أولاً من المرفق باء، يخطر الأمانة في أقرب وقت ممكن بغية إضافة اسمه فوراً إلى السجل.

وعملاً بالفقرة ٦ من الجزء ثالثاً من المرفق باء، يقوم على مؤتمر الأطراف تقييم الحاجة المستمرة لهذه المواد الكيميائية لمختلف الأغراض المقبولة والإعفاءات المحددة. ويتم تقييم الحاجة المستمرة للأغراض المقبولة لاستخدام وإنتاج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني في أجل أقصاه عام ٢٠١٥ وكل أربع سنوات بعد ذلك، بالاقتران مع الاجتماع العادي لمؤتمر الأطراف.

المقرر ١ س - ١٧/٤: إدراج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني

إن مؤتمر الأطراف،

وقد نظرت في موجز المخاطر، وتقييم إدارة المخاطر، والإضافة إلى تقييم إدارة مخاطر سلفونات البيرفلوروكتاني المقدمة من لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة،^(٢)

وإذ يحيط علماً بتوصية لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة التي تقضي بإدراج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني في المرفق ألف أو باء من الاتفاقية،^(٣)

١ - يقرر تعديل الجزء الأول من المرفق باء من الاتفاقية لإدراج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني فيه، وذلك بإضافة الصف التالي، مع ذكر الأغراض المقبولة والإعفاءات المحددة في الصف:

المادة الكيميائية	النشاط	الغرض المقبول أو الإعفاء المحدد
حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني (الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: ١٧٦٣-٢٣-١)، وأملاحه	الإنتاج	الغرض المقبول: وفقاً للجزء الثالث من المرفق، إنتاج مواد كيميائية أخرى تستخدم في الاستخدامات المذكورة أدناه لا غير. الإنتاج للاستخدامات الواردة أدناه.

(٢) UNEP/POPRC.2/17/Add.5، UNEP/POPRC.3/20/Add.5 و UNEP/POPRC.4/15/Add.6.

(٣) UNEP/POPS/COP.4/17.

<p>الإعفاء المحدد: كما هو مسموح به للأطراف المدرجة في السجل.</p>		<p>وفلوريد السلفونيل بيرفلوروكتاني (الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: ٧-٣٥-٣٠٧)</p>
<p>الأغراض المقبولة: وفقاً للجزء الثالث من هذا المرفق بالنسبة للأغراض المقبولة التالية، أو كمادة وسيطة في إنتاج مواد كيميائية للأغراض المقبولة التالية:</p> <ul style="list-style-type: none"> • التصوير الضوئي • المواد الحساسة للضوء والطلاءات غير الانعكاسية لأشباه الموصلات • عامل تمييز خاص بأشباه الموصلات المركبة وبالمرشحات الخزفية • السوائل الهيدروليكية للطيران • الطلاء المعدني (الطلاء المعدني الصلب) في نظم الدائرة المغلقة دون غيرها • بعض الأجهزة الطبية (مثل إنتاج طبقات المبلر التساهمي رابع فلوريد إيثيلين الإيثيلين (ETFE) ورابع فلوريد إيثيلين الإيثيلين (ETFE) غير المنفذ للأشعة، أجهزة التشخيص الطبية المختبرية، ومرشحات لونية للأجهزة المتقارنة بواسطة الشحنت) <ul style="list-style-type: none"> • رغاوي مكافحة الحرائق • طعوم الحشرات لمكافحة أنواع النمل القاطع للأوراق من النوعين <i>Attasp.</i> و <i>Acromyrmex spp</i> <p>الإعفاءات المحددة: للاستخدامات المحددة التالية، أو كمادة وسيطة في إنتاج مواد كيميائية تستخدم في المجالات المحددة التالية:</p> <ul style="list-style-type: none"> • أفقعة ضوئية في صناعة أشباه الموصلات وأجهزة العرض البلوري السائلي • الطلاء المعدني (الطلاء المعدني الصلب) • الطلاء المعدني (الطلاء لأغراض الزينة) • الأجزاء الكهربائية والإلكترونية لبعض الطابعات الملونة والناسخات الملونة • مبيدات الحشرات لمكافحة نمل النار الأحمر الوافد والأرضة • إنتاج الزيوت المستحثة كيميائياً • السجاد • الجلود والملابس • المنسوجات ولوازم التنجيد • الورق ومواد التغليف • الطلاءات والمواد المضافة إليها • المطاط واللدائن 	<p>الاستخدام</p>	<p>مثل^(١): سلفونات بيرفلوروكتان البوتاسيوم (الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: ٣٩-٢٧٩٥-٣٩)؛ وسلفونات بيرفلوروكتان الليثيوم (الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: ٥-٧٢-٢٩٤٥٧)؛ وبيرفلوروسلفونات الأمونيوم (الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: ٩-٥٦-٢٩٠٨١)؛ وسلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الثنائي الإيثانول (الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: ٨-١٤-٧٠٢٢٥)؛ وسلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الرباعي الإيثيل (الرقم في سجل المستخلصات الكيميائية: ٥٦٧٧٣-٥٦٧٧٣-٤٢-٣)؛ وسلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الثنائي الميثيل الثنائي الديسيل (الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: ٨-١٦-٢٥١٠٩٩)</p>

٢ - يقرر كذلك وضع جزء ثالث جديد في المرفق باء يسمى "حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني (PFOS) وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني (PFOSF)" ونصه كالتالي:

١ - UNEP/POPRC.2/17/Add.5, UNEP/POPRC.3/20/Add.5 and UNEP/POPRC.4/15/Add.6.

٢ - UNEP/POPS/COP.4/17.

الجزء الثالث

حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه

وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني

١ - تتوقف جميع الأطراف عن إنتاج واستخدام حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني إلا وفق ما تضمنه الجزء الأول من هذا المرفق فيما يخص الأطراف التي أبلغت الأمانة باعتمادها إنتاج و/أو استخدام هذه المواد لأغراض مقبولة. وبهذا يُنشأ سجل الأغراض المقبولة ويتاح للجمهور، وتحتفظ الأمانة بهذا السجل. وإذا قرر طرف غير مدرج في سجل الأغراض المقبولة أنه يحتاج إلى استخدام حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني لأغراض مقبولة مدرجة في الجزء الأول من هذا المرفق، فإنه يخاطر الأمانة بذلك في أقرب وقت ممكن كي يضاف اسمه فوراً إلى السجل.

٢ - تأخذ الأطراف التي تنتج و/أو تستخدم هذه المواد الكيميائية في اعتبارها، حسب الاقتضاء، التوجيهات من قبيل تلك التي وردت في الأجزاء الوثيقة الصلة من التوجيهات العامة بشأن أفضل التقنيات المتاحة وأفضل الممارسات البيئية المقدمة في الجزء الخامس من المرفق جيم بالاتفاقية.

٣ - يقوم كل طرف يستخدم و/أو ينتج هذه المواد الكيميائية بالإبلاغ، مرة كل أربع سنوات، عن التقدم المحرز على صعيد القضاء على حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني، ويقدم معلوماته عن التقدم المحرز إلى مؤتمر الأطراف وفق عملية الإبلاغ بمقتضى المادة ١٥ من الاتفاقية.

٤ - يشجع مؤتمر الأطراف على ما يلي، بهدف تقليل استخدام و/أو إنتاج هذه المواد الكيميائية والقضاء عليها في نهاية المطاف:

(أ) أن يتخذ كل طرف يستخدم هذه المواد الكيميائية إجراءات للتخلص التدريجي من الاستخدامات التي تتوفر مواد أو أساليب بديلة ملائمة لها؛

(ب) أن يقوم كل طرف يستخدم و/أو ينتج هذه المواد الكيميائية بوضع وتنفيذ خطة عمل كجزء من خطة التنفيذ المحددة في المادة ٧ من الاتفاقية؛

(ج) أن تعزز الأطراف، في حدود قدراتها، أعمال البحث والتطوير للمنتجات الكيميائية وغير الكيميائية والعمليات والأساليب والاستراتيجيات البديلة المأمونة للأطراف التي تستخدم تلك المواد الكيميائية، بما يتناسب مع ظروف تلك الأطراف. وعند النظر في البدائل أو توليفات من البدائل فإن من بين العوامل التي يتعين التركيز عليها المخاطر على صحة البشر والتأثيرات البيئية التي تنطوي عليها هذه البدائل.

٥ - يُقيم مؤتمر الأطراف الحاجة المستمرة إلى تلك المواد الكيميائية في شتى الأغراض المقبولة والإعفاءات المحددة وذلك على أساس المعلومات العلمية والتقنية والبيئية والاقتصادية المتاحة، بما في ذلك:

(أ) المعلومات المقدمة في التقارير المشار إليها في الفقرة ٣؛

- (ب) المعلومات عن إنتاج هذه المواد الكيميائية واستخدامها؛
- (ج) المعلومات عن توفر بدائل تلك المواد الكيميائية ومدى ملاءمتها وتنفيذها؛
- (د) المعلومات عن التقدم المحرز في بناء قدرات البلدان على التحول بشكل آمن إلى الاعتماد على تلك البدائل.
- ٦ - يجرى الاستعراض المشار إليه في الفقرة السابقة في موعد أقصاه عام ٢٠١٥، ثم يجري بعد ذلك مرة كل أربع سنوات، بالتوازي مع الاجتماع العادي لمؤتمر الأطراف.
- ٧ - نظراً لتشعب استخدام هذه المواد ولكثرة قطاعات المجتمع المنخرطة في استخدام هذه المواد الكيميائية، فقد تكون هناك استخدامات أخرى لهذه المواد الكيميائية لا عرفها البلدان في الوقت الحالي. وتُشجّع الأطراف التي تعلم باستخدامات أخرى على إبلاغ الأمانة بذلك في أقرب وقت ممكن.
- ٨ - لأي طرف، في أي وقت، أن يسحب اسمه من سجل الأغراض المقبولة وذلك بعد توجيه إخطار كتابي إلى الأمانة. ويبدأ نفاذ الانسحاب اعتباراً من التاريخ المحدد في الإخطار.
- ٩ - لا تنطبق أحكام الملاحظة '٣' من الجزء الأول من المرفق باء على هذه المواد الكيميائية.

موجز تنفيذي

١- قرر مؤتمر الأطراف في اتفاقية ستكهولم في اجتماعه الرابع أنه يتعين على جميع الأطراف وقف إنتاج واستخدام حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني (PFOS)، وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني (PFOSF) باستثناء الاستخدام والإنتاج المسموح بهما بوصفهما أغراض مقبولة أو إعفاءات محددة وفقاً للجزء الثالث من المرفق بآء بالاتفاقية. ونظراً لأن المواد الكيميائية ذات الصلة بحامض السلفونيك البيرفلوروكتاني المستخدمة بالفعل هي في الغالب سلائف لهذا الحامض وربما لا تكون مدرجة بذاتها على وجه التحديد في الاتفاقية فإن إنتاجها واستخدامها قد أصبح مقيداً بعد إدراج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني (PFOS) وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني (PFOSF).

٢- وتهدف هذه الدراسة إلى تقديم ملخص لما هو معروف حالياً عن بدائل حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني إضافةً إلى مواد أخرى تنتج عندما تستخدم تلك المواد كمواد وسيطة، كما تهدف إلى تعزيز قدرات البلدان النامية والبلدان التي تمر اقتصاداتها بمرحلة انتقال على التخلص التدريجي من حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني مع الأخذ في الاعتبار الحاجة إلى اعتماد جداول زمنية أطول لإدخال بدائل بعض الاستخدامات بالتدريج وحقيقة عدم وجود بدائل لبعض الاستخدامات.

٣- وتناقش هذه الورقة الاستخدامات المختلفة لحامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني بوصفها مواد خافضة للتوتر السطحي في التشريب والطلاءات والطلاء المعدني ورغاوي مكافحة الحرائق وما شابهها، كما تشير إلى المجالات التي اقترح استخدام البدائل فيها والمجالات التي تتوفر فيها البدائل أو إلى إدخال تلك البدائل بالفعل إلى السوق في بعض البلدان. وتتوفر بدائل مفلورة وغير مفلورة لكل الاستخدامات الحالية تقريباً. وقد لا تكون البدائل المتاحة مثالية وهي ليست بالضرورة مكافئة لحامض السلفونيك البيرفلوروكتاني من الناحية الاقتصادية والتقنية، كما أن من المحتمل أيضاً أن تكون لها مخاطر بيئية وصحية عند مستوى معين.

٤- والعامل المهم في أداء المواد المفلورة الخافضة للتوتر السطحي هو ثباتها الشديد وتوترها السطحي المنخفض، وهو أمر لا يمكن حالياً للمواد الأخرى الخافضة للتوتر السطحي أن تضاهيها فيه. والمادة الأمثل فيما يتعلق بهذه الخواص هي حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني. ولكن نظراً للشواغل البيئية والصحية المتعلقة بهذا الحامض فإنه يمكن استخدام مواد أخرى مفلورة أو غير مفلورة خافضة للتوتر السطحي كبديل في الحالات التي لا تكون فيها تلك الخواص ضرورية بالقدر الذي يظهره الحامض. ويمكن أن يكون للتحويل إلى البدائل فوائد اقتصادية أيضاً في بعض الحالات بالنظر إلى الأسعار المرتفعة نسبياً لبعض المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي.

٥- والبدائل المستخدمة الأكثر شيوعاً لحامض السلفونيك البيرفلوروكتاني هي الفلوروتيلومرات التي هي سلائف لأحماض البيرفلوروالكيل الكربوكسيلية (PFCA). وكان الاختيار في السابق يقع في الغالب على الفلوروتيلومرات المحتوية على ثماني ذرات كربون (C₈-fluorotelomers) بيد أنه اتضح أن هذه المواد تتحلل لتكون حامض البيرفلوروكتانويك (PFOA) الذي تثير خواصه الخطرة وانتقاله البعيد المدى القلق أيضاً. ولهذا السبب فإن المنتجين العالميين الرئيسيين للمواد الكيميائية المفلورة اتفقوا مع وكالة حماية البيئة

في الولايات المتحدة الأمريكية على التخلص تدريجياً من الفلوروتيلومرات المحتوية على ثنائي ذرات كربون قبل حلول عام ٢٠١٥. ونتيجةً لذلك حدث تحول نحو استخدام المواد الكيميائية البيروفلوروكيبلية المحتوية على ست ذرات كربون وأربع ذرات كربون وثلاث ذرات كربون، وهي مواد ربما تكون أقل خطورةً.

٦- ووفقاً للمعلومات التي قدمتها ألمانيا في عام ٢٠١١، فإن القدرة المحدودة للغاية للمركبات المحتوية على ست ذرات كربون على الامتزاز تجعل من الصعب إزالة هذه المواد الكيميائية من الماء، ولا تعرف حتى الآن طريقة لعمل ذلك. ولسوء الحظ فإنه توجد بالفعل مواد كيميائية متعددة الفلور وقصيرة السلسلة في العينات المائية المأخوذة من الأنهار ومن بعض أنواع المياه الجوفية. ولا تتوفر دراسات طويلة الأجل في مجال السمية.

٧- وقد أدخلت فيما يخص بعض الاستخدامات مواد كيميائية غير مفلورة مثل مركبات السيليكون ومركبات الكحول الأليفاتية والسلفوسكسينات كبدايل. وفي حالات أخرى أصبحت بعض الاستخدامات والمنتجات قديمة الطراز أو من الممكن تغييرها بحيث لا تتطلب استخدام حامض السلفونيك البيروفلوروكتاني، ومن الأمثلة على ذلك التقنيات الرقمية في صناعة التصوير الضوئي والحواسز الفعلية في الطلاء بالكروم.

٨- إن التقييم الشامل لحامض السلفونيك البيروفلوروكتاني وبدائله المحتملة فيما يتعلق بالاعتبارات التقنية والاجتماعية والاقتصادية والبيئية والصحية واعتبارات السلامة هو عمل شديد التعقيد يتطلب كمية ضخمة من البيانات والمعلومات الأخرى - أكثر مما هو متاح في العادة. وغالباً ما تكون المعلومات المتاحة عن هذا الحامض أكثر شمولاً من المعلومات المتاحة عن البدائل المحتملة التي قد تكون مواداً مطورة حديثاً أو تركيبات تدرج ضمن الأسرار التجارية.

٩- علاوةً على ذلك فإن الكثير من المعلومات المتوفرة عن بديل ما تكون في الغالب غير خاضعة لاستعراض النظراء وقد تكون ذات جودة علمية منخفضة نسبياً. وربما تكون هناك حاجة لوضع آلية لاستكمال المعلومات على نحو متواصل بشأن خواص الإبدال وخطورة البدائل. وستكون هذه الآلية متسقة مع الفقرة الفرعية ١ (ب) من المادة ٩ من الاتفاقية بشأن تبادل المعلومات عن بدائل الملوثات العضوية الثابتة.

١٠- وقد تكون البيانات الاقتصادية المتاحة أيضاً نادرة وتنطوي على تحيز. بيد أن المعلومات المقدمة حتى هذا التاريخ تشير إلى أن أسعار البدائل مشابهة لأسعار المركبات ذات الصلة بحامض السلفونيك البيروفلوروكتاني. أما فيما يخص الطلاءات والدهانات على وجه التحديد فإن البدائل غير المفلورة هي الأرخص ثمناً.

١١- إن حامض السلفونيك البيروفلوروكتاني ومشتقاته هي مواد خطيرة وبمجرد تسربها إلى البيئة فإنها تمكث فيها إلى الأبد نظراً لأن من غير المتوقع تحللها، والمستودع النهائي هو على الأرجح الأجسام المائية. ونظراً لعدم إمكانية استعادة المواد المنبعثة من البيئة فإن من الضروري كإجراء احتياطي وقف جميع استخدامات حامض السلفونيك البيروفلوروكتاني على المستوى العالمي، مع إعطاء الأولوية في التركيز للاستخدامات التي ينتج عنها انبعاثات كبيرة.

١٢ - إن جمع وتدمير المخزونات الحالية - ومنها على سبيل المثال رغاوي مكافحة الحرائق المحتوية على الحامض المذكور - بدلاً من استخدامها كما هو شائع حالياً، سيمنع حدوث المزيد من التلوث للمناطق (مثلاً حول المطارات). وسيؤدي إجراء الإدارة المطبق حالياً، والمتمثل في حفظ الحامض داخل وعاء، على الأرجح إلى منع التسربات. ويبين الجزء الثالث من المرفق باء من الاتفاقية الهدف المتمثل في خفض إنتاج واستخدام المواد ذات الصلة بالحامض المدرجة في هذا الجزء والقضاء عليها في النهاية.

١٣ - وهناك حاجة لتقديم حوافز على تطوير وتطبيق مواد وعمليات بديلة آمنة ومعقولة الكلفة ومجدية من الناحية التكنولوجية، كما أن هناك حاجة لتحديد القوى الدافعة لهذا التطوير. ويمكن أن تعمل متطلبات اتفاقية ستكهولم الواجبة التنفيذ بموجب التشريعات الوطنية من جانب جميع الأطراف في الاتفاقية، كأداة مهمة للترويج لهذه الحوافز.

١٤ - ونظراً للقيود الحالية على الحامض فإن من الممكن على الأرجح أن تُصنَّع بصورة تجارية مواد كيميائية وثيقة الصلة بالحامض بشكل غير منظم بوصفها بدائل. ولا بد من دراسة مخاطر هذه المواد وآثارها الاقتصادية والاجتماعية عند البت في تنظيم استخدامها وفي كيفية هذا الاستخدام.

١٥ - ومن الضروري بذل جهود إضافية لدراسة الخواص السمية والبيئية للبدائل ونشر البيانات والمعلومات التي تنتج عن هذه الدراسة من خلال إخضاعها لاستعراض النظراء ونشرها في المجالات العلمية.

١٦ - ويخضع حامض السلفونيك البيروفلوروكتاني وبدائله للدراسة والتقييم في نفس الوقت من جانب السلطات في الكثير من البلدان. ومن شأن تعزيز التعاون الدولي أن يحفظ الموارد وأن يسرع من وتيرة هذه العمليات.

أولاً - المقدمة والمعلومات الأساسية والأهداف

ألف - تاريخ الاقتراح بإدراج سلفونات البيروفلوروكتان في اتفاقية ستكهولم

١٧ - اقترحت وزارة البيئة السويدية عبر رسالة بتاريخ ١٤ تموز/يوليه ٢٠٠٥ إدراج سلفونات البيروفلوروكتان في المرفق ألف بالاتفاقية. وقد نوقش مقترح يرمي إلى ذات الهدف^(٤) في الاجتماع الأول للجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة في تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠٠٥. وقد خلصت اللجنة (مقرر لجنة استعراض الملوثات العضوية الثابتة - ٧/١) إلى أن المعلومات المقدمة عن سلفونات البيروفلوروكتان مستوفية لمعايير الفرز المحددة في المرفق دال بالاتفاقية. وفي الاجتماع الثاني للجنة في تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠٠٦، اعتمدت موجز مخاطر سلفونات البيروفلوروكتان ونُشر في ٢١ تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠٠٦.^(٥) أما في الاجتماع الثالث للجنة في تشرين الثاني/نوفمبر ٢٠٠٧، فقد اعتمدت تقييم إدارة المخاطر الخاص بسلفونات البيروفلوروكتان^(٦) ونُشر في ٤ كانون الأول/ديسمبر ٢٠٠٧. وأخيراً، اعتمدت إضافة إلى

(٤) UNEP/POPS/POPRC.1/9 and UNEP/POPS/POPRC.1/INF/9.

(٥) UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.

(٦) UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5.

تقييم إدارة المخاطر في الاجتماع الرابع للجنة في تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٨ ونُشرت في ٣٠ تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٨.^(٧)

باء - القرار الصادر في الاجتماع الرابع لمؤتمر الأطراف

١٨- قرر مؤتمر الأطراف في اجتماعه الرابع تعديل المرفق بء لإدراج حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني (PFOS) وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني (PFOSF).^(٨) وقد تم الاتفاق على بعض الأغراض المقبولة والإعفاءات المحددة نظراً لعدم وجود بدائل لمختلف الاستخدامات، خصوصاً في البلدان النامية والبلدان التي تمر اقتصاداتها بمرحلة انتقال.

جيم - الهدف من الدراسة

١٩- تهدف هذه الدراسة إلى تقديم ملخص لما هو معروف حالياً عن بدائل حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني، كما تهدف إلى تعزيز قدرات البلدان النامية والبلدان التي تمر اقتصاداتها بمرحلة انتقال على التخلص التدريجي من حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني، مع الأخذ في الاعتبار الحاجة إلى فترات زمنية أطول لإدخال بدائل بعض الاستخدامات بالتدرج وحقيقة عدم وجود بدائل لبعض الاستخدامات.

دال - معلومات أخرى

٢٠- رغم أن البيانات عن بعض البدائل المدرجة في هذه الوثيقة قد لا تكون متوفرة فإن هناك بيانات شاملة عن بدائل أخرى، منها على سبيل المثال حامض البيرفلورويوتانويك (PFBA) وحامض السلفونيك البيرفلورويوتاني (PFBS) وحامض البيرفلوروهكسانويك (PFHxA)، وهي بدائل خضعت للدراسات الخاصة بها لاستعراض النظراء ونُشرت في المجلات. علاوةً على ذلك تعكف وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية منذ عام ٢٠٠٠ على استعراض بدائل لحامض السلفونيك البيرفلوروكتاني وحامض البيرفلوروكتاني وغيرهما من المواد البيرفلورية الطويلة السلسلة، وقد تسلمت الوكالة حتى الآن ما يزيد عن ١٥٠ بديلاً من مختلف الأنواع واستعرضتها. وبالمثل تسلمت وكالات حكومية أخرى معلومات عن البدائل واستعرضتها. ومؤخراً أنشئت بوابة لتقاسم المعلومات عن البدائل على الموقع http://www.oecd.org/document/34/0,3746,en_21571361_44787844_44799586_1_1_1_1,00.html.^(٩)

٢١- وقد نُشر تقرير جديد بعنوان "استبدال حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني للاستخدام في الطلاء بالكروم الصلب لغير أغراض الزينة" على المشروع البيئي ١٣٧١ لعام ٢٠١١. ويمكن الاطلاع على هذا التقرير على الموقع الشبكي التالي: <http://www.mst.dk/publikationer/publications/2011/06/978-87-92779-10-6.htm>.^(١٠)

(٧) UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.6.

(٨) UNEP/POPS/COP.4/38.

(٩) معلومات قدمتها وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية في عام ٢٠١١.

(١٠) معلومات قدمتها مؤسسة الشمال الأوربي لاستدامة المنتجات في عام ٢٠١١.

٢٢- وأجريت دراسات وفقاً لبروتوكولات التوجيهات (مثلاً من منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي ومكتب الوقاية ومبيدات الآفات والمواد السامة) في إطار الممارسات المختبرية الجيدة، يتمثل العنصر الأساسي فيها في إجراء استعراض مستقل للدراسة، وقدمت هذه الدراسات للمنظمين كجزء من عمليات التسجيل. ويشجع مجلس المواد الفلورية (FluoroCouncil) جميع المستخدمين على أن يطلبوا إلى موردي البدائل تقديم معلومات بيئية وصحية ومعلومات عن السلامة.^(١١)

ثانياً - خصائص سلفونات بيرفلوروكتان ومشتقاتها

ألف - المواد ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان

٢٣- يحتوي الجدول ١ على الأسماء الكيميائية والأرقام في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية المدرجة في المرفق باء بوصفها حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل بيرفلوروكتاني.

الجدول ١: الأسماء الكيميائية والأرقام في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية المدرجة في المرفق باء بوصفها حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني وأملاحه وفلوريد السلفونيل بيرفلوروكتاني

الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية	مادة حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني
١-٢٣-١٧٦٣	حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني
٣-٣٩-٢٧٩٥	سلفونات بيرفلوروكتان البوتاسيوم
٥-٧٢-٢٩٤٥٧	سلفونات بيرفلوروكتان الليثيوم
٩-٥٦-٢٩٠٨١	سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم
٨-١٤-٧٠٢٢٥	سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الثنائي الإيثانول
٧-٣٥-٣٠٧	فلوريد السلفونيل بيرفلوروكتاني
٣-٤٢-٥٦٧٧٣	سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الرباعي الإيثيل
٨-١٦-٢٥٥١٠٩٩	سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الثنائي الميثيل الثنائي الديسيل

٢٤- ويوجد الكثير من المواد الكيميائية ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان والكثير من سلائف سلفونات بيرفلوروكتان غير هذه. وقد حدد المقترح الذي قدمته السويد لإدراج سلفونات بيرفلوروكتان في مرفقات الاتفاقية لسلفونات بيرفلوروكتان و٩٦ مادة ذات صلة بها. وقد تضمن تقرير المملكة المتحدة منذ عام ٢٠٠٤ مشروع قائمة تحتوي على ٩٨ مركباً ذات قدرة على التحلل إلى سلفونات بيرفلوروكتان في البيئة.^(١٢) ويشير تقرير من الصين إلى أنه قد تم تحديد ٦٦ مادة كيميائية ذات صلة بسلفونات بيرفلوروكتان في جرد وطني بالصين (٢٠٠٩). وفي الدائمك عام ٢٠٠٧ سجلت

(١١) معلومات قدمها مجلس المواد الفلورية في عام ٢٠١١.

(١٢) مؤسسة محلي المخاطر والسياسات ومؤسسة بحوث البناء - ٢٠٠٤. سلفونات بيرفلوروكتان: استراتيجية خفض المخاطر وتحليل المزايا والمساوئ. إدارة البيئة والأغذية والشئون الريفية في المملكة المتحدة ووكالة البيئة في انكلترا وويلز.

٩٢ مادةً متعددة الفلور، من بينها ١٣ مادة ذات صلة بسلفونات بيرفلوروكتان، على أنها مواد تستخدم في المنتجات^(١٣). أما في القائمة الأولية لمركبات سلفونات بيرفلوروكتان وسلفونات الألكيل المتعددة الفلور (PFAS) وحامض بيرفلوروكتانويك (PFOA) والمركبات المرتبطة به والمواد الكيميائية التي قد تتحلل إلى حامض بيرفلوروالكيل كربوكسيلي التي نشرتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي فقد أُدرج الكثير من المواد الكيميائية ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان غير التي ذكرت آنفاً^(١٤). وفي كندا أُدرجت أكثر من ٦٠ مادة كيميائية ذات صلة بسلفونات بيرفلوروكتان^(١٥).

٢٥- وهناك مشتقات من سلفونات بيرفلوروكتان أكثر تعقيداً غير محددة في المرفق باء تستخدم أيضاً على نطاق واسع. وقد ضُمَّت هذه المشتقات في المرفق من خلال إدراج فلوريد السلفونيل بيرفلوروكتاني وهو المادة الأساسية لتصنيع هذه المشتقات. إن فلوريد السلفونيل بيرفلوروكتاني هو المادة الوسيطة في إنتاج جميع مركبات سلفونات الألكيل المتعددة الفلور المحتوية على ثماني ذرات من الكربون. وقد حصر إنتاج واستخدام فلوريد السلفونيل بيرفلوروكتاني وبالتالي جميع مركبات سلفونات الألكيل المتعددة الفلور المحتوية على ثماني ذرات كربون الأخرى كذلك على الأغراض المقبولة والإعفاءات المحددة. ولذلك فإن هذه الوثيقة تتضمن وصفاً لبدائل المواد التي لم تدرج مباشرة في الاتفاقية لكنها رغم ذلك مشمولة بها.

٢٦- وترد في الجدول ٢ بعض أهم مشتقات سلفونات بيرفلوروكتان.

الجدول ٢: أمثلة لمشتقات سلفونات بيرفلوروكتان غير المحددة في المرفق باء

الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية	الاختصار	الاسم الكيميائي
٦-٩١-٧٥٤	PFOSA	سلفوناميد بيرفلوروكتان
٨-٣٢-٣١٥٠٦	MeFOSA	ن - ميثيل بيرفلوروكتان السلفوناميد
٧-٠٩-٢٤٤٨	MeFOSE	ن - ميثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثانول
٣-٧٧-٢٥٢٦٨	MeFOSEA	أكريلات ن - ميثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثيل
٧-٩٨-٣٠٣٨١		ثاني [٢ - ن - إيثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد إيثيل] فوسفات الأمونيوم ^(١٦)
٢-٥٠-٤١٥١	EtFOSA	ن - إيثيل بيرفلوروكتان السلفوناميد (السلفراميد)
٢-٩٩-١٦٩١	EtFOSE	ن - إيثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثانول

(١٣) جينسين أ. أ. وبولسن ب. ب. وبوسي ر. - ٢٠٠٨. دراسة استقصائية وتقييم بيئي/صحي للمواد المفلورة في المنتجات الاستهلاكية المشربة وعوامل التشريب. دراسة استقصائية للمواد الكيميائية في المنتجات الاستهلاكية، ٩٩. وكالة الحماية البيئية الدائرية.

(١٤) الوثيقة 15 (2006) ENV/JM/MONO (غير متاحة على الإنترنت).

(١٥) الحكومة الكندية، التقييمات المكتملة للمواد الموجودة:

.www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/about-apropos/assess-eval/caes-ecse/caes-pp-eng.php

(١٦) الاسم البديل في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية: 1-Octanesulfonamide, N,N'- [phosphinicobis(oxy-

,2,1-ethanediyl)]bis[N-ethyl]- 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-, ammonium salt

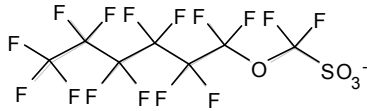
٥-٨٢-٤٣٢	EtFOSEA	أكريلات ن - إيثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثيل
١-٦٩-٦٧٩٦٩	EtFOSEP	ثاني [ن- إيثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد إيثيل] الفوسفات
٧-٦٣-١٦٥٢	Fluorotenside-134	٣- [(سابع عشر فلوريد اوكتيل)-سلفونيل] أمينو- ن، ن، ن - ثالث ميثيل- يوديد ١- البروباننيوم/يوديد أمونيوم رابعي لسلفونيل البيرفلوروكتيل
٧-٥١-٢٩٩١		ن- إيثيل- ن - [(سابع عشر فلوريد اوكتيل) سلفونيل] غليسينات البوتاسيوم
٦-١٢-٦١٦٦٠		ن- إيثيل- ن- [٣- (ثالث ميثوكسي سيليل) برويل] بيرفلوروكتان السلفوناميد

٢٧- وهناك الكثير غير هذه من مركبات سلفونات البيرفلوروكتان ومشتقاتها الأخرى ذات سلاسل ألكيل أقصر أو أطول تستخدم في تطبيقات مشابهة أو ذات صلة بالتطبيقات التي تستخدم فيها سلفونات البيرفلوروكتان - وبعبارة أخرى كبدايل لسلفونات البيرفلوروكتان. ويتضمن الجدول ٣ بعض الأمثلة لتلك المركبات.

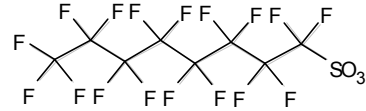
الجدول ٣: أمثلة لمركبات سلفونات البيرفلوروكتان

الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية	الاختصار	الاسم الكيميائي
٣-٤٢-٦٧٥٨٤	FC-98	بيرفلوروايثيل سيكلوهكسيل سلفونات البوتاسيوم
٣-٦٦-٥٩٩٣٣	PFBS	حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني
٣-٤٩-٢٩٤٢٠		سلفونات بيرفلورويوتان البوتاسيوم
٧-٥٠-٤٣٢	PFHxS	حامض السلفونيك البيرفلوروهكساني
٣-٧٧-٣٣٥	PFDS	حامض السلفونيك البيرفلوروديكاني
٧-٤٢-٦٧٩٠٦		سلفونات البيرفلوروديكان

٢٨- ونظراً للقيود على استخدام سلفونات البيرفلوروكتان فإن من المتوقع أن تستغل تجارياً تركيبات كيميائية وثيقة الصلة غير خاضعة للتنظيم مثل مركب بيرفلورو [هكسيل ميثيل إيثر السلفونات]. وتوضح هذه الصيغ التركيبية التالية التشابه بين هذه المواد وسلفونات البيرفلوروكتان:



بيرفلورو [هكسيل ميثيل إيثر السلفونات]



سلفونات البيرفلوروكتان

٢٩- ويستخدم مركب بيرفلورو [هكسيل ميثيل إيثر السلفونات] ذي الصلة (FC-53) كمادة مانعة لانتشار الرذاذ في شركات الطلاء بالكروم الصينية.

باء - خواص المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان

٣٠- إن الرابطة القوية بين الكربون والفلور تجعل سلسلة البيرفلوروالكيل الموجودة في سلفونات البيرفلوروكتان شديدة الثبات وغير قابلة للتفاعل. وتقاوم سلفونات البيرفلوروكتان حتى الأحماض القوية

ودرجات الحرارة العالية ولا تتحلل في البيئة. والتركيب الأساسي لسلفونات البيروفلوروكتان مقاوم للتحلل، كما أن المواد الكيميائية الأكثر تعقيداً ذات الصلة بسلفونات البيروفلوروكتان والمدرجة في الجدول ٣ تتحلل أثناء الاستخدام وأثناء وجودها في البيئة إلى التركيب الأساسي لسلفونات البيروفلوروكتان، وهذا هو السبب في اعتبارها مشتقات لسلفونات البيروفلوروكتان.

٣١- وتوفر خواص خفض التوتر السطحي التي تتمتع بها سلفونات البيروفلوروكتان توتراً سطحياً منخفضاً للغاية. إن سلسلة البيروفلوروكربون هي سلسلة كارهة للدهون والماء معاً، وبالتالي فإنها تطرد الماء والزيوت والأوساخ وتعمل كعازل كهربائي. وقد وجد أن هذه الخواص مفيدة في الكثير من التطبيقات. بيد أن الأحماض البيروفلوروالكيلية الأخرى (PFAAs)، بما فيها حامض البيروفلوروكتانويك، ليس لديها هذه الخواص الكارهة للماء والدهون، ولذلك فإنها لا تطرد الماء أو الدهون أو الأوساخ. إن البوليمرات المفلورة التي تحتوي على وظائف الأحماض البيروفلوروالكيلية هي مواد كارهة للدهون والماء معاً وتطرد الماء والأوساخ والزيوت. هذا الفرق هو فرق هام وأساسي بين خواص حافظات التوتر السطحي البيروفلورية والبوليمرات المفلورة.^(١٧)

٣٢- وسلفونات البيروفلوروكتان هي كملح أكثر حياً للماء وأكثر ذوباناً فيه. أما الحامض ومركبات السلفوناميد غير المنفصلة فهي أقل حياً للماء لكنها أكثر تطايراً مقارنةً بالأملاح، ولذلك يمكن نقلها لمسافات طويلة عبر الجو. ويمكن الحصول على تفاصيل أكثر في موجز مخاطر سلفونات البيروفلوروكتان.^(١٨)

جيم - إنتاج واستهلاك المواد ذات الصلة بسلفونات البيروفلوروكتان

٣٣- تخلصت شركة تري إم (3M) تدريجياً بصورة طوعية من إنتاج سلفونات البيروفلوروكتان في عام ٢٠٠٢ وتحولت إلى إنتاج مواد كيميائية متعددة الفلور أقصر سلسلة (PFCs). ويمكن الحصول على بيانات شحيحة عن إنتاج سلفونات البيروفلوروكتان من المعلومات الوطنية في وثائق اللجنة. فعلى سبيل المثال، شُرع في عام ٢٠٠٣ في إنتاج سلفونات البيروفلوروكتان وفلوريد السلفونيل البيروفلوروكتاني في الصين بعد وقف الإنتاج بصورة طوعية في الولايات المتحدة. وفي عام ٢٠٠٦ تجاوز الإنتاج السنوي من فلوريد السلفونيل البيروفلوروكتاني في الصين ٢٠٠ طن صُدِّر منها زهاء ١٠٠ طن إلى بلدان أخرى من بينها البرازيل والدول الأعضاء في الاتحاد الأوروبي. وفي عام ٢٠٠٣ أنتجت ألمانيا أقل من ٦٠ طناً وأنتجت إيطاليا أقل من ٢٢ طناً من سلفونات البيروفلوروكتان. وقدرت الولايات المتحدة في عام ٢٠٠٦ الاستخدام الكلي في هذا البلد بأقل من ٨ أطنان في العام بينما أبلغت أيرلندا عن استيراد واستخدام ١٠ أطنان من سلفونات البيروفلوروكتان خلال عام ٢٠٠٦. وقدمت سويسرا عدة تقديرات لاستخدام حديث نسبياً (آذار/مارس ٢٠٠٧) لسلفونات البيروفلوروكتان تراوح بين ٢٣٠ كغم إلى ٥ أطنان في العام.

(١٧) معلومات قدمها مجلس المواد الفلورية في عام ٢٠١١.

(١٨) UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.5.

٣٤ - ووفقاً لتقديرات حديثة فإن الإنتاج العالمي من فلوريد السلفونيل البيرفلوروكتان، وهو المادة الكيميائية الأساسية في إنتاج مشتقات سلفونات البيرفلوروكتان، بلغ ٩٦ ٠٠٠ طن بين عامي ١٩٧٠ و٢٠٠٢.^(١٩)

ثالثاً - بدائل استخدامات سلفونات البيرفلوروكتان

٣٥ - طلب العديد من البلدان في الاجتماع الرابع لمؤتمر الأطراف أذونات لأغراض مقبولة أو إعفاءات محددة لشحن التطبيقات، ويعكس هذا في مجموعته نمط الاستخدام التاريخي الكامل لسلفونات البيرفلوروكتان.

٣٦ - وتبقى سلفونات البيرفلوروكتان الداخلة في تركيب الأشياء معضلة لجميع البلدان التي تستورد منتجات محتوية على هذه المادة حتى لو كانت سلفونات البيرفلوروكتان لا تصنع داخل البلد ولا تستورد، وربما تستمر هذه المعضلة.

٣٧ - ويعرض هذا الفصل مجموعة من البدائل المتوفرة حالياً ويبين مختلف استخدامات سلفونات البيرفلوروكتان التي اقترحت لها مواد كيميائية بديلة أو قدمت أو أدخلت في السوق في بعض البلدان.

٣٨ - إن هذه البدائل ليست بالضرورة ملائمة تقنياً للاستخدام بنفس مستوى سلفونات البيرفلوروكتان كما أنها ليست بالضرورة خالية من المخاطر المحتملة. وتتوفر أحياناً، لكن ليس دائماً، معلومات تكفي لتحديد ما إذا كانت هذه البدائل آمنة بما فيه الكفاية. ولا بد للبدائل، لكي تستغل تجارياً، أن تكون آمنة من سلفونات البيرفلوروكتان.

٣٩ - والبديل الآمن هو المادة التي تؤدي، مقارنةً بسلفونات البيرفلوروكتان، إلى خفض احتمالات الإضرار بصحة الإنسان أو البيئة أو التي يتبين أنها ليست ملوثة عضوياً ثابتاً في حد ذاتها.

٤٠ - وربما يصبح استخدام ما أو منتج بعينه قديم الطراز وغير ضروري أو ربما يكون ممكناً تغيير عملية ما بحيث لا تتطلب استخدام سلفونات البيرفلوروكتان.

٤١ - وقد اتفق المنتجون الرئيسيون للمواد الكيميائية المفلورة على التخلص تدريجياً من البيرفلوروتيلومرات المحتوية على ثماني ذرات كربون - وهي مجموعة بدائل محتملة لتحل محل سلفونات البيرفلوروكتان - قبل عام ٢٠١٥. بيد أن هذا قد لا يمنع الشركات الأخرى من الشروع أو الاستمرار في تسويق هذه المواد الكيميائية بوصفها بدائل لسلفونات البيرفلوروكتان.^(٢٠)

ألف - تشريب المنسوجات وحماية الأسطح

٤٢ - تستعمل المواد الكيميائية المتعددة الفلور (PFCs) على نطاق واسع في صناعة النسيج كما يستخدمها المستهلكون لمعالجة الأقمشة المخصصة لكل أنواع الطقس والمظلات والحقائب والأشربة

(١٩) Paul, A.G., Jones, K.C., Sweetman, A.J. 2009. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. Environmental Science and Technology 43: 386-392.

(٢٠) www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html. and www.epa.gov/oppt/existing chemicals/pubs/actionsplans/pfcs.html

والخيام والشمسيات الملونة والعادية وفي مواد التنجيد والجلد والأحذية والبُسط والحصائر والسجاد وما شابهها، لطرد الماء والزيوت والأوساخ (البقع).

٤٣- ومشتقات سلفونات بيرفلوروكتان الرئيسية (تشكل عادةً ٢-٣٪ من وزن الألياف في المنسوجات و ١٥٪ من وزن السجاد) التي استخدمت في السابق في تطبيقات معالجة أسطح المنسوجات والسجاد، هي أكريلات وميثاكريلات وأديبات وبوليمرات يوريثان ن - إيثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثانول (EtFOSE).

٤٤- ومن أمثلة المواد الطاردة للزيوت والأوساخ المشهورة ذات العلامات التجارية:

(أ) Scotchgard™ (من إنتاج شركة "نري إم")؛^(٢١)

(ب) Zonyl® and Foraperle® (من إنتاج شركة "دوبونت")^(٢٢).

٤٥- وقبل عام ٢٠٠٠ كانت هذه الاستخدامات هي أهم استخدامات مشتقات سلفونات بيرفلوروكتان. ونظراً لحظر سلفونات بيرفلوروكتان في الكثير من البلدان فقد استبدلت بصورة رئيسية بمركبات مشابهة أقصر سلسلة وفلوروتيلومرات وكذلك بمواد كيميائية غير مفلورة لم يُصرح بأسمائها.

٤٦- وقد أظهرت تحليلات المواد بيرفلورية في المنسوجات التي أجراها المعهد النرويجي للبحوث الجوية لصالح هيئة مكافحة التلوث النرويجية وجود تركيزات منخفضة للغاية من سلفونات بيرفلوروكتان أو عدم وجود هذه السلفونات. وأشارت التحليلات إلى أن الأحماض بيرفلورية وكحولات التيلومر تستخدم الآن كبدايل لسلفونات بيرفلوروكتان في عوامل التشريب.^(٢٣)

٤٧- والمواد البديلة الخافضة للتوتر السطحي المستخدمة في تشريب ألياف المنسوجات والجلود والسجاد والبُسط ومواد التنجيد وما شابهها من أشياء هي:

(أ) المركبات الأخرى المتعددة الفلور ذات سلاسل الألكيل الأقصر مثل:

'١' المواد القائمة على سلفونات بيرفلوروكتان؛

'٢' المواد القائمة على الفلوروتيلومرات، بما فيها البوليمرات؛

(ب) المنتجات القائمة على السيليكون؛

(ج) خلائط السيليكون وكلوريد بيريدين الاستيراميدوميثيل، مضافاً إليهما في بعض الأحيان الكرميد (اليوريا) وراتينجات الميلاين؛

(د) سيليكونات الفلوروتيلومر مثل ١هـ، ١هـ، ٢هـ، ٢هـ - بيرفلوروكتيل ثالث إيثوكسي

السيلان (1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl triethoxy silane، منتج من شركة نانوكوفر NanoCover™)

(٢١) http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Scotchgard/Home/

(٢٢) www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/products/zonyl_pgs/zonyl.html

(٢٣) Information from Norwegian Pollution Control Authority (former Statens Forurensningstilsyn), 2009

الذي يستخدم في منتج لرش أرضية الحمامات. وقد حظرت هذه المادة ومواد أخرى مشابهة في الدانمرك في نيسان/أبريل ٢٠١٠ نظراً لتأثيراتها السامة على الرئة في الفئران.^(٢٤)

٤٨ - ووفقاً للمعلومات التي قدمتها الأرجنتين في عام ٢٠١١ فإن صناعة الجلود كانت تستخدم حامض السلفونيك البيروفلوروكثاني كمادة طاردة للماء والزيوت. وقد استُبدلت هذه المادة حالياً بسلفونات البيروفلوربيوتان.

٤٩ - وقد اقترح أيضاً منتج 'Scotchgard™ Protector' الذي تنتجه شركة 'ثري إم' (وهو مادة رش متعددة الاستعمالات) يحتوي على ١-٥٪ من يوريثان سلفونيل البيروفلوروكثان (هوية هذه المادة الكيميائية هي سر تجاري) كمادة تشريب بديلة طاردة للبقع في المنسوجات والجلود والسجاد.

٥٠ - وقدمت شركة دوپونت 'DuPont' اسماً تجارياً جديداً هو كابستون 'Capstone™' لمجموعة من المنتجات البديلة لشبتي التطبيقات، وهي منتجات قائمة على فلوروتيلومرات قصيرة السلسلة تشتمل بصورة رئيسية على مواد كيميائية بها ست ذرات كربون.

٥١ - وتسوق شركة بلوستار سيليكونز 'Bluestar Silicones' بعض بدائل سلفونات البيروفلوروكثان القائمة على السيليكون في تطبيقات المنسوجات بالاسم التجاري أدفانتكس 'Advantex™'. وتوفر هذه التكنولوجيا الطرد المستمر للماء مع الجفاف السريع ومقاومة الماء وجودة التهوية.^(٢٥)

٥٢ - وقدمت مجموعة رودلف 'Rudolph Group' بالاشتراك مع شركة سمباتكس 'Sympatex' مادة البيونك فنش إيكو 'BIONIC-FINISH®ECO' الخالية من الفلوروكربونات والطاردة للماء لمعالجة المنسوجات. وتتكون هذه المادة من مصفوفة هيدروكربونية تشكل بوليمرات أو دندرايمرات (بوليمرات شجرية) نجمية الشكل شديدة التفرع.^(٢٦) والهوية المحددة لهذه المادة الكيميائية هي سر تجاري.

باء - تشريب مواد التغليف والتعبئة (الورق والكرتون)

٥٣ - تستخدم المواد الكيميائية المفلورة في صناعة الورق لإنتاج ورق مقاوم للماء ومقاوم للدهون. ولحماية الورق يتعين استخدام تركيز نسبته ١٠،٥-١٠،٠٪ من المواد الكيميائية المفلورة استناداً إلى الوزن الجاف للألياف. وفيما يلي سرد للجهات الرئيسية المنتجة للمواد الكيميائية المفلورة في صناعة الورق مع أسمائها التجارية:

(أ)	شركة ثري إم (3M)	سكوتشبان (Scotchban®)
(ب)	شركة باير (Bayer)	بايسايز إس (Baysize S®)
(ج)	شركة سيبا (Ciba (BASF))	لودين (Lodyne®) ^(٢٧)
(د)	شركة كليرينت (Clariant)	كارتافلور (Cartafluor®) ^(٢٨)

(٢٤) www.mst.dk/Nyheder/Pressemeddelelser/Nanospray.htm

(٢٥) www.advantex-textiles.com/

(٢٦) www.rudolf.de/innovations/hydrophobic-future/bionic-finish/self-organisation.htm

(٢٧) www.ciba.com/pf/default.asp?search=1&DApname=lodyne

(هـ) شركة دوبونت (DuPont) زونيل (Zonyl®)

٥٤ - وقد استخدمت مشتقات سلفونات بيرفلوروكتان في التطبيقات التي تنطوي على ملامسة مع الطعام كالصحون وحاويات الطعام وأكياس الفشار وصناديق وورق تغليف البيتزا، وكذلك في التطبيقات التي لا تنطوي على ملامسة مع الطعام كالكرتون المطوي والحاويات والأشكال الخالية من الكربون وورق تغطية الأسطح. وتتم حماية الورق بمشتقات سلفونات بيرفلوروكتان باستخدام واحد من المركبات التالية:

(أ) الإسترات الأحادية أو الثنائية أو الثلاثية الفوسفات لمركب ن - إيثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثانول (EtFOSE)؛

(ب) بوليمرات أكريلات ن - ميثيل بيرفلوروكتان سلفوناميد الإيثانول.

٥٥ - وقبل عام ٢٠٠٠ بلغت نسبة سلفونات بيرفلوروكتان المستخدمة في الأغلفة الورقية زهاء ٣٢ في المائة من إجمالي استخدام هذه المادة في الاتحاد الأوروبي. وقد منع استخدام هذه المادة لهذا الغرض واستبدلت بصورة أساسية بالمواد الكيميائية المفلورة الأخرى.

٥٦ - والمواد البديلة الخافضة للتوتر السطحي المعروفة المستخدمة في تشريب الورق والكرتون المستخدم في التغليف والتعبئة هي المواد القصيرة السلسلة القائمة على التيلومر وفوسفات الألكيل المتعدد الفلور والمركبات من نوع الفسفونات و(ثاني ميثيل السيلوكسان) المتبلر.

٥٧ - وقد وجد الورق المقاوم للدهون قبل إدخال تكنولوجيا سلفونات بيرفلوروكتان إلى السوق، كما أن هناك تكنولوجيات أخرى يمكن أن تقوم بذات العمل. وفي دراسة استقصائية أجرتها هيئة سلامة الأغذية النرويجية عام ٢٠٠٦ خلص إلى أنه لم تستخدم مواد مفلورة في تغليف الأطعمة السريعة في النرويج. وتستخدم شركة "نوردريك للورق" النرويجية المنتجة للورق عمليات ميكانيكية لإنتاج ورق عالي الكثافة يمنع تسرب الدهون عبره، دون استخدام أي مادة كيميائية مقاومة للتحلل.^(٢٩)

جيم - عوامل التنظيف والشموع ومواد تلميع السيارات والأرضيات

٥٨ - تاريخياً استخدمت مشتقات سلفونات بيرفلوروكتان كمواد خافضة للتوتر السطحي ولتحسين عملية التبلل والتشطيف في العديد من منتجات التنظيف الصناعية والمترلية كشموع السيارات والمنظفات القلوية ومنظفات أطقم الأسنان والشامبوهات ومواد تلميع الأرضيات وسوائل غسل الصحون ومنتجات غسل السيارات. كذلك استخدمت هذه المشتقات في منظفات السجاد الموضعية.

٥٩ - ومشتق سلفونات بيرفلوروكتان الذي استخدم في عوامل التنظيف ومواد تلميع الأرضيات والسيارات هو مركب ن - إيثيل - ن - [(سابع عشر فلوريد أوكثيل) سلفونيل] غليسينات البوتاسيوم 'potassium N-ethyl-N-[(heptadecafluorooctyl)sulfonyl] glycinate' (رقمه في سجل دائرة

(٢٨) www.paper.clariant.com/businesses/paper/internet.nsf/vwWebPagesByID/65137D7B8419

.F6EDC12571E0003D5C16

(٢٩) .Information from Norwegian Pollution Control Authority (former Statens Forurensningstilsyn), 2009

المستخلصات الكيميائية (٢٩٩١-٥١-٧). ويتراوح تركيز هذا المشتق في المنتج النهائي في العادة بين ٠,٠٠٥٪ و ٠,٠١٪ لكن تركيزه قد يبلغ عشرة أضعاف هذا التركيز.

٦٠- المواد الكيميائية البديلة المحتملة التي جرى تحديدها للاستخدام في عوامل التنظيف والشموع ومواد تلميع الأرضيات هي:

(أ) المواد الخافضة للتوتر السطحي والبوليمرات القائمة على التيلومر؛

(ب) مختلف المركبات الكيميائية البيرفلورية الرباعية الكربون: مادة نوفيك 'Novac™' (من شركة ثري إم)، للتنظيف التجاري والصناعي، وتحتوي على إيثر تاسع فلوريد بيوتيل الميثيل (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ١٦٣٧٠٢-٠٧-٦) وإيثر تاسع فلوريد آزوبوتيل الميثيل (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ١٦٣٧٠٢-٠٨-٧)؛

(ج) البولي إيثرات المفلورة: مواد بوليفوكس 'PolyFox™' (من مؤسسة أومنوا للحلول 'OMNOVA Solutions Inc.') وهي منتجات من مواد خافضة للتوتر السطحي هي بمثابة بوليمرات ذات وزن جزيئي يزيد عن ١٠٠٠ تقوم على الروابط الإيثرية وعلى استخدام الجزيء (C₂F₅) أو الجزيء (CF₃) كمادة بادئة.

٦١- إن التحول إلى استخدام شموع ألين ذات قابلية أكبر للتحلل البيولوجي أو قابلة للتحلل البيولوجي الكامل ربما يعني تماماً عن الحاجة للمركبات المتعددة الفلور المقاومة للتحلل. وفي هذه المنتجات يتم استبدال المواد الخافضة للتوتر السطحي المفلورة بمواد غير أيونية أو مواد أيونية خافضة للتوتر السطحي لها خواص تبلل جيدة.

دال - الطلاء السطحي والدهانات والورنيش

٦٢- مشتقات سلفونات البيرفلوروكتان استخدامات عديدة في الطلاء والدهان وأنواع الورنيش لخفض التوتر السطحي. فقد استخدمت هذه المشتقات، على سبيل المثال، لتبليد المواد التحتية والتسوية وكعوامل تشتيت ولتحسين اللصق وخصائص إعاقة تكون الكهراء الساكنة. ويمكن استخدام هذه المشتقات كمواد مضافة في الأصباغ والأحبار، وكمواد مساعدة في سحق الأصباغ وكعوامل لمعالجة مشاكل طفو الأصباغ. وتقل التركيزات المستخدمة عن ٠,٠١٪ (وزن/وزن).

٦٣- والبدايل المحتملة التي جرى تحديدها للاستخدام في الدهانات وأنواع الورنيش هي مواد خافضة للتوتر السطحي قائمة على المواد التالية:

(أ) المواد الخافضة للتوتر السطحي القائمة على الفلوروتيلومرات (مثل منتجات كابستون 'Capstone™')؛

(ب) المركبات الرباعية الكربون القائمة على سلفونات البيرفلوروبيوتان، خصوصاً في مجال طلاء الأجهزة الإلكترونية؛

(ج) البولي إيثرات المفلورة (البولي فوكس 'PolyFox™')؛

(د) السلفوسكسينات، مثل ملح الصوديوم المنتج من ثاني - (٢) إيثيل هكسيل السلفوسكسينات المذاب في الإيثانول والماء والذي يستخدم كبديل في الطلاءات الأولية للأخشاب وأحبار الطباعة؛

(هـ) بوليمرات السيليكون، مثل السيلوكسان الثنائي الميثيل المتبلر المحتوي على البولي إيثر المعدل والمزوج مع ثاني - (٢) إيثيل هكسيل السلفوسكسينات في الإيثانول والماء (WorléeAdd®)؛

(و) النفتالينات المضاف إليها البروبيل والمركبات الثنائية الفينيل المضاف إليها البروبيل التي يمكن استخدامها كعوامل طاردة للماء في تطبيقات من قبيل نظم الحماية من الصدأ والدهانات البحرية والراتنجات وأحبار الطباعة والطلاءات في التطبيقات الكهربائية؛

(ز) كبريتات إيثر بولي غليكول الكحول الدهنية المخلوطة أحياناً مع السلفوسكسينات.

٦٤- وتشير المعلومات المستقاة من الموردين في صناعة الدهانات والورنيش إلى أن المواد الخافضة للتوتر السطحي المفلورة هي عموماً أغلى ثمناً مقارنةً بالمواد البديلة الأخرى الخافضة للتوتر السطحي.^(٣٠) ولذلك فإنها تستخدم في الدهان والورنيش فقط في الحالات التي يكون من الضروري الحصول فيها على توتر سطحي منخفض للغاية لا يمكن أن توفره البدائل الأخرى (غير المفلورة) (مثلاً في المنتجات التي تتطلب سطحاً فائق النعومة).

هاء - إنتاج النفط والتعدين

٦٥- قد تستخدم مشتقات سلفونات بيرفلوروكتان كمواد خافضة للتوتر السطحي في صناعة النفط والتعدين لتحسين استعادة الزيت والغاز في الآبار وكمشطات لتبخير البترين وكمذيبات لوقود المحركات النفاثة والهيدروكربونات، وكذلك لتحسين كميات المعادن المستعادة من الركاز في مناجم النحاس والذهب. ووفقاً للمعلومات التي قدمتها الصين في الاجتماع الرابع لمؤتمر الأطراف فإن سلفونات بيرفلوروكتان كانت لا تزال تستخدم في ذلك الوقت كمادة خافضة للتوتر السطحي في حقول النفط القديمة بالصين من أجل استعادة النفط المحتجز في المسامات الصغيرة بين الجسيمات الصخرية. وقد شكك العديد من ممثلي البلدان الأخرى في هذا الاجتماع في هذا الاستخدام لسلفونات بيرفلوروكتان قائلين إن إنتاج الزيت والتعدين قد تم في بلدانهم دون استخدام سلفونات بيرفلوروكتان، ما يشير إلى أنه كانت هناك عمليات بديلة لم تكن تتطلب استخدام سلفونات بيرفلوروكتان.

٦٦- ووفقاً للمعلومات المستقاة من الدراسة الاستقصائية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي لعام ٢٠٠٦^(٣١) فقد استخدمت سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الرباعية الإيثيل وسلفونات

(٣٠) Poulsen, P.B., Jensen. A.A., Wallström, E. 2005. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. Environmental Project no. 1013. Danish Environmental Protection Agency .www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-668-5/pdf/87-7614-669-3.pdf

(٣١) Organization for Economic Cooperation and Development. 2006. Results of the 2006 OECD Survey on Production and Use of PFOS, PFAS, PFOA, PFCA, Their Related Substances and Products/Mixtures Containing These Substances. ENV/JM/MONO(2006)36. Available at .www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO(2006)36&doclanguage=en.

بيرفلوروكتان البوتاسيوم في صناعة التعدين في البلدان الأعضاء كعوامل إخماد بحجم كلي سنوي يصل إلى ٥٠ طناً.

٦٧- إن المعلومات الحالية عن البدائل في صناعتي النفط والتعدين هي معلومات شحيحة. ووفقاً لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي فإن شركة "ثري إم" أدخلت سلفونات بيرفلورويوتان البوتاسيوم (PFBS) كبديل بينما سوقت شركة دوپونت المادتين المفلورتين الخافضتين للتوتر السطحي القائمتين على التيلومر، زونيل (Zonyl®) وكابستون (Capstone™) لتطبيقات في صناعة النفط.^(٣٢) والمركبات الأخرى البيرفلورية التي منحت براءة اختراع (براءة اختراع في الولايات المتحدة ٢٠٠٣٠١٥٣٧٨٠) لاستخدامات في مجال استعادة النفط هي الأمينات والأحماض والأمحاض الأمينية وأحماض الإثيرات الكبريتية التي حدث فيها استبدال بزمرة البيرفلوروالكيل.^(٣٣)

واو - صناعة التصوير

٦٨- استخدمت في صناعة التصوير المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان (سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الرباعي الإيثيل ويوديد أمونيوم رابعي بروبييل سلفوناميد البيرفلوروكيتيل) لتصنيع الأفلام والورق والصفائح. وتعمل هذه المركبات ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان كمواد طاردة للأوساخ وعوامل تتحكم في الاحتكاك كما أنها تخفض التوتر السطحي والكهرباء الساكنة. أما مواد التصوير الشديدة الحساسية للضوء (مثل أفلام التصوير ذات السرعات العالية) فتستفيد على وجه الخصوص من خواص المواد القائمة على سلفونات البيرفلوروكتان. ويتراوح تركيز المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان في الطلاءات على الأفلام والورق والصفائح بين ٠,١ - ٠,٨ ميكروغم/سم^٢.

٦٩- ونظراً لأن انتشار الكاميرات الرقمية قد خفض استخدام الأفلام فإن من غير المتوقع أن يزداد استخدام سلفونات البيرفلوروكتان في هذا المجال. وقد انخفض الاستهلاك العالمي لسلفونات البيرفلوروكتان في إنتاج الأفلام الملونة من ٢٣ طناً في عام ٢٠٠٠ إلى ٨ أطنان في عام ٢٠٠٤. ويبلغ الاستخدام السنوي الحالي في صناعة التصوير بالاتحاد الأوروبي طناً واحداً. ووفقاً لهذه الصناعة فإن التكاليف السنوية التقديرية لهذا الانخفاض البالغة نسبته ٨٣٪ تتراوح بين ٢٠ مليون يورو و ٤٠ مليون يورو.

٧٠- ووفقاً للدراسة الاستقصائية التي أجرتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي عام ٢٠٠٦^(٣٤) فإن زهاء ٢٠ طناً من سلفونات بيرفلوروكتان الليثيوم وحامض السلفونيك البيرفلوروكتاني قد استخدمت سنوياً، وقت إجراء الدراسة، في صناعة التصوير كعوامل مضادة للانعكاس.

٧١- ولا تزال سلفونات البيرفلوروكتان تستخدم (ربما بكميات بسيطة) في أفلام التصوير بالأشعة السينية للأغراض الطبية والصناعية (تقنية الكشف بالاختبار غير المسبب للتلف). كذلك استخدمت هذه السلفونات في الأفلام المستخدمة في الصناعات الأخرى مثل صناعة الأفلام السينمائية حيث يُزعم أن

(٣٢) www2.dupont.com/Capstone/en_US/uses_apps/Fluorosurfactants/oil_field_services.html

(٣٣) معلومات مستقاة من وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة، ٢٠٠٩.

(٣٤) [www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO\(2006\)36&doclanguage=en](http://www.oecd.org/officialdocuments/displaydocumentpdf/?cote=ENV/JM/MONO(2006)36&doclanguage=en)

البدائل لا تتمتع بمستوى مماثل من الجودة العالية. وقد استُثني استخدام سلفونات بيرفلوروكتان في طلاءات التصوير الصناعي من الحظر المفروض على هذه المادة في الاتحاد الأوروبي وكندا.

٧٢- كذلك استخدمت المركبات ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان في مواد معالجة أفلام التصوير. ووفقاً للأمر التوجيهي 2006/122/EC الصادر عن الاتحاد الأوروبي فإن هذا التطبيق محظور حالياً. وقد أبلغت صناعة التصوير في اليابان عن أن سلفونات بيرفلوروكتان لم تعد تستخدم في تجهيز الصور في أوروبا أو اليابان أو أمريكا الشمالية أو في أي مكان آخر. ونظراً لأن حلول تجهيز الصور التي تستخدم فيها سلفونات بيرفلوروكتان هي منتجات شديدة التعقيد فإن هناك عدد محدود من الجهات المصنعة التي تنتجها وتوردها، وهي جهات توقفت عن استخدام هذه المادة في منتجات تجهيز الصور التي تصنعها.

٧٣- والبدايل المحتملة التي جرى تحديدها لصناعة التصوير هي:

(أ) التقنيات الرقمية؛

(ب) المنتجات القائمة على التيلومر المحتوية على سلاسل بيرفلوروالكيل ذات أطوال متعددة؛

(ج) المركبات البيرفلورية الثلاثية الكربون والرابعة الكربون؛

(د) المركبات الهيدروكربونية الخافضة للتوتر السطحي؛

(هـ) منتجات السيليكون.

٧٤- ومن بين الخواص التي يتعين توفرها في البدائل من أجل مضاهاة جودة مركبات سلفونات بيرفلوروكتان، القدرة على توفير توتر سطحي ديناميكي وخاصة تثبيط تكون الكهرباء الساكنة والدوبانية وخمول الصور وثباتها عند التعرض للحرارة والمواد الكيميائية.

زاي - الأجزاء الكهربائية والإلكترونية

٧٥- تحتاج المعدات الكهربائية والإلكترونية في الغالب إلى مئات الأجزاء وآلاف العمليات. وتستخدم المواد الكيميائية القائمة على سلفونات بيرفلوروكتان في تصنيع آلات التصوير الرقمية والهواتف الخلوية والطابعات والمساحات الضوئية ونظم الاتصالات عبر الأقمار الصناعية وأنظمة الرادار وما شابهها. وتستخدم المركبات ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان كمواد كيميائية في المعالجة لذلك تخلو المنتجات النهائية في الغالب من سلفونات بيرفلوروكتان. ولا تتوفر معلومات عن الآثار على البيئة أو صحة الإنسان أو عن مستوى سلفونات بيرفلوروكتان في النفايات الإلكترونية.

٧٦- وتحتوي السيور الناقلة الوسيطة في آلات التصوير والطابعات الملونة على ما يصل إلى ١٠٠ جزء من المليون من سلفونات بيرفلوروكتان بينما تحتوي مادة مضافة مستخدمة في إنتاج اسطوانات بيرفلوروالوكسي (PFA) على 10×8^{-4} جزء من المليون من سلفونات بيرفلوروكتان. وقد أبلغت المجموعات الصناعية عن عدم توفر بدائل لهذه التطبيقات.

حاء - صناعة أشباه الموصلات

٧٧- تخفض سلفونات بيرفلوروكتان التوتر السطحي وانعكاس محاليل النقش، وهي خواص مهمة لدقة الليثوغرافيا الضوئية في صناعة أشباه الموصلات (المواد الحساسة للضوء والأقنعة الضوئية).^(٣٥) وهناك حاجة لكميات ضئيلة من المركبات القائمة على سلفونات بيرفلوروكتان أثناء تطبيقات الليثوغرافيا الضوئية المهمة التالية عند تصنيع رقائق أشباه الموصلات:^(٣٦)

(أ) النماذج الفائقة الدقة/المواد الحساسة للضوء بوصفها مولدات لأحماس التصوير ومواد خافضة للتوتر السطحي؛

(ب) طلاءات غير انعكاسية بوصفها خافضات للتوتر السطحي فريدة الأداء.

٧٨- ولا يعرف بوضوح مشتق سلفونات بيرفلوروكتان المحدد المستخدم.

٧٩- إن هذه التطبيقات ضرورية للحصول على الدقة المطلوبة لتصنيع رقائق أشباه موصلات مصغرة عالية الأداء. وقد بلغت الكمية السنوية المستخدمة من سلفونات بيرفلوروكتان في صناعة أشباه الموصلات قبل عام ٢٠٠٠ في الاتحاد الأوروبي ٤٧٠ كغم تطلق انبعاثات قدرها ٥٤ كغم.

٨٠- ووفقاً لهذه الصناعة فإنه لا تتوفر بدائل تسمح بالاستبدال الشامل لسلفونات بيرفلوروكتان في هذه التطبيقات الضرورية التي جرى استثنائها من القيود على استخدام سلفونات بيرفلوروكتان. وقد تعهد المجلس العالمي لأشباه الموصلات، وهو هيئة صناعية، بإنهاء استخدامات سلفونات بيرفلوروكتان الأخرى في البلدان الأعضاء في لجنة الأمم المتحدة الاقتصادية لأوروبا بنهاية أيار/مايو ٢٠٠٧ وفي جميع أنحاء العالم في أيار/مايو ٢٠٠٩، بيد أن صناعة أشباه الموصلات أقنعت المجلس بالعدول عن هذا الموقف.

٨١- وقد ظلت صناعة أشباه الموصلات اليابانية تستخدم أقل من ٥ كغم من سلفونات بيرفلوروكتان سنوياً لتنميش أشباه الموصلات المركبة ذات الترددات العالية والمصافي الخزفية الكهروإجهادية. ولا تتوفر حالياً وسائل بديلة تحقق جودة ماثلة، لذلك فإن هناك حاجة لإجراء المزيد من البحوث والتطوير للوصول إلى تلك الجودة. ووفقاً لإفادة قدمتها اليابان فإن من المتوقع توفير وسائل بديلة في عام ٢٠١٤.^(٣٧)

٨٢- ووفقاً للمعلومات التي قدمها الوفد الصيني إلى الاجتماع الرابع لمؤتمر الأطراف فإن صناعة أشباه الموصلات في الصين تستخدم من ٣٠-٤٠ كغم من سلفونات بيرفلوروكتان سنوياً في المواد الحساسة للضوء كطلاء غير انعكاسي وكعامل لإعادة اللصق وكعامل تجهيز. وقد بلغت مبيعات هذه الصناعة ١٠٠ بليون يوان في عام ٢٠٠٧.

٨٣- وتستخدم تكنولوجيات الليثوغرافيا الضوئية الجديدة كمية أقل من المادة الحساسة للضوء لكل قرص رقيق من شبه موصل مقارنةً بالتكنولوجيات القديمة، كما أن التركيبات الجديدة من المواد الحساسة للضوء تحتوي على تركيزات أقل بكثير من سلفونات بيرفلوروكتان. وعليه فإن الاستخدام الكلي لهذا

(٣٥) الأقنعة الضوئية هي قطع من الكوارتز الشفاف المصهور تُطبع باستخدام نموذج يتم تحديده بفلز الكروم، وهي تمثل النماذج التي تستخدم لنقش نموذج الدائرة داخل المادة الحساسة للضوء.

(٣٦) المعلومات مقدمة من الرابطة الأوروبية لصناعة أشباه الموصلات.

(٣٧) UNEP/POPS/POPRC.4/INF/17

السلفونات في تناقص ما يخفض من الكميات الكلية المتسربة. وفي عام ٢٠٠٢ بلغ إجمالي الكميات المتسربة من النفايات السائلة لهذه الاستخدامات المهمة في عموم أوروبا ما يقدر بـ ٤٣ كغم من سلفونات بيرفلوروكتان.

٨٤- وتقدر تكلفة تطوير نظام جديد للمواد الحساسة للضوء بـ ٧٠٠ مليون دولار من دولارات الولايات المتحدة (أي بنسبة ٠,٣٪ من المبيعات السنوية) لصناعة بلغت مبيعاتها العالمية ٢٤٨ بليون دولار من دولارات الولايات المتحدة الأمريكية في عام ٢٠٠٦.

٨٥- وتستخدم سلفونات بيرفلوروكتان أيضاً في إنتاج مواد المعالجة ومزيلات الحواف الخرزية الشكل. وتوجد بالفعل بدائل لهذه الاستخدامات غير المهمة وقد تعهدت صناعة أشباه الموصلات بالتخلص تدريجياً من استخدام سلفونات بيرفلوروكتان. ويتطلب الاستبدال فترات زمنية متفاوتة، ووفقاً لهذه الصناعة فإن الاستبدال السلس يحتاج في الغالب إلى أكثر من ١٠ سنوات، كما أن الاستبدال بدون موافقة العملاء سيؤدي على الأرجح إلى وقف خطوط إنتاجهم. ويتوقع العملاء أن يكون أداء البدائل ممثلاً لأداء المواد المحتوية على سلفونات بيرفلوروكتان.

٨٦- وقد يكون هناك تطبيق متخصص إضافي واحد لا يتوفر له في الوقت الحالي، وفقاً لمصادر هذه الصناعة، بديل لسلفونات بيرفلوروكتان، وهو: استخدام السلفونات في سوائل التنميش في عملية تجهيز مخطط القناع الضوئي. فالمواد الخافضة للتوتر السطحي غير المفلورة لا تتمتع بثبات كافي في عملية تنميش القناع الضوئي باستخدام الأحماض القوية، كما أن المواد الفلورية الأقصر سلسلة الخافضة للتوتر السطحي لا تتمتع بقدر كافي من التوترات السطحية المنخفضة. ورغم أنه يمكن في بعض الحالات تطبيق عملية التنميش الجاف بدون استخدام المواد الخافضة للتوتر السطحي فإن هذه العملية لا تناسب لوحات العرض البلوري السائلي (LCD) التي تزيد أبعادها عن ١١ × ١١ م.

طاء - سائل الطيران الهيدروليكية

٨٧- استخدمت الزيوت الهيدروليكية التي تحتوي على سلفونات بيرفلوروكتان البوتاسيوم بنسبة قدرها زهاء ٠,١٪ في الطائرات المدنية والعسكرية منذ سبعينات القرن الماضي (براءة اختراع في الولايات المتحدة ٣٦٧٩٥٨٧ منذ عام ١٩٧٢) وذلك بغرض منع التبخر والحرائق والتآكل. ويبلغ إجمالي حجم السوق العالمي للمركبات المفلورة في سائل الطيران الهيدروليكية زهاء ٢ طن في السنة. وبلغ الاستهلاك السنوي من سلفونات بيرفلوروكتان في الاتحاد الأوروبي فيما يخص هذا الاستخدام زهاء ٧٣٠ كغم/السنة.

٨٨- وهناك عدم يقين بشأن المواد البديلة في هذا المجال. وتوجد سائل طيران هيدروليكية لا تحتوي على مواد كيميائية مفلورة لكنها تقوم، مثلاً، على إسترات الفوسفات،^(٣٨) كما يمكن أيضاً استخدام مواد كيميائية مفلورة غير سلفونات بيرفلوروكتان. ويقال إن البحث عن البدائل قد استمر لمدة ثلاثين عاماً (حيث بدأ قبل اعتبار سلفونات بيرفلوروكتان مادةً تنطوي على مشاكل). ورغم أن هناك زهاء

(٣٨) www.freepatentsonline.com/6319423.html and www.freepatentsonline.com/WO2006138081.html

٢٥٠٠ مركب مختلف قيل إنها اختبرت فإن كل الفلوروتيلومرات والمواد الكيميائية غير المفلورة التي جرى اختبارها لم تستوف متطلبات الأداء أو معايير السلامة العالية لهذه الصناعة.^(٣٩)

٨٩- وربما تكون البيانات الصناعية المشار إليها في الفقرة السابقة قديمة. إن ملح البوتاسيوم المنتج من سلفونات سيكلوهكسيل البيرفلوروايثيل (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٦٧٥٨٤-٤٢-٣) ليس له صلة بسلفونات البيرفلوروكتان وقد استخدم في الزيوت الهيدروليكية بدلاً من سلفونات البيرفلوروكتان. بيد أن شركة "ثري إم" التي كانت تنتج هذه المادة الكيميائية في السابق قد توقفت عن إنتاجها.

ياء - مبيدات الآفات

٩٠- المركب ن-إيثيل بيرفلوروكتان السلفوناميد ('EtFOSA' أو 'السلفراميد')، رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٤١٥١-٥٠-٢) هو مادة خافضة للتوتر السطحي ومبيد آفات يستخدم في المناطق المدارية مثل البرازيل ضد النمل الأبيض والصراصير وسائر الحشرات.

٩١- ووفقاً للمعلومات المستقاة من الدراسة الاستقصائية لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي عام ٢٠٠٦ فإن السلفراميد استخدم في مبيدات الآفات بتركيز يتراوح من ٠,٠١-٠,١٪ بحجم سنوي يصل إلى ١٧ طناً.

٩٢- وقد تستخدم المواد المفلورة الخافضة للتوتر السطحي كخافضات "حاملة" للتوتر السطحي أي (معززة) في مبيدات الآفات. وقد تمت الموافقة في الولايات المتحدة على إدخال مادتين ذواتي صلة بسلفونات البيرفلوروكتان هما ن - إيثيل - ن - [سابع عشر فلوريد اوكتيل] سلفونيل] غلبسينات البوتاسيوم (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٩٩١-٥١-٧) و٣- [سابع عشر فلوريد أوكتيل] سلفونيل] أمينو- [ن، ن، ن - ثالث ميثيل يوديد ١ - البروبانامينيوم (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ١٦٥٢-٦٣-٧).^(٤٠) ولكل واحدة من هاتين المادتين الكيميائيتين استخدامات أخرى، منها مثلاً استخدامهما كعوامل تنظيف. واستخدمت مشتقات سلفونات البيرفلوروكتان في مبيدات الآفات لأنها اعتبرت حاملة نسبياً وغير سامة.

٩٣- ولم تعد سلفونات البيرفلوروكتان تستخدم في صناعة طعوم النمل أو مبيدات الخنافس والنمل في الاتحاد الأوروبي، وألغت وكالة حماية البيئة بالولايات المتحدة تسجيل مادة السلفراميد في أيار/مايو ٢٠٠٨.^(٤١) ووفقاً للمعلومات المقدمة إلى أمانة اتفاقية ستكهولم فقد استخدمت مادة السلفراميد في مكافحة الآفات (مكافحة الصراصير والنمل الأبيض ونمل النار) في الصين بينما استخدمت في البرازيل في أكثر من ٩٥٪ من طعوم مكافحة النمل القاطع للأوراق رغم أنه لم يُبلغ عن كمية سلفونات البيرفلوروكتان المستخدمة.

(٣٩) Risk and Policy Analysts and Building Research Environment. 2004. Perfluorooctane sulphonate: risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. United Kingdom Department for Environment, Food and Rural Affairs and Environment Agency for England and Wales

(٤٠) www.fluoridealert.org/pesticides/pfos.pfoas-page.htm

(٤١) www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2008/May/Day-16/p10919.htm

٩٤ - ووفقاً للوفد البرازيلي فإن استخدام السلفراميد في البرازيل يمنع حدوث تلف يضاهاى فقدان ما يصل إلى ١٤،٥٪ من الأشجار في الهكتار. وتقدر تكاليف هجمات النمل القاطع للأوراق بمبلغ ٦،٧ بليون دولار من دولارات الولايات المتحدة. ومن المنتجات الزراعية الأخرى التي من المحتمل أن تفقد كميات كبيرة منها فول الصويا والذرة الشامية. وستنخفض أيضاً على الأرجح قدرة الهكتار الواحد على توفير الغذاء للماشية إذا قلل النمل كمية العلف الذي ترعى عليه الماشية.

٩٥ - والعناصر الفعالة المسجلة حالياً في البرازيل لإنتاج طعام مكافحة النمل القاطع للأوراق هي السلفراميد والفيرونيل والكلوربرفوس. بيد أن العنصرين الأخيرين يعتبران أشد سمية للإنسان والبيئة من السلفراميد. علاوةً على ذلك فقد تم التشكيك في فعالية هذه المواد، وعليه فإن هناك بدائل جديدة تجري دراستها في البرازيل. ووفقاً لمعلومات المرفق واو التي قدمتها البرازيل فإن مادة السلفراميد لا يمكن حالياً استبدالها بشكل فعال في البرازيل بأي منتجات أخرى مسجلة تتم المتاجرة بها لذات الغرض.^(٤٢) فمادة السلفراميد هي العنصر النشط الوحيد المتمتع بجميع الخواص الضرورية للعمل بصورة فعالة كقطع للنمل، وهو الخيار الفعال الوحيد لمكافحة النمل القاطع للأوراق.^(٤٣)

٩٦ - وهناك فروق كثيرة بين النمل القاطع للأوراق والنمل الوافد (النمل الحضري)، ولا سيما من حيث السلوك الغذائي. وتبين هذه الفروق كيف أن بعض العناصر النشطة فعالة في مكافحة النمل الحضري وليس لمكافحة النمل القاطع للأوراق. وقد جرى اختبار الفينوكسيكارب والبيريريوكسفين والديفلوبتورون والتيفلوبتورون والسيلانيفون والثايديازورون والتيفلورون والبرودرون والميثوبرين في مكافحة النمل القاطع للأوراق لكنها لم تكن فعالة.^(٤٤) ويجب أن يكون مبيد الحشرات الملائم المستخدم في تركيب طعام مكافحة النمل القاطع للأوراق مميّناً عند تركيزات منخفضة وأن يعمل بعد تناوله وأن تكون سميته ذات تأثير متأخر. علاوةً على ذلك، يجب أن يكون مبيد الحشرات عديم الرائحة وغير منفرّ حتى يمكن توزيعه من خلال عملية تبادل الغذاء على معظم العاملات في المستعمرة.^(٤٥) وقد دُرُس منذ عام ١٩٥٨ ما يزيد عن ٧ ٥٠٠ مركب كيميائي لمكافحة النمل في الكثير من البلدان، بشرّ أقل من ١٪ منها بنتائج جيدة.^(٤٦)

كاف - الأجهزة الطبية

٩٧ - تستخدم مناظير الفيديو الداخلية لفحص وعلاج المرضى في المستشفيات. ويحتوي زهاء ٧٠ في المائة من مناظير الفيديو الداخلية المستخدمة في أنحاء العالم، أو ما يقرب من ٢٠٠ ٠٠٠ منظار داخلي، على مصفاة ألوان داخل جهاز متقارن بواسطة الشحنات^(٤٧) يوجد بداخلها مقدار ضئيل (١٥٠ نانوغم) من سلفونات البيرفلوروكتان. ووفقاً للإفادة التي قدمها الوفد الياباني فإن إصلاح هذه المناظير يتطلب استخدام مصفاة ألوان داخل جهاز متقارن بواسطة الشحنات تحتوي على سلفونات البيرفلوروكتان.

(٤٢) UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5

(٤٣) Cameron 1990; Forti et al. 2007; Nagamoto et al. 2007

(٤٤) Forti et al. 1998; Nagamoto et al. 2004

(٤٥) Forti et al. 1998

(٤٦) Forti et al. 1998

(٤٧) الأجهزة المتقارنة بواسطة الشحنات (تكنولوجيا التقاط الصور الرقمية).

٩٨- ويمكن من الناحية التقنية إنتاج مصافي أجهزة متقارنة بواسطة الشحنات خالية من سلفونات بيرفلوروكتان لاستخدامها في المعدات الجديدة. بيد أن هناك ٢٠٠ ٠٠٠ منظار باطني موجودة حالياً تستخدم مصافي محتوية على سلفونات بيرفلوروكتان. وسيسمح التخلص التدريجي من المناظير الباطنية الحالية باستخدام معدات خالية من سلفونات بيرفلوروكتان.

٩٩- كذلك تستخدم سلفونات بيرفلوروكتان كمادة مشتتة فعالة عند دمج عوامل التباين في طبقة المتبلرر التساهمي رابع فلوريد إثلين الإثلين (ETFE). وتؤدي سلفونات بيرفلوروكتان دوراً هاماً في إنتاج رابع فلوريد إثلين الإثلين غير المنفذ للإشعاع ما يسمح بالوصول إلى مستويات الدقة الضرورية في الأجهزة الطبية (مثل القسطرات غير المنفذة للإشعاع ومنها القسطرات المستخدمة في التصوير الوعائي والقسطرات الإبرية الثابتة).

١٠٠- ومنذ عام ٢٠٠٠، العام الذي تم فيه تحديد الآثار البيئية الضارة لسلفونات بيرفلوروكتان، ظل مصنعو رابع فلوريد إثلين الإثلين غير المنفذ للإشعاع يعملون مع موردي المواد الكيميائية لإيجاد بدائل. وقد أوردت الدراسة الاستقصائية التي أجرتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي عام ٢٠٠٦ استخدام سلفونات بيرفلورويوتان البوتاسيوم (PFBS) كمادة خافضة للتوتر السطحي في منتجات الطلاء. ويمكن في بعض الحالات استخدام هذه المادة كمادة مشتتة لعوامل التباين غير العضوية عند مزجها في رابع فلوريد إثلين الإثلين.

لام - الطلاء المعدني

١٠١- مادة سلفونات بيرفلوروكتان مفيدة بوصفها مادة خافضة للتوتر السطحي وكعامل مبلل وكعامل لحصر الرذاذ عند الطلاء بالكروم لخفض انبعاثات الهباء الجوي وتحسين بيئة العمل. وقد استخدمت هذه المادة في السابق في عمليات الطلاء بالكروم لأغراض الزينة والطلاء بالكروم الصلب إلا أن بروز تكنولوجيا جديدة يستخدم فيها الكروم الثلاثي التكافؤ بدلاً من الكروم السداسي التكافؤ قد جعل استخدام سلفونات بيرفلوروكتان في الطلاء بالكروم لأغراض الزينة شيئاً من الماضي. بيد أن الكروم الثلاثي التكافؤ لا يمكن استخدامه في الطلاء بالكروم الصلب، ولذلك اعتُبر استخدام سلفونات بيرفلوروكتان كعامل مبلل عند الطلاء بالكروم الصلب ضرورياً فأدرج كغرض مقبول وكإعفاء محدد.

١٠٢- وفي الطلاء بالكروم الصلب تعمل سلفونات بيرفلوروكتان من خلال خفض التوتر السطحي وتكوين حاجز غشائي رغوي منفرد يبلغ سمكه زهاء ٦ نانومتر على سطح مغطس حامض الكروميك الذي يحافظ على هبائه الجوي (الرذاذ) مما يخفض بالتالي فقدان الجوي للكروم السداسي التكافؤ من المغطس ويقلل من تعرض العمال لهذا العامل المسرطن.

١٠٣- ومشتق سلفونات بيرفلوروكتان الأكثر استخداماً في الطلاء بالكروم الصلب هو ملح الأمونيوم الرباعي سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم الرباعي الإثيل (بياع بأسماء تجارية مثل فلوروتنسايد -٢٤٨ Fluorotenside-248) وسورتك ٩٦٠ (SurTec 960))، عادةً في محلول بتركيز يتراوح من ٥-١٠٪. وقد تستخدم كذلك أملاح البوتاسيوم والليثيوم وثاني إيثانول الأمين وأملاح الأمونيوم المحضرة من حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني.

١٠٤- وفي الدايمرك تسوق مؤسسة أتوتيك (ATOTECH) مادة فيومترول ١٤٠ (Fumetrol® 140) المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان ومادة فيومترول ٢١ (Fumetrol® 21) التي لا تحتوي على هذه المادة لكنها تحتوي على المشتق الفلوروتيلومري، ٥١، ٥١، ٥٢، ٥٢، ٥٢ - حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٧٦١٩-٩٧-٢). ويبلغ الاستهلاك السنوي من سلفونات البيرفلوروكتان في صناعة الطلاء بالكروم الصلب في الدايمرك زهاء ٢٨ كغم. ويبلغ سعر المنتجات التي تحتوي على ٢-٧٪ سلفونات البيرفلوروكتان من ١٠٠-٢٠٠ كرونة دائمة/لتر أو زهاء ٣٠ دولار من دولارات الولايات المتحدة الأمريكية للتر. وتوجد بعض البدائل الأرخص ثناً وأخرى أعلى ثناً.^(٤٨)

١٠٥- وقد استخدمت إحدى الجهات المصنعة الدايمركية في مجال الطلاء بالكروم الصلب منتجاً مفلوراً لكنه ليس منتجاً له صلة بسلفونات البيرفلوروكتان (ربما كان فلوروتيلومر) لمدة سنتين دون حدوث أي مشاكل تقنية. وتتوفر في السوق الأوروبية مشتقات غير مفلورة للكروم الصلب غير المستخدم لأغراض الزينة لكنها لا تزال جديدة كما أن بعضها لا يزال قيد الاختبار. إن هذه البدائل (التي يعتبر توصيفها الكيميائي ورقمها في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية من الأسرار) تبدو ملائمة لكن لا بد من إضافتها باستمرار إلى مغطس الكروم مع التحريك كما أنها تتطلب بعض التغييرات التقنية قبل استخدام البدائل.

١٠٦- وتحلل سلفونات البيرفلوروكتان أثناء الطلاء الكهربائي، وبعد زهاء ٧ أشهر لا يتبقى سوى ١٪ تقريباً من المحتوى الأصلي. ولذلك يتعين إعادة ملء المغطس بسلفونات البيرفلوروكتان بمجرد أن تصبح الطبقة الرغوية غير كافية لاحتجاز الهباء الجوي للكروم السداسي التكافؤ.^(٤٩) أما بدائل مشتقات سلفونات البيرفلوروكتان فتعتبر أقل ثباتاً وديمومةً في المغطس.

١٠٧- وقد كشفت المناقشات مع أصحاب المصلحة في صناعة الطلاء بالكروم في الدايمرك عن أنهم لم يتلقوا معلومات عن محتوى سلفونات البيرفلوروكتان ومخاطر الفلوروتنسايدات التي تسوق على أنها منتجات آمنة.^(٥٠) ولذلك فإن الدافع لإدخال مواد وعمليات بديلة كان منخفضاً. ونظراً لأن الفلوروتنسايدات غير مصنفة على أنها مواد خطيرة فإن السجل الوطني للمنتجات لا يبلغ بهذا الاستخدام في الدايمرك، كما أن السلطات لا تعرف حجم هذا الاستخدام.^(٥١)

١٠٨- وعندما ينتهي مغطس الكروم يجب التخلص من السائل. وفي الدايمرك يرسل السائل إلى مصنع النفايات الكيميائية حيث يتم ترسيب الكروم والتخلص منه في مدفن للقمامة. وتتدفق متخلفات المواد الكيميائية المتعددة الفلور مع مياه النفايات وينتهي بها المطاف في حمأة مياه المجاري التي تستخدم في بعض الأحيان كمخصب للتربة الزراعية. ولذلك فإن جزء كبير من المواد الكيميائية المتعددة الفلور المستخدمة في هذه الصناعة قد يصل في نهاية الأمر إلى البيئة. ويبدو أن هذا الأمر قد تأكد من خلال مستويات

(٤٨) معلومة شخصية من بيا ب. بولسون، مؤسسة (FORCE Technology)، آب/أغسطس ٢٠١٠.

(٤٩) معلومة شخصية من كارستن ري جورجنسن، المسؤول التنفيذي الأول، نيشرو (Nichro)، ٢٠٠٩.

(٥٠) معلومة شخصية من بير مولر، الجامعة الدايمركية التقنية، ١٦ آذار/مارس ٢٠٠٩.

(٥١) معلومة شخصية من فرانك جنسن، وكالة حماية البيئة الدايمركية، ١٧ آذار/مارس ٢٠٠٩.

سلفونات بيرفلوروكتان العالية التي اكتشفت حديثاً في التربة الزراعية بالولايات المتحدة وألمانيا.^(٥٢) من جانب آخر، ذكرت رابطة الطلاب المعدني الوطنية الألمانية (ZVO) أن نسبة ٢٠٪ من المواد الكيميائية المتعددة الفلور قد فقدت في ألمانيا وحدها.^(٥٣)

١٠٩- وقد بلغ الاستخدام السنوي من سلفونات بيرفلوروكتان في الطلاء بالكروم في الاتحاد الأوروبي زهاء ١٠ أطنان في عام ٢٠٠٣ لكنه انخفض مؤخراً. ووفقاً للبيانات المقدمة من جانب المفوضية الأوروبية (٢٠١٠)^(٥٤) فإن الاستخدام الكلي في الاتحاد الأوروبي حالياً يقدر بزهاء ٤ أطنان.

١١٠- وأبلغت الصين أن صناعة الطلاء بالكروم فيها تستخدم ٢٥ طناً من سلفونات بيرفلوروكتان في السنة. والمواد المانعة لانتشار الرذاذ المحتوي على سلفونات بيرفلوروكتان المستخدمة في الصين هي 'FC-80' (رقمها في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٧٩٥-٣٩-٣، ملح سلفونات بيرفلوروكتان البوتاسيوم) و'FC-248' (رقمها في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٥٦٧٧٣-٤٢-٣، ملح رابع إيثيل سلفونات بيرفلوروكتان الأمونيوم). وتبلغ إيرادات هذه الصناعة ٣٠ بليون يوان. ووفقاً للسلطات الصينية فإن التخلص التدريجي دون وجود بديل فعال يمكن أن يؤدي إلى تدهور صحة ١٠٠ ٠٠٠ عامل صيني من خلال التعرض للكروم السداسي التكافؤ. إن بدائل سلفونات بيرفلوروكتان المتاحة المستخدمة في الطلاء بالكروم في الصين هي 'FC-53' (١،٢،٢،٢-رابع فلورو-٢- بيرفلوروهكسيل أكسي) إيثان سلفونات البوتاسيوم) و'FC-53B' (٢-٢-٦-كلورو-١،١،٢،٢،٣،٣،٤،٤،٥،٥،٦،٦- ثاني عشر فلوريد هكسيل أكسي)-٢،٢،١،١-رابع فلوريد إيثان سلفونات البوتاسيوم) والفيومتروكسول ٢١ 'Fumetrol® 21' (١،٥١،٥٢،٥٢-٥٢ - حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني).^(٥٥)

١١١- وأبلغت كندا عن استيرادها ما يقدر بثلاثة أطنان مترية من حامض السلفونيك بيرفلوروكتاني من الولايات المتحدة في عام ٢٠٠٤ لاستخدامها في الطلاء المعدني. وقد انخفضت الكميات المستوردة إلى كندا من أجل هذا الاستخدام بشكل كبير منذ تنفيذ اللوائح الخاصة بحامض السلفونيك بيرفلوروكتاني في عام ٢٠٠٨. وسيتم حظر استخدام المواد المحتوية على هذا الحامض في هذا التطبيق بعد أيار/مايو ٢٠١٣. وأبلغت فرنسا عن استخدامها ٢٠٠ كغم في الطلاء المعدني عام ٢٠٠٦. وتشمل هذه الأرقام كل أنواع الطلاء بالكروم، بما في ذلك الطلاء لأغراض الزينة. ويمكن الاطلاع على تقرير شامل لوكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة عن صناعة الطلاء الكهربائي.^(٥٦)

Renner R. 2009. EPA finds record PFOS, PFOA levels in Alabama grazing fields. *Environmental Science and Technology* 43: 1246-1247 (٥٢)

Personal communication from Christoph Matheis, Zentralverbandes Oberflächentechnik e. V. (ZVO), (٥٣)
.6 March 2009

European Commission. 29 January 2010. Implementation of the restriction on PFOS under the (٥٤)
.Directive 2006/122/EC – electroplating applications and fire fighting foams containing PFOS stocks.

(٥٥) عرض من جانب جن هوانغ، جامعة تسنغهاوا، في حلقة العمل الوطنية المعنية بالملوثات العضوية التسعة الجديدة وتنفيذ اتفاقية ستكهولم في الصين، بيجين، ١-٢ تموز/يوليه ٢٠١٠.

(٥٦) www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudypdf_final.pdf

١١٢- وتبين رابطة الطلاء المعدني الوطنية الألمانية (ZVO) توفر المنتجات البديلة الخالية من سلفونات البيرفلوروكتان من ١٠ موردين ألمان.^(٥٧) ورغم انعدام المعلومات عن الهوية المحددة لهذه المركبات الكيميائية فإن ثلاثة منها هي مواد كيميائية مفلورة والسبعة الأخرى خالية من الفلور. ولا تتمتع البدائل غير المفلورة بدرجة ثبات كافية في مغطس الكروم الصلب. وقد ذُكر أن المنتجات العشرة جميعها يمكن استخدامها في الطلاء بالكروم لأغراض الزينة الذي يبدو أنه توجد بالفعل عمليات بديلة تنطوي على استخدام الكروم الثلاثي التكافؤ لإجرائه. وتجري في جامعة وبرتال بألمانيا دراسة مواد خافضة للتوتر السطحي بديلة لهذه العملية.^(٥٨) وأحد المواد البديلة المحتملة غير المفلورة الخافضة للتوتر السطحي في الطلاء التزييني هو مادة الإثنون 'Enthone®' (أمين الأوليل المعالج بأكسيد الإيثيلين، رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٦٦٣٥-٩٣-٨).

١١٣- وقد أبلغت رابطة الطلائين النرويجية (NGLF) عن أن الموردين التابعين لها توفقوا عن تقديم العوامل المبللة والعوامل المضادة لانتشار الرذاذ المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان لصناعة الطلاء بالكروم، ويقدمون بدلاً من ذلك تناسيدات خالية من سلفونات البيرفلوروكتان. بيد أن الرابطة تعتبر أداء هذه البدائل غير كاف وهي بصدد تطوير بدائل أفضل لسلفونات البيرفلوروكتان وتكنولوجيات بديلة لحل مشكلة فقدان الجوى للكروم السداسي التكافؤ من المغاطس. وقد قدرت الرابطة تكلفة استبدال الكروم السداسي التكافؤ في مغطس الطلاء بالكروم الثلاثي التكافؤ بزهاء ١٠٠ ٠٠٠ كرونة نرويجية (١٥ ٠٠٠ - ١٦ ٠٠٠ دولار من دولارات الولايات المتحدة) لكل مغطس. إلا أن الرابطة أبلغت عن أن هذه الصناعة بدأت بالفعل في التخلص تدريجياً من استخدام العوامل المبللة/المضادة لانتشار الرذاذ المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان من خلال استخدام عملية الكروم الثلاثي التكافؤ بدلاً من عملية الكروم السداسي التكافؤ ما أمكن ذلك.^(٥٩)

١١٤- كذلك تم التخلي في اليابان عن استخدام سلفونات البيرفلوروكتان في الطلاء بالكروم الصلب.^(٦٠)

١١٥- وقد اقترحت حلول بديلة للتطبيقات التي لا يزال يتعذر استخدام الكروم الثلاثي التكافؤ فيها وهي تصنيع خزانات مغلقة وكبيرة وزيادة التهوية مع استخراج الكروم السداسي التكافؤ من المصافي. بيد أن زيادة التهوية ستؤدي إلى زيادة استهلاك الطاقة وبالتالي زيادة انبعاثات ثاني أكسيد الكربون وفقدان الكروم من المغاطس. ولذلك فإن زيادة التهوية لا تعتبر حلاً عملياً ومن ثم يتعين دراسة الحلول الأخرى مثل استخدام أغشية فعلية (الشبكات، الكرات) في المغاطس بغية التقليل من فوران الهيدروجين واحتجاز الهباء الجوى. وقد تم البدء في عام ٢٠٠٩ في تنفيذ مشروع دائركي في مؤسسة فورس للتكنولوجيا (FORCE Technology) ومعهد تطوير المنتجات لاستكشاف هذه الاحتمالات، وذلك بتمويل من وكالة حماية البيئة الدانمركية.

(٥٧) معلومة شخصية من كريستوف مائيس، (ZVO)، ٦ آذار/مارس ٢٠٠٩.

(٥٨) معلومة شخصية من جوتا هلدنبراند، جامعة وبرتال، ١٥ تشرين الأول/أكتوبر ٢٠٠٩.

(٥٩) Information from Norwegian Pollution Control Authority (former Statens Forurensningstilsyn), 2009.

(٦٠) معلومة شخصية من رولاند وير، آذار/مارس ٢٠١٠.

١١٦- وبجانب الطلاء بالكروم تستخدم المواد المفلورة الخافضة للتوتر السطحي (بما فيها سلفونات بيرفلوروكتان) أيضاً في تطبيقات الطلاء المعدني الأخرى، ومنها على سبيل المثال:

- (أ) عوامل منع خفوت لون النحاس المطلي من خلال تنظيم الرغوة وتعزيز ثباتها؛
- (ب) المواد الخافضة للتوتر السطحي غير المولدة للرغوة في مغاطس الطلاء بالنيكل لخفض التوتر السطحي؛
- (ج) العوامل المضافة إلى مغاطس الطلاء بالقصدير لضمان تساوي سمك الطلاء؛
- (د) العوامل التي تعطي شحنة موجبة لجسيمات البوليمرات الفلورية والتي تساعد في الطلاء الكهربي للبوليمرات (مثل الإثيلين الرباعي الفلور المتبلر 'PTFE') على الفولاذ لتوفير الحماية السطحية.
- ١١٧- لم تُجر تقييمات ولم تقدم تقارير بشأن بدائل الاستخدامات المدرجة أعلاه.

ميم - رغاوي مكافحة الحرائق

١١٨- إن رغاوي مكافحة الحرائق المحتوية على مواد فلورية خافضة للتوتر السطحي هي مواد شديدة الفعالية في إخماد حرائق الوقود السائل في المطارات ومصافي الزيت ومرافق التخزين. وتشمل هذه الرغاوي:

- (أ) الرغاوي البروتينية الفلورية المستخدمة في حماية خزانات الهيدروكربونات والتطبيقات البحرية؛
- (ب) الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة (AFFF) التي طورت في ستينات القرن الماضي والمستخدم في حرائق الطيران والحرائق البحرية وحرائق التسربات الطفيفة؛
- (ج) الرغاوي البروتينية الفلورية التي تكون طبقة رقيقة (FFFP) المستخدمة في حرائق الطيران وحرائق التسربات الطفيفة؛
- (د) الرغاوي المقاومة للكحول والتي تكون طبقة مائية رقيقة (AR-AFFF) وهي رغاوي متعددة الأغراض؛
- (هـ) الرغاوي البروتينية الفلورية المقاومة للكحول والتي تكون طبقة رقيقة (AR-FFFP) وهي أيضاً رغاوي متعددة الأغراض طورت في سبعينات القرن الماضي.

١١٩- وعادةً ما يستخدم في الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة (AFFF)، مزيج من مادة مفلورة خافضة للتوتر السطحي ومادة خافضة للتوتر السطحي قائمة على الهيدروكربونات نظراً لأن هذه التركيبة أكثر فعاليةً من حيث الكلفة كما أن أداءها أفضل مقارنةً بأداء كل مادة خافضة للتوتر السطحي بمفردها. ويبلغ تركيز المركبات البيرفلورية في رغاوي مكافحة الحرائق زهاء ٠,٩-١,٥٪.^(٦١)

(٦١) Pabon M, Corpart JM. 2002. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment.

Journal of Fluorine Chemistry 114: 149-156.

١٢٠- وتكون المادة المفلورة الخافضة للتوتر السطحي المستخدمة في رغاوي (AFFF) طبقة مائية رقيقة تغطي سطح الزيت وتستخدم في إخماد الحرائق في المصانع الكيميائية ومرافق تخزين الوقود والمطارات ومرافق وقوف المركبات المشيدة تحت الأرض والأنفاق. والمركب ذي الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان الذي كان يستخدم في السابق هو ٣-[[سابع عشر فلوريد أو كتيل) - سلفونيل] أمينو]-ن،ن،ن-ثالث ميثيل يوديد ١- البروبانامينيوم.

١٢١- واليوم تُصنَّع معظم رغاوي مكافحة الحرائق بدون سلفونات البيرفلوروكتان لكن باستخدام المواد الكيميائية الفلورية/التيلومرات القائمة على سلسلة سداسية الكربون من البيرفلوروهسكان. بيد أن هناك أكثر من ٥٠ شركة في الصين منتجة للرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة (AFFF) لا تزال تستهلك أكثر من ١٠٠ طن من سلفونات البيرفلوروكتان في العام. وقد أدخل هذا النوع من الرغوة بالتدريج إلى الصين في تسعينات القرن الماضي كبديل للهالونات، التي هي مواد مستنفدة للأوزون، بدعم من المجتمع الدولي.

١٢٢- ونظراً لأن رغاوي مكافحة الحرائق هي مواد ذات فترة صلاحية طويلة (١٠-٢٠ سنة أو أكثر) فإن رغاوي مكافحة الحرائق المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان (FC-600) قد لا تزال تستخدم حول العالم في حرائق النفط العرضية. وفي عام ٢٠٠٤ بلغ إجمالي مخزونات الاتحاد الأوروبي من رغاوي مكافحة الحريق المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان ١٢٢ طناً. وفي النرويج في عام ٢٠٠٥ قدرت مخزونات رغاوي مكافحة الحريق المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان بـ ٢١ طناً، تستخدم بصورة رئيسية في صناعة النفط البحرية.^(٦٢) و قدرت مخزونات سلفونات البيرفلوروكتان في سويسرا في عام ٢٠٠٧ بـ ١٣ طناً، حيث يبلغ الاستهلاك السنوي ١٥-٢٠٪.^(٦٣) وفي عام ٢٠٠٦ أبلغت كندا عن مخزونات تقدر بـ ٣٠٠ طن من رغاوي مكافحة الحرائق المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان التي تمثل ما نسبته ٣ أطنان من سلفونات البيرفلوروكتان تقريباً. وقد دُمِّر جزء كبير من هذه المخزونات بعد دخول اللوائح الخاصة بحماض السلفونيك البيرفلوروكتاني حيز التنفيذ في عام ٢٠٠٨. وفي اليابان تصل مخزونات الرغاوي التي تكون طبقة مائية رقيقة لـ ١٩ ٠٠٠ طن (٥٠٪ منها مخزن في ٢٣ ٠٠٠ موقف للسيارات تحت الأرض)، بينما تبلغ الطاقة الإنتاجية السنوية القصوى لرغاوي مكافحة الحرائق البديلة غير المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان ٢ ١٠٠ طن.

١٢٣- إن جمع وتدمير مخزونات سلفونات البيرفلوروكتان هذه بدلاً من استخدامها سيؤدي إلى تجنب تلوث كبير من هذا الملوث العضوي الثابت (مثلاً حول المطارات). وقد قدرت تكلفة استبدال وتدمير سلفونات البيرفلوروكتان الموجودة حالياً في مخازن رغاوي مكافحة الحرائق في الاتحاد الأوروبي بـ ٦ ٠٠٠ يورو للطن أو زهاء ٧٠٠ ٠٠٠ يورو لكامل المخزون. أما استبدال سلفونات البيرفلوروكتان في عموم اليابان ببدايل بطريقة ملائمة من الناحية البيئية (بما في ذلك الجمع وإعادة التعبئة والنقل والتخزين والحرق) فسيكلف ١،٧ مليون ين ياباني (١٣ ٠٠٠ يورو) للطن أو ٢٢ بليون ين

(٦٢) Climate and Pollution Agency (former SFT), Norwegian Ministry of the Environment. 2005.

.Kartlegning av PFOS in brannskum [Survey of PFOS use in fire-fighting foam]. TA-2139

Buser, A., Morf, L. 2009. Substance flow analysis of PFOS and PFOA in Switzerland. (٦٣)

.Environmental Studies 0922. Federal Office for the Environment, Bern.

ياباني (١٧٠ مليون يورو) لكامل المخزون. وفي كندا في عام ٢٠٠٦، قدرت تكاليف التخلص من رغاوي مكافحة الحرائق القائمة على سلفونات البيرفلوروكتان واستبدالها بمبلغ ٧٠٠ ٠٠٠ دولار كندي (٥٠٠ ٠٠٠ يورو).

١٢٤- وقد شكّل مصنعو وموزعو ومستخدمو عوامل مكافحة الحرائق المستخدمة في الرغاوي التي تُكوّن طبقة مائية رقيقة والمكونات الكيميائية لهذه العوامل، رابطةً تجاريةً لا تسعى للربح هي ائتلاف رغبة مكافحة الحرائق (FFFC)، الذي يتمثل هدفه المعلن في ضمان نشر معلومات صناعية دقيقة عن بدائل سلفونات البيرفلوروكتان، بما في ذلك المنتجات القائمة على التيلومر، وسط الجمهور الملائم.^(٦٤) وقد نشر موقف هذه الصناعة في عدد حزيران/يونيه ٢٠٠٨ من مجلة الحرائق في آسيا والمحيط الهادئ.^(٦٥)

١٢٥- والبدايل لاستخدام المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي المحتوية على سلفونات البيرفلوروكتان في رغاوي مكافحة الحرائق هي:

(أ) مواد فلورية خافضة للتوتر السطحي غير قائمة على سلفونات البيرفلوروكتان وتحتوي على سلاسل أقصر، مثل:

١' الفلوروتيلومرات السداسية الكربون مثل بيتين سلفونيل إيثيل البيرفلوروهكسان الذي يستخدم غالباً مع الهيدروكربونات مثل منتجات الفورفاكTM (شركة دوبونت)؛

٢' ثاني عشر فلوريد -٢- ميثيل -٣- البنتانول (شركة تري إم 3M)؛

(ب) العودة إلى التكنولوجيا التي كانت مستخدمة في السابق التي كانت تستعمل فيها رغاوي فلورية لمكافحة الحرائق. ومن الأمثلة على ذلك:

١' المواد الخافضة للتوتر السطحي القائمة على السيليكون، وتستخدم غالباً مع المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي؛

٢' المواد الخافضة للتوتر السطحي القائمة على الهيدروكربونات، وتستخدم غالباً مع المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي؛

٣' الرغاوي الصناعية المنظفة، وتستخدم غالباً لتطبيقات الغابات والتطبيقات ذات التمدد العالي وكذلك للتدريب ("مادة الترينول")؛ منتجات جديدة تحتوي على الغليكولات (مادة 'Hi Combat ATM' من شركة 'AngusFire')؛^(٦٦)

(٦٤) www.ffc.org/

(٦٥) *Asia Pacific Fire Magazine* 26: 2008

(٦٦) www.kiddecana.com/utcs/Templates/Pages/Template-50/0,8061.pageId%3D2587&siteId%3D463,00.html

٤' الرغاوي القائمة على البروتين (مثل رغوة 'Sthamex F-15') وهي أقل فعاليةً في مكافحة حرائق الوقود السائل القابلة للاشتعال وتستخدم بصورة رئيسية في التدريب لكن لها أيضاً بعض الاستخدامات البحرية.

١٢٦- ويزعم ائتلاف رغاوي مكافحة الحرائق أنه قد تبين أن رغاوي مكافحة الحرائق المصنوعة من المواد المفلورة الخافضة للتوتر السطحي هي التكنولوجيا الوحيدة التي يمكنها أن تطفئ بشكل سريع وفعال الحرائق الناتجة عن المواد ذات القدرة العالية على الاحتراق والاشتعال. ويمكن أن توفر رغاوي مكافحة الحرائق الخالية من الفلور بديلاً في بعض التطبيقات لكنها لا يمكن أن توفر نفس مستوى الإخماد للحرائق (القدرة، الديمومة، الخ.).

١٢٧- وقد قامت صناعة النفط البحرية في النرويج بالتخلص تدريجياً بشكل طوعي ومنتظم من سلفونات البيروفلوروكتان قبل فرض الحظر عليها في عام ٢٠٠٧. كما قام أيضاً مستخدمون آخرون لرغاوي مكافحة الحرائق المحتوية على سلفونات البيروفلوروكتان في النرويج بالتخلص تدريجياً منها. ورغم أن معظم البدائل المستخدمة في النرويج هي في الوقت الحالي مواد فلورية خافضة للتوتر السطحي قائمة على التيلومر وخالية من سلفونات البيروفلوروكتان فإنه توجد في الأسواق أيضاً بدائل خالية من الفلور مثل رغوة إعادة الالتئام القطبي (Arctic Re-Healing Foam™ RF)، التي طورتها شركة "تري إم" في أستراليا. بيد أن شركة سولبيرغ اسكندنافية (Solberg Scandinavian AS) تقول إن هذا البديل الخالي من الفلور لا يتمتع بنفس مستوى فعالية الرغوة التي تكون طبقة مائية رقيقة (AFFF) ولا يمكن أن يمثل بديلاً في الإنشاءات البحرية أو في صناعة النفط إلا أن أداءه في مكافحة الحرائق قريب من أداء الرغوة التي تكون طبقة مائية رقيقة وأنه بديل جيد في الاستخدامات الأخرى. وقد تمت الموافقة على هذا البديل في مكافحة وإطفاء حرائق الهيدروكربونات السائلة القابلة للاشتعال من الفئة باء وحرائق الوقود في المنطقة القطبية. وتستوفي رغوة إعادة الالتئام القطبي (Arctic Re-Healing Foam™ RF) متطلبات الجزأين الثالث والرابع من المواصفات (EN 1568) الصادرة عن اللجنة الأوروبية لتوحيد المقاييس.^(٦٧)

١٢٨- وتشير دراسة استقصائية بريطانية إلى أن البدائل الخالية من الفلور لرغاوي مكافحة الحرائق في المملكة المتحدة أغلى ثمناً بنسبة تقارب ٥-١٠٪ مقارنةً بالرغاوي القائمة على المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي.^(٦٨) ووفقاً لأحد مصنعي البدائل الخالية من الفلور فإن السعر سينخفض إذا زاد حجم السوق. وربما يؤدي المزيد من التحول المدروس نحو استخدام البدائل الخالية من الفلور لرغاوي مكافحة الحرائق إلى تلاشي الفرق في التكلفة.

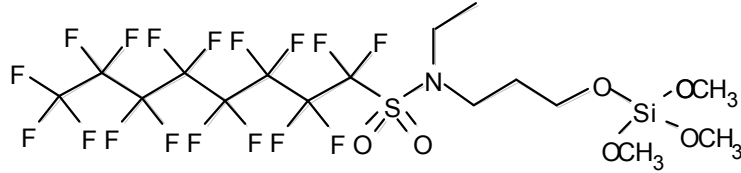
نون - الاستخدامات الأخرى

١٢٩- وفقاً للمعلومات المستقاة من الدراسة الاستقصائية التي أجرتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي عام ٢٠٠٦ فإن أقل من طن واحد من ن- إيثيل -ن- [٣- (ثالث ميثوكسي سيليل)

(٦٧) Information from Norwegian Pollution Control Authority (former Statens Forurensningstilsyn), 2009

(٦٨) Risk and Policy Analysts and Building Research Environment. 2004. Perfluorooctane sulphonate: risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks. United Kingdom Department for Environment, Food and Rural Affairs and Environment Agency for England and Wales

بروبيل] بيرفلوروكتان السلفوناميد (رقمه في سجل دارة المستخلصات الكيميائية ٦١٦٦٠-١٢-٦) قد استخدم كمادة مضافة في الأحبار وأحبار الطباعة. واستخدمت أيضاً كميات ضئيلة من المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان في موانع التسرب والمنتجات اللاصقة.



ن- إيثيل - ن - [٣- (ثالث ميثوكسي سيليل) بروبييل] بيرفلوروكتان السلفوناميد

سين - موجز للمعلومات عن بدائل استخدامات سلفونات البيرفلوروكتان

١٣٠ - يرد في الجدول ٤ موجز للمعلومات عن بدائل استخدامات سلفونات البيرفلوروكتان.

الجدول ٤ : موجز للمعلومات عن بدائل استخدامات سلفونات البيرفلوروكتان

الاستخدام	وضع الاستخدام	البدائل المستخدمة
تشريب المنسوجات والجلود والسجاد	تم التخلص تدريجياً من المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان في معظم البلدان الأعضاء في منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي	المواد المفلورة الأخرى مثل الفلوروتيلومرات السداسية الكربون وسلفونات بيرفلوروبيوتان بوتاسيوم والمنتجات القائمة على السيليكون وكلوريد بيريدين الاستيراميدومثيل، وسلفونات البيرفلوروبيوتان في الجلود. ^(٦٩)
تشريب الورق والكرتون	تم التخلص تدريجياً من المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان في معظم البلدان الأعضاء في منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي	المواد القائمة على الفلوروتيلومرات والفوسفات، العمليات الميكانيكية
عوامل التنظيف والشموع ومواد تلميع السيارات والأرضيات	تم التخلص تدريجياً من المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان في معظم البلدان الأعضاء في منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي	المواد القائمة على الفلوروتيلومرات، البولي إيثرات المفلورة، المركبات البيرفلورية الرباعية الكربون
الطلاءات السطحية والدهان والورنيش	تم التخلص تدريجياً من المواد ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان في معظم البلدان الأعضاء في منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي	المواد القائمة على التيلومرات، البولي إيثرات المفلورة، سلفونات بيرفلوروبيوتان بوتاسيوم، المركبات العطرية المضاف إليها البروبيل، مواد السيليكون الخافضة للتوتر السطحي، السلفوسكسينات، إيثرات غليكول البوليبروبيلين

(٦٩) معلومات قدمتها الأرجنتين في عام ٢٠١١.

الاستخدام	وضع الاستخدام	البدائل المستخدمة
إنتاج النفط والتعدين	قد تستخدم مشتقات سلفونات بيرفلوروكتان أحياناً كمواد خافضة للتوتر السطحي في صناعات النفط والتعدين	سلفونات بيرفلورويوتانان البوتاسيوم، المواد الخافضة للتوتر السطحي القائمة على التيلومرات، الأمينات المضاف إليها بيرفلوروالكيل، الأحماض، الأحماض الأمينية وأحماض الإيثرات الكبريتية
صناعة التصوير	أدى التحول إلى التقنيات الرقمية إلى خفض الاستخدام بصورة كبيرة للغاية	المنتجات الخافضة للتوتر السطحي القائمة على التيلومرات، المواد الهيدروكربونية الخافضة للتوتر السطحي، منتجات السيليكون، المواد الكيميائية الثلاثية الكربون والرابعة الكربون المفلورة
الأجزاء الكهربائية والإلكترونية	تستخدم أو استخدمت المواد الكيميائية القائمة على سلفونات بيرفلوروكتان في تصنيع الكاميرات الرقمية والهاتف المحمول والطابعات والمساحات الضوئية وأجهزة الاتصال بالسواتل وأنظمة الرادار، الخ	تتوفر بدائل لمعظم هذه الاستخدامات أو يجري تطوير بدائل
صناعة أشباه الموصلات	لا تزال سلفونات بيرفلوروكتان تستخدم لكن بتركيزات أقل	لم تحدد أي بدائل ذات فعالية مماثلة، وقد يتطلب تحقيق ذلك زهاء ٥ سنوات، وفقاً لهذه الصناعة. ويجب أن يكون ممكناً استخدام سلفونات بيرفلورويوتانان البوتاسيوم أو البولي إيثرات المفلورة أو التيلومرات
زيوت الطيران الهيدروليكية	ربما لا تزال المركبات ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان تستخدم في هذه الزيوت	يمكن استخدام المواد المفلورة الأخرى ومركبات الفوسفات
مبيدات الآفات	يستخدم السلفراميد في بعض البلدان كمادة نشطة وخافضة للتوتر السطحي في منتجات مبيدات الآفات الخاصة بالأرضة والصرصير والحشرات الأخرى. وقد تستخدم مواد فلورية أخرى خافضة للتوتر السطحي كخافضات توتر سطحي خاملة في منتجات مبيدات آفات أخرى	مركبات البيرونييل الصناعية، مثل الإس-ميثورينين والبايريبروكسيفين والفيرونييل والكلوربيريفوس، هي مواد فعالة. تستخدم هذه المواد أحياناً مع مواد أخرى. قد توجد مواد بديلة خافضة للتوتر السطحي
الأجهزة الطبية	تحتوي مناظير الفيديو الداخلية القديمة بالمستشفيات على أجهزة متقارنة بواسطة الشحنات مزودة بمصافي ألوان	يتطلب إصلاح هذه المناظير استخدام أجهزة متقارنة بواسطة الشحنات مزودة بمصافي ألوان

الاستخدام	وضع الاستخدام	البدائل المستخدمة
	تحتوي على مقادير ضئيلة من سلفونات بيرفلوروكتان. كذلك تستخدم هذه السلفونات كمادة مشتتة فعالة لعوامل التباين في القسطنطرات غير المنفذة للإشعاع	تحتوي على سلفونات بيرفلوروكتان. إن المصافي في الأجهزة الجديدة المتقارنة بواسطة الشحنات تخلو من هذه السلفونات. وفيما يخص القسطنطرات غير المنفذة للإشعاع فإن رابع فلوريد إثلين الإثلين وسلفونات بيرفلوروبيوتان البوتاسيوم يمكنها أن تحل محل سلفونات بيرفلوروكتان
الطلاء المعدني	لا تزال المركبات ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان تستخدم في الطلاء بالكروم الصلب. وقد حل الكروم الثلاثي التكافؤ محل الكروم السداسي التكافؤ في الطلاء بالكروم لأغراض الزينة	يتم تسويق بعض البدائل غير المفلورة لكنها لا تعتبر فعالة بنفس المستوى في الطلاء بالكروم الصلب. وهناك فلوروتيلومر سداسي الكربون يجري استخدامه كبديل ويمكن أن يكون هذا المركب فعالاً. ويمكن استخدام مشتقات سلفونات بيرفلوروبيوتان البوتاسيوم، كما يمكن أيضاً استخدام الحواجز الفعلية
رغاوي مكافحة الحرائق	تم التخلص تدريجياً من استخدام المواد ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان في المنتجات الجديدة في معظم البلدان الأعضاء في منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي. ولا تزال المخزونات قيد الاستخدام	تستخدم الفلوروتيلومرات السداسية الكربون كبديل في المنتجات الجديدة؛ وتستخدم البدائل الخالية من الفلور في التمارين التدريبية وربما في الأماكن الأخرى بخلاف المنشآت البحرية

رابعاً - خواص المواد البديلة وتقييم المخاطر

ألف - عرض عام

١٣١ - يتضمن هذا الفصل توصيفاً موجزاً للخواص البيئية وخواص السلامة والخواص الصحية لبدائل سلفونات بيرفلوروكتان. وربما لن يتسنى سوى المناقشة العامة للخواص في حالة بعض هذه البدائل بسبب عدم وجود معلومات محددة. وكان من الممكن إيراد معلومات أشمل عن كل مجموعة من المجموعات الكيميائية التي نوقشت إلا أن ذلك يقع خارج نطاق هذه الدراسة.

١٣٢ - والمفتاح إلى أداء المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي هو التوتر السطحي المنخفض للغاية. ولا توجد حالياً مادة أخرى خافضة للتوتر السطحي تضاهي سلفونات بيرفلوروكتان من حيث انخفاض التوتر السطحي. إلا أنه ونظراً للشواغل البيئية والصحية والأسعار المرتفعة في الغالب للمواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي فإنه يتعين استخدام مواد أخرى خافضة للتوتر السطحي كبديل عندما لا تكون هناك حاجة لمستويات منخفضة جداً من التوتر السطحي.

١٣٣- وعندما توقف إنتاج سلفونات البيروفلوروكتان في الولايات المتحدة في عام ٢٠٠٢، حلت محلها المواد الكيميائية الأخرى. وكانت هذه المواد في الغالب مشتقات من سلفونات البيروفلوروالكيل ذات سلسلة ألكيل أقصر وفلوروتيلومرات قائمة على ثنائي ذرات كربون. ومنذ عام ٢٠٠٦، ظلت الجهات الرئيسية المنتجة للتيلومرات القائمة على ثنائي ذرات كربون تعمل باتجاه القضاء على مركبات البيروفلوروالكيل القائمة على ثنائي ذرات كربون وتلك القائمة على سلاسل أطول بنهاية عام ٢٠١٥، وذلك وفقاً لبرنامج الإشراف على حامض البيروفلوروكتانويك (PFOA) لعام ٢٠١٠/٢٠١٥ التابع لوكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة^(٧٠) وبناءً عليه فإن الفلوروتيلومرات السداسية الكربون هي السائدة حالياً في التجارة. وحتى الآن ظلت هناك صعوبة في أن تجد البدائل غير المفلورة موطئ قدم راسخ لها في السوق، ويعود ذلك في جزء منه إلى العلاقات الوطيدة بين الموردين.

١٣٤- ويقدم الجدول ٥ عرضاً عاماً موجزاً لمجموعات بدائل سلفونات البيروفلوروكتان.

الجدول ٥: عرض عام للبدائل الرئيسية لمركبات سلفونات البيروفلوروكتان

المركب البديل	الاسم التجاري للمنتج	الشركة	الاستخدامات
مشتقات سلفونات البيروفلوروبيوتان (PFBS) أو البدائل الأخرى القائمة على العديد من المركبات البيروفلورية الرباعية الكربون	Novec™ Scotchgard™	3M	صناعة الدهانات والطلاء، الطلاءات الإلكترونية، التنظيف الصناعي والتجاري، الحماية من البقع في السجاد والجلود، الأثاث، استخدامات السيارات، الأسطح الصلبة والملابس، المواد الحفازة، مثبطات اللهب، المواد المضافة إلى اللدائن، الطلاءات الصناعية، منع انتشار الرذاذ، مزيلات الرغوة عند تشكيل المطاط في الطلاء الكهربائي، الخ.
إيثرات ميثيل البيروفلوروبيوتيل	Novec™	3M	التنظيف الصناعي
ثاني عشر فلوريد-٢- ميثيل-٣-البتانول	Novec™ 1230	3M	رغاوي مكافحة الحرائق
سلفونات الإيثر الثنائية الألكيل المتعددة الفلور	FC-53	Shanghai SYNICA ^(٧١)	منع انتشار الرذاذ عند الطلاء بالكروم الصلب
بيروفلوروثيل سيكلوهكسيل سلفونات البوتاسيوم	FC-98	3M	السوائل الهيدروليكية
كحولات وإيثرات الفلوروتيلومرات	Zonyl® Capstone®	DuPont	المواد الخافضة للتوتر السطحي، الطلاءات، الطباعة، المنسوجات والصناعات الكيميائية، الطلاء بالكروم

(٧٠) www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html

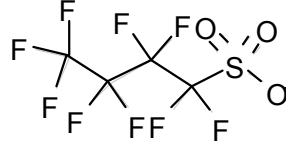
(٧١) www.synica.com.cn/zk/cn/products.asp?id=5&id2=72

الاستخدامات	الشركة	الاسم التجاري للمنتج	المركب البديل
رغاوي مكافحة الحرائق	DuPont	Forafac™ 1157, 1183	مركبات سلفوناميد الفلوروتيلومر السداسي الكربون
تشريب الجلود والأثاث الداخلي المنجد في السيارات	DuPont	Foraperle® 225, etc.	المتبلمرات التساهمية المفلورة
المواد الخافضة للتوتر السطحي والمواد المضادة للملحة لتركيبات الطلاء ومواد تلميع الأرضيات	OMNOVA Solutions Inc.	PolyFox™	بولي إيثرات الفلوروالكيل (CF ₃) أو (C ₂ F ₅)
العوامل الطاردة للماء لأنظمة الحماية من الصدأ، الدهانات البحرية، الطلاءات، الخ.	Rütgers Kureha Solvents	Ruetasolv™	النفتالينات المضاف إليها البروبيل أو المركبات الثنائية الفينيل المضاف إليها البروبيل
عوامل التسوية والتبلييل	BASF	Lutensit™	السلفوسكسينات
صناعة الدهانات والطلاءات: عوامل تبلييل وتشتيت للتطبيقات القائمة على الماء مثل الطلاءات الأولية للأخشاب	Münzing Chemie	Edaplan™ LA 451	
	Cognis	Hydropalat™ 875	
عوامل تبلييل في صناعة الدهانات والأحبار	Worlée-Chemie	WorléeAdd™	السيلوكونات وبوليمرات السيليكون
تشريب المنسوجات الملائمة لكل أنواع الطقس. أيضاً المنتجات ذات الصلة المستخدمة في مواد تلميع السيارات والمنظفات والعوامل المضادة للرغوة وشموع السيارات	Bluestar Silicones	Advantex™	
عوامل تسوية وتبلييل في الطلاء بالكروم لأغراض الزينة، الخ.	BASF Cookson Electronics	Emulphor™ Enthone	إيثرات غليكول البوليبروبيلين

سلفونات البيرفلوروالكيل الأقصر سلسلة

باء -

١٣٥ - بعد التخلص التدريجي من سلفونات البيرفلوروكتان قدمت شركة "ثري إم" جيلاً جديداً من المواد البوليمرية الأنيونية المفلورة الخافضة للتوتر السطحي (المنتجان سكوتشغارد™، ونوفيك™) (Novac™) القائمين على سلفونات البيرفلوروبيوتان (المواد الكيميائية الرباعية الكربون القائمة على سلفونات البيرفلوروبيوتان):



١٣٦- ويُزعم أن لهذه المركبات توتراً سطحياً دينامياً منخفضاً أو هجرة سطحية سريعة نسبياً وهو أمر مهم في عمليات الطلاء العالية السرعة والنظم المنخفضة اللزوجة. وبصورة عامة تتمتع هذه المواد الخافضة للتوتر السطحي بتوتر سطحي أقل انخفاضاً مقارنةً بالمواد الهيدروكربونية والسيليكونية الخافضة للتوتر السطحي. فضلاً عن ذلك يمكن استخدام هذه المركبات أيضاً بكميات أقل مقارنةً بالمواد الهيدروكربونية الخافضة للتوتر السطحي. ويقال إن هذه المركبات تؤثر على التصاق الطبقة الثانية من الطلاء بصورة أقل مقارنةً بالمواد السيليكونية الخافضة للتوتر السطحي أو المواد المغلورة التقليدية الخافضة للتوتر السطحي.

١٣٧- ويجب أن تكون هذه البدائل القصيرة السلسلة مفيدةً كمواد خافضة للتوتر السطحي في صناعة الدهانات والطلاءات؛ وفي التشريب الطارد للبقع في المنسوجات والجلود والسجاد؛ وفي الطلاءات الكهربائية؛ وفي التنظيف الصناعي التجاري؛ وفي منظفات متخلفات تدفقات اللحيم (solder flux residue).

١٣٨- ووفقاً للمعلومات المستقاة من الدراسة الاستقصائية التي أجرتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي عام ٢٠٠٦ فإن هناك من ٥٠-١٦٠ طناً من سلفونات بيرفلورويوتان البوتاسيوم ومن ٤٠-٦٠ طناً من فلوريد السلفونيل البيرفلورويوتاني أُنتجت في عام ٢٠٠٥ كمواد وسيطة لإنتاج المواد الحفازة، ومثبطات اللهب، والمواد المضافة إلى اللدائن، والطلاءات الصناعية، ونظم منع انتشار الرذاذ، ومزيلات الرغوة عند تشكيل المطاط في الطلاء الكهربائي وما شاكله.

١ - الآثار الصحية لسلفونات البيرفلوروالكيل الأقصر سلسلةً

١٣٩- لا تتوفر معلومات عن المواد الكيميائية المحددة المستخدمة، بل تتوفر فقط معلومات عن حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني (PFBS) وملح البوتاسيوم المنتج منه (PFBSK) من تقارير مختبرية غير منشورة. وقد تم في أستراليا استعراض هذه التقارير وتقييمها. وتستند المعلومات التالية إلى ذلك الاستعراض.

١٤٠- ويبلغ نصف العمر لسلفونات بيرفلورويوتان البوتاسيوم (PFBSK) في أجساد القروود التي عُرّضت لها عن طريق الوريد ٤ أيام. ولم يكشف وجود أي تحلل، وكان طرح هذه المادة الكيميائية عن طريق البول في القروود هو المسار الرئيسي للتخلص منها. وقد حدثت مستويات ارتباط عالية لسلفونات البيرفلورويوتان بالزلال في دم الإنسان. وكانت السمية الحادة منخفضة، وبلغت الجرعة المميتة المتوسطة (الجرعة التي تقتل ٥٠٪) عن طريق الفم والبشرة أكثر من ٢٠٠٠ ملغم لكل كغم من وزن الجسم. وكانت مادة الاختبار مهيجة للعينين فاستوفت معايير التصنيف بوصفها مادةً مهيجةً للعينين (R36). بيد أن هذه المادة الكيميائية لم تسبب تهيجاً للجلد أو الحساسية. وقد تراوحت قيم المستوى الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ (NOAEL) خلال الدراسات الفموية على الجرذان من ١٠٠-٣٠٠ ملغم لكل كغم من وزن الجسم في اليوم. ولم تسبب مادة الاختبار طفرة في الاختبارات التطبيقية على البكتريا.

١٤١- وقد زُعم أن حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني ليس له التأثيرات السامة الخطيرة الخاصة بسلفونات البيرفلوروكتان والمركبات المشابهة الأخرى ذات السلاسل الطويلة لكن لا توجد بيانات منشورة في مؤلفات خاضعة لاستعراض النظراء. علاوةً على ذلك، لا تتوفر حتى الآن دراسات طويلة الأجل للسمية.

٢ - الآثار البيئية لسلفونات البيرفلوروالكيل الأقصر سلسلةً

١٤٢- حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني (PFBS) هو حامض قوي ومادة شديدة الذوبان في الماء ذات ضغط بخار منخفض ويتم امتصاصها بشكل ضعيف في التربة والرواسب، ولذلك يتوقع أن تبقى في الماء عندما تتسرب إلى البيئة. إن مقاومة هذه المادة للتحلل في البيئة تضاهي مقاومة المركبات البيرفلورية الأخرى للتحلل. ويجري اكتشاف المادة بتركيزات متزايدة في بعض الأجسام المائية، بما في ذلك بحر الشمال، بيد أن تراكمها بيولوجياً في الحياة البرية والإنسان يبدو أقل مقارنةً بسلفونات البيرفلوروكتان. ويبقى حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني في الغالب في عمود الماء نظراً لأن نسبة ذوبانه في الماء أعلى بكثير مقارنةً بالمركبات المجانسة الأخرى الأطول سلسلةً. وفي دراسة مختبرية على الأسماك وجد أن قدرة الحامض على التراكم البيولوجي كانت منخفضة.

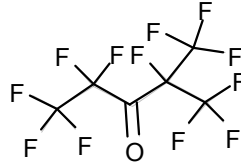
١٤٣- وخلص التقرير الأسترالي الذي أشير إليه سابقاً إلى أنه مع زيادة استخدام حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني - مثلاً كبديل لسلفونات البيرفلوروكتان - فإن مستوياته في البيئة قد ترتفع ومن ثم ينتشر على نحو واسع النطاق في البيئة بالنظر إلى أن سلاتفه هي على الأرجح مواد أكثر تطايراً رغم أن بنيتها تشبه كثيراً بنية سلفونات البيرفلوروكتان.

١٤٤- وتُظهر سلسلة من الاختبارات غير المنشورة أن حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني ذو سمية منخفضة للطيور أو الطحالب أو اللافقاريات المائية أو الأسماك أو الكائنات الدقيقة في حمأة مياه المجاري. وفي دراسة لتكاثر طائر السمان وجد أن التركيز الذي ليس له تأثير ضار ملاحظ (NOAEC) عن طريق الطعام هو ٩٠٠ ملغم من الحامض لكل كيلوغرام من الوزن الرطب للطعام.^(٧٢) بيد أنه لم تتم دراسة تأثير حامض السلفونيك البيرفلورويوتاني في البراغيش (*Chironomus tentans*) التي ثبت أنها أكثر حساسيةً لتأثير سلفونات البيرفلوروكتان بمقدار قيمتين أسيتين أو ثلاث قيم أسية مقارنةً بالكائنات المائية الأخرى. ولم يتضح بعد ما إذا كانت هذه البراغيش ذات سمية مماثلة لحامض السلفونيك البيرفلورويوتاني أم لا.

جيم - كيتونات وإثيرات البيرفلوروالكيل الأقصر سلسلةً

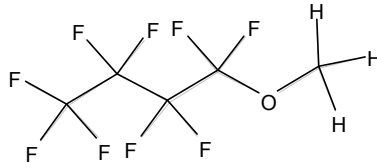
١٤٥- وفقاً للمعلومات المنشورة في موقع شركة "ثري إم" على الإنترنت فإن المركب المفلور السداسي الكربون نوفيك ١٢٣٠ (Novoc™ 1230) يستخدم في سوائل الحماية من الحريق التي تنتجها تلك الشركة. هذا المركب هو ثاني عشر فلوريد -٢- ميثيل-٣- البنتانون -2-dodecafluoro- (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٧٥٦-١٣-٨):

(٧٢) Newsted JL, Beach SA, Gallagher SP, Giesy JP. 2008. Acute and chronic effects of perfluorobutane sulfonate (PFBS) on the Mallard and Northern Bobwhite quail. Archives of *Environmental Contamination and Toxicology* 54: 535-545.



ثاني عشر فلوريد -٢- ميثيل -٣- البنجانون

١٤٦ - تسوق شركة "ثري إم" أيضاً بعض المركبات البيروفلورية الرباعية الكربون للتنظيف التجاري والصناعي تحت العلامة المسجلة نوفيك (Novac™) مثل ميثيل تاسع فلوريد بيوتيل الإيثر (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ١٦٣٧٠٢-٠٨-٧). ولا تحتوي زمرة الميثيل في هذا المركب على الفلور.



ميثيل تاسع فلوريد بيوتيل الإيثر

١ - الآثار الصحية لكيتونات وإيثرات البيروفلوروالكيل الأقصر سلسلةً

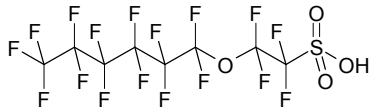
١٤٧ - لا توجد بيانات منشورة خاضعة لاستعراض النظراء.

٢ - الآثار البيئية لكيتونات وإيثرات البيروفلوروالكيل الأقصر سلسلةً

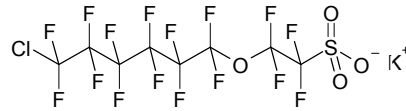
١٤٨ - لا توجد بيانات منشورة خاضعة لاستعراض النظراء.

دال - سلفونات الإيثر الثنائية الألكيل المتعددة الفلور

١٤٩ - يتوفر في الصين المركبان 'FC-53' (٢،٢،١،١) -٢- رابع فلورو -٢- (بيروفلوروهكسيل أكسي) إيثان سلفونات البوتاسيوم) و'FC-53B' (٢) -٦- كلورو -٦- (١،١،٢،٢،٣،٣،٤،٤،٥،٥،٦،٦) - ثاني عشر فلوريد هكسيل أكسي) -٢،٢،١،١) -٢- رابع فلوريد إيثان سلفونات البوتاسيوم) كبديلين لسلفونات البيروفلوروكتان في الطلاء بالكروم.^(٧٣) والصيغة التركيبية لهاتين المادتين هي كما يلي:



FC-53B



FC-53

١ - الآثار الصحية لسلفونات الإيثر الثنائية الألكيل المتعددة الفلور

١٥٠ - لا تتوفر بيانات عنها.

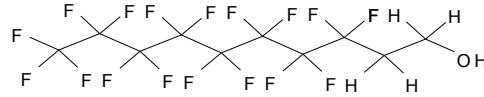
٢ - الآثار البيئية لسلفونات الإيثر الثنائية الألكيل المتعددة الفلور

١٥١- لا تتوفر بيانات باستثناء نتائج النماذج الصينية للعلاقة الكمية بين التركيب والنشاط (QSAR) الخاصة بمقاومة التحلل (أنصاف الأعمار) في الماء والرواسب والتربة والهواء وعوامل التركيز البيولوجي (BCFs) والسمية للأسماك، والتي تظهر أن احتمالات الخطورة في هذه السلفونات أقل مقارنةً بسلفونات البيرفلوروكتان.

هاء - الفلوروتيلومرات والفلوروفوسفات

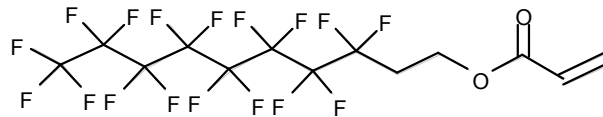
١٥٢- إن الفلوروتيلومرات هي عموماً أكثر بدائل مركبات سلفونات البيرفلوروكتان شيوعاً، وهي ليست مفلورة بالكامل بل تحتوي على أجزاء هيدروكربونية وزمر وظيفية قابلة للتفاعل بدرجة أكبر. بيد أن الذيل البيرفلوري يماثل ذيل سلفونات البيرفلوروكتان من حيث التركيب ومن حيث مقاومة التحلل، كما أن هذه المركبات الكيميائية هي سلائف للأحماض الكربوكسيلية البيرفلورية (PFCAs). ووفقاً للمعلومات المستقاة من الدراسة الاستقصائية التي أجرتها منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي عام ٢٠٠٦ فإن أكثر من ٥٠٠٠ طن من سلائف هذه الأحماض قد أنتجت واستخدمت في عام ٢٠٠٥.

١٥٣- وأحد التركيبات الأساسية هو الكحول الفلوروتيلومري ٢:٨ (FTOH)، الذي يسمى أيضاً ٥١، ٥٢، ٥٣، ٥٤ - بيرفلوروديكانول. ويحتوي هذا المركب على ذيل من ثماني ذرات كربون مفلورة بالكامل:



١٥٤- وتتخصص شركة دوبونت (DuPont) في إنتاج الفلوروتيلومرات وتسوق طيف واسع من منتجات زونيل (Zonyl®) التي ترتبط عادةً بمنتجات قائمة على الكحول تحتوي على ثماني ذرات كربون مفلورة وذرتي كربون غير مفلورتين (٢-٨) ومنتجات كابستون (Capstone™) التي ترتبط عادةً بمنتجات قائمة على الفلوروتيلومرات التي تحتوي على ست ذرات كربون مفلورة وذرتين غير مفلورتين (٢:٦).

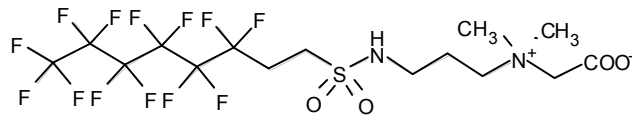
١٥٥- وسوق شركة دوبونت أحد أكريلات الفلوروتيلومرات بالاسم أكريلات ٣،٣،٤،٤،٥،٥،٦،٦،٧،٧،٨،٨،٩،٩،١٠،١٠،١٠،١٠ - سابع عشر فلوريد الديسيل (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٧٩٠٥-٤٥-٩) بوصفه تيلومر وسيط بالاسم 'Zonyl® TA-N':



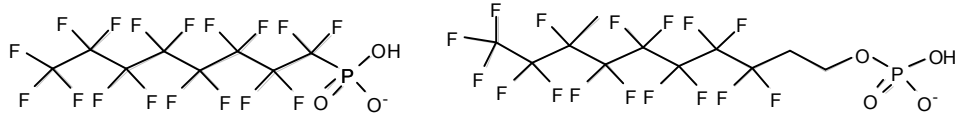
١٥٦- وكما ذكر سابقاً، فإن هاتين المادتين الكيميائيتين مشمولتان ببرامج الإدارة الجيدة لحامض البيرفلوروكتانويك الذي وضعته وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة للفترة ٢٠١٠/٢٠١٥ والرامي للتخلص التدريجي من هذه المادة. ورغم أن التيلومرات الأقصر والأطول سلسلة لا تخضع للتخلص

التدريجي فإنها مشمولة بخطة العمل التي وضعتها مؤخراً وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة الأمريكية والخاصة بالمواد الكيميائية المتعددة الفلور الطويلة السلسلة.^(٧٤)

١٥٧- وتصنع شركة دوبونت سلسلة من الفلوروتيلومرات تسمى منتجات فرفاك (DuPont™ Forafac®) تحتوي على ما نسبته ٦٥-٩٥٪ من الفلوروتيلومرات الأمفوتيرية المفلورة السداسية الكربون القائمة على سلفوناميد إيثيل البيرفلوروهكسيل، وتستخدم في تركيبات رغاوي مكافحة الحرائق.^(٧٥) والصيغة التركيبية الممكنة للمركب الأمفوتيري ١، ١، ١، ١، ٢، ٢ - بيرفلوروكتان سلفوناميد بروبيل الكربوكسيبتين، الذي حل في الوقت الحالي محل المركب البيرفلوروكتاني المشابه المفلور بالكامل، هي كما يلي:

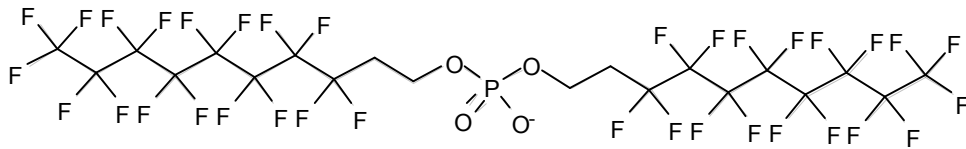


١٥٨- وقد اكتشف حديثاً في البيئة والبشر وجود أحماض الفوسفونيك والفوسفوريك المحتوية على الألكيل المتعدد الفلور وإستراتها الثنائية (PAPs and diPAPs)، والتي تستخدم بشكل رئيسي في تغليف الأغذية.^(٧٦) وفيما يلي أمثلة لصيغها التركيبية:



فوسفونات البيرفلوروكتيل

فوسفونات بيرفلوروالكيل ٢:٨ (PAP 8:2)



فوسفونات بيرفلوروالكيل ثنائية الإستر ٢:٨ (diPAP 8:2)

١٥٩- وتسوق شركة دوبونت المزيد من منتجات زونيل في هذه المجموعة مثل زونيل ٩٠٢٧ (Zonyl®9027)، وهو مادة طاردة للبقع والأوساخ، واسمه الكيميائي أمين ثاني إيثانول فوسفات التيلومر بي (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٦٥٥٣٠-٦٣-٤). ومرة أخرى، هذه المواد الكيميائية هي مواد قائمة على مركبات كيميائية فلورية ثمانية الكربون ويتعين التخلص منها تدريجياً استناداً إلى اتفاق عالمي مع معظم الشركات المنتجة بنهاية ٣١ كانون الأول/ديسمبر ٢٠١٥. ورغم ذلك فإن من الممكن استخدام مركبات كيميائية مماثلة ذات سلاسل أقصر.

(٧٤) www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/pfcs_action_plan1230_09.pdf

(٧٥) www2.dupont.com/Forafac/en_US/index.html

(٧٦) D'eon JC, Crozier PW, Furdui VI, Reiner EJ, Libelo EL, Mabury SA. 2009. Observation of a commercial fluorinated material, the polyfluoroalkyl phosphoric acid diesters, in human sera, wastewater treatment plant sludge, and paper fibers. *Environmental Science and Technology* 43: 4589-4594

١٦٠ - إن المواد القائمة على التيلومرات الثمانية الكربون هي مركبات آخذة في الزوال لصالح المواد القائمة على ست ذرات كربون، إلا أن الأخيرة هي بطبيعتها أعلى ثمناً (بدرجة كبيرة) من المواد القائمة على التيلومرات الثمانية الكربون.^(٧٧)

(٧٧) معلومة شخصية من ريتشارد توماس، كانون الثاني/يناير ٢٠١٠.

١ - الآثار الصحية للفلوروتيلومرات والفلوروفوسفات

١٦١ - هناك نقص في البيانات الصحية للكثير من الفلوروتيلومرات والفلوروفوسفات المحددة والمعقدة المستخدمة بالفعل. وتوجد بعض البيانات المتعلقة بالآثار الضارة المشاهدة في حيوانات التجارب وفي الدراسات المخبرية للسلائف ونواتج التحلل النهائية: الأحماض/الأملح الكربوكسيلية البيرفلورية (PFCAs) مثل حامض البيرفلوروكتانويك (PFOA). ولبعض أنواع الأحماض/الأملح الكربوكسيلية البيرفلورية تأثيرات صحية ضارة معروفة. فعلى سبيل المثال أظهرت التجارب على حيوانات المختبر أن حامض البيرفلوروكتانويك مسبب للأورام وسام للمناعة. بيد أن هناك معلومات قليلة متوفرة عن السمية والسمية الإيكولوجية فيما يخص الأنواع الأخرى من الأحماض/الأملح الكربوكسيلية البيرفلورية رغم أنها تكتشف على نحو منتظم في دم الإنسان ودم الحبل السري وحليب الثدي. وتزداد سمية نواتج التحلل طردياً مع طول السلسلة المفلورة.

٢ - الآثار البيئية للفلوروتيلومرات والفلوروفوسفات

١٦٢ - يوجد أيضاً نقص في البيانات البيئية عن الفلوروتيلومرات والفلوروفوسفات المستخدمة بالفعل. فالكثير من هذه المركبات متطاير وربما يخضع للانتقال الجوي البعيد المدى. وتحلل هذه المركبات إلى أحماض كربوكسيلية بيرفلورية مثل حامض البيرفلوروهبتانويك (PFHpA)، وحامض البيرفلوروكتانويك (PFOA) وحامض البيرفلورونانويك (PFNA) وحامض البيرفلوروديكانويك (PFDA) في الكائنات الحية وفي الطبيعة. وقد اكتشف وجود هذه الأحماض البيرفلورية على نطاق واسع في البيئة والحياة البرية. ووجد حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني في البيئة القطبية الشمالية حيث وصل هذا الحامض إلى مستويات عالية للغاية (فعلى سبيل المثال كان مستواه هو الأعلى من بين جميع المواد الكيميائية المتعددة الفلور، التي تجري دراستها حالياً، في تجمعات الجليد البحرية والثلوج، وفاقته مستويات الملوثات العضوية الثابتة المحظورة بالفعل، مثل المركبات الثنائية الفينيل المتعددة الكلور (PCBs) والإثيرات الثنائية الفينيل الخماسية البروم (PBDEs)).^(٧٨) وتزداد الخطورة البيئية، بما في ذلك الميل إلى التراكم بيولوجياً، طردياً مع طول السلسلة، بيد أن جميع السلاسل الألكيلية البيرفلورية مقاومة كلياً للتحلل في الطبيعة.

واو - المتبلمرات التساهمية المفلورة

١٦٣ - تسوق شركة دوبونت الكثير من متبلمرات زونيل التساهمية للعديد من الأغراض مثل المتبلمر (Zonyl® G Fabric Protector) المستخدم في المنسوجات والذي يتكون من المتبلمر استر دوديسيل حامض ٢-ميثيل-٢-البروينويك مع ١٠-١٥٪ ألفا - فلورو- أوميغا - [٢]- [٢]-ميثيل-١-أكسو-٢-بروينيل [أكسي] إيثيل بولي (ثاني فلوريد الميثيلين) (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٥٨-٥٨-٦٥٦٠٥).

١٦٤ - أما المنتج (Foraperle® 225) من شركة دوبونت فهو متبلمر تساهمي أكريلي مفلور (٢٥٪) في وسط مذيب (٧٥٪ خلاص البيوتيل) يستخدم في صقل وحماية الجلود والأجزاء المنجدة في السيارات من

(٧٨) معلومات قدمها مجلس "انويت" القطبي في عام ٢٠١١.

خلال طرد الماء والزيوت. ويحتوي هذا المنتج على المركب ٢-حامض البروبينويك، ٢-ميثيل-، سادس ديسيل الإستر (أكريلات الميثان السداسية الديسيل)، متبلمرات تحتوي على ٢-هيدروكسي إيثيل الميثاكريلات، غاما - أوميغا - بيرفلورو -ك.١-ك.١- ألكيل الأكريلات وميثاكريلات الاستيريل (رقمها في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٠٣٧٤٣-٠٣-٧). وهناك متبلمر تساهمي أكريلي مفلور آخر هو متبلمر ميثاكريلات الدوديسيل الذي يحتوي على ألفا - فلورو - أوميغا - [٢]-[١- أكسو أوكتاديسيل) أكسي]-إيثيل]- بولي (ثاني فلوريد الميثيلين) (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٦٥٥٣٠-٦٥-٦)، ويستخدم بتركيز قدره ٠،٠٨٥-٠،٤٥٪.

١٦٥- وقد حُظر في كندا تصنيع أو استخدام أو استيراد أو بيع أو عرض بيع مادة ٢- حامض البروبينويك، ٢-ميثيل-، سادس ديسيل الإستر (أكريلات الميثان السداسية الديسيل)، متبلمرات تحتوي على ٢-هيدروكسي إيثيل الميثاكريلات، غاما - أوميغا - بيرفلورو -ك.١-ك.١- ألكيل الأكريلات وميثاكريلات الاستيريل (رقمها في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٠٣٧٤٣-٠٣-٧)، نظراً لكونها سليفة تفضي إلى تكون أحماض/أملاح كربوكسيلية بيرفلورية (PFCAs) طويلة السلسلة. وقد حُظرت كذلك المواد التالية:

(أ) نواتج التفاعل هكسان، ١،٦-ثاني آيسوسياناتو-، المتبلمر المتجانس الذي يحتوي على ألفا-فلورو-أوميغا-٢-هيدروكسي إيثيل - بولي (ثاني فلوريد الميثيلين)، كحولات متفرعة بما ١٦-٢٠ ذرة كربون و ١-أوكتاديكانول؛

(ب) ٢-حامض البروبينيك، ٢-ميثيل -، ٢-ميثيل بروبييل إستر، متبلمر يحتوي على بيوتيل ٢- بروبينوات و ٢،٥- فيورانديون، غاما - أوميغا - بيرفلورو -ك.١٨-ك.١٤- ألكيل الإستر، أصله رابع بيوتيل بترين الكربوبيروكسوات؛

(ج) ٢-بروبين-١-ول، نواتج تفاعل تحتوي على خامس فلوريد يوديد إيثان رابع فلوريد إيثيلين التيلومر، متزوع الهيدروجين ومضاف إليه اليود، نواتج تفاعل تحتوي على الإيبكيلوروهيدرين وثالث إيثيلين التترامين.

١٦٦- وفي معظم الحالات يكون التركيب المحدد للمنتجات والمواد الفعالة في هذه المنتجات من الأسرار التجارية التي لم يكشف عنها الموردون.

١ - الآثار الصحية للمتبلمرات التساهمية المفلورة

١٦٧- يوجد نقص في البيانات الصحية المحددة عن المادة المفلورة الفعالة إلا أن التركيبة المطروحة في الأسواق، والتي تحتوي على مذيبات ومتبلمرات تساهمية غير مفلورة، قد خضعت للاختبار على نحو متكرر، ويمكن تتبع نتائج تلك الاختبارات على الإنترنت.^(٧٩) والبوليمرات هي بشكل عام قليلة/منخفضة الامتصاص ومنخفضة السمية.

(٧٩) www.nicnas.gov.au/publications/CAR/new/NA/NAFULLR/NA0600FR/NA651FR.pdf;

www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudypdf_final.pdf

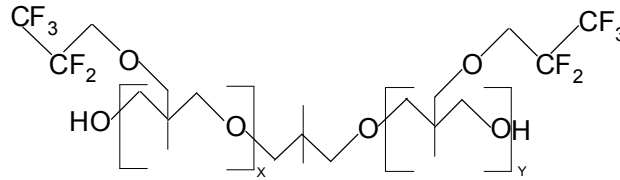
٢ - الآثار البيئية للمتبلمرات التساهمية المفلورة

١٦٨- لا تتوفر بيانات. وربما تكون المذيبات ونواتج تحلل المتبلمرات هي فقط الخطرة. والنواتج النهائية للتحلل قد تكون هي الأحماض البيرفلوروالكانوبوكية (PFAAs)، بما فيها حامض البيرفلوروكتانويك (PFOA).

زاي - البولي إثرات المفلورة

١٦٩- تنتج مؤسسة أومنونا للحلول (OMNOVA Solutions Inc.) بالاسم التجاري بولي فوكس (PolyFox™) مجموعة من المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي القصيرة السلسلة القائمة على البولي إثرات المفلورة التي يزيد وزنها الجزيئي عن ١٠٠٠ وتحتوي على سلاسل جانبية بيرفلوروالكيلية من خامس فلوريد الإيثيلين (C₂F₅) أو ثالث فلوريد الميثان (CF₃). وتتضمن منتجات البولي فوكس مواد أنيونية وغير أنيونية خافضة للتوتر السطحي ومشتقات وبوليولات أكريلية غير متبلرة يمكن معالجتها بالأشعة فوق البنفسجية.

١٧٠- وتوضح الأشكال التالية التركيب الأساسي لمركبات البولي فوكس ٦٥٦ (PolyFox™ 656) (y+x يساوي ٦ تقريباً):



١٧١- وتتميز هذه المواد الخافضة للتوتر السطحي على ما يبدو بتوتر سطحي معتدل وليس منخفضاً بالقدر الذي تتميز به المواد التقليدية المفلورة الخافضة للتوتر السطحي. ويُزعم أن المواد الجديدة الخافضة للتوتر السطحي تتمتع بفاضة معالجة واسعة كما أن تداخلها أقل مع المركبات الأخرى. وتحسن جودة الطلاء مع انخفاض القدرة على تكوين الرغوة. والخاصية الأخيرة هي عامل مهم في إنتاج ومعالجة الطلاءات المحمولة مائياً.

١٧٢- وقد استخدمت مواد البولي فوكس الفلورية الخافضة للتوتر السطحي في تركيبات الطلاء المائية أو المحمولة على المذيبات في أشباه الموصلات. وقد تم في العديد من الحالات الحصول على خواص تبلل وتدفق وتسوية ممتازة في طلاءات أشباه الموصلات.

١٧٣- علاوةً على ذلك، فإن سلسلة (أو أكسيد الألكين) المتبلر الموجودة في جميع مواد البولي فوكس هي بطبيعتها ذات معامل انكسار منخفض مقارنةً بالبوليمرات التجارية الأخرى مثل المواد الأكريلية. كما أن وجود سلاسل جانبية زوجية قصيرة جداً (CF₃، -C₂F₅) يؤدي إلى المزيد من الخفض لمعامل الانكسار، وقد استخدمت مواد البولي فوكس كطبقات مضادة للانعكاس في تطبيقات المواد الحساسة للضوء وشاشات العرض البلوري السائلي (LCD). وحالياً تستخدم تركيبة البولي فوكس كمادة خافضة للتوتر السطحي في منتجات تلميع الأرضيات بالولايات المتحدة وأوروبا وآسيا.

١٧٤- وتتميز منتجات البولي فوكس حالياً بأسعار تنافسية مقارنةً بأي مادة جديدة قائمة على ست ذرات كربون لكنها أغلى ثمناً من المواد القائمة على ثنائي ذرات كربون التي يجري التخلص منها تدريجياً.^(٨٠)

١ - الآثار الصحية للبولي إيثرات المفلورة

١٧٥- السمية الحادة للبولي إيثرات المفلورة منخفضة (الجرعة المميتة المتوسطة أكبر من ٢ غم/كغم من وزن الجسم) لكن هذه المادة يمكن أن تهيج البشرة والجهاز التنفسي. ولا تتوفر بشكل عام بيانات في هذا الصدد.

٢ - الآثار البيئية للبولي إيثرات المفلورة

١٧٦- تتميز البولي إيثرات المفلورة بوزن جزيئي كبير يجعلها أقل حريةً في الانتقال عبر الأغشية البيولوجية ولذلك فهي أقل توفراً من الناحية البيولوجية. علاوةً على ذلك فإن الرابطة الموجودة في الهيكل الرئيسي للبوليمر في جزيئات البولي فوكس هو رابطة إيثرية، وهي رابطة أكثر ثباتاً من الناحية البيئية مقارنةً مثلاً بالروابط الإسترية/الأميدية التي تتميز بها سلفونات بيرفلوروكتان والمواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي القائمة على التيلومرات. هذا الأمر يجعل جزئ البولي فوكس أكثر مقاومةً للتحلل إلى أحماض كربوكسيلية ذات وزن جزيئي أقل. ويتميز البولي فوكس بسمية حادة منخفضة فيما يتعلق بالكائنات الحية المائية ولا يعرف عنه أنه يتراكم بيولوجياً.

١٧٧- ولمنتجات بولي فوكس على ما يبدو تأثيرات بيئية أقل مقارنةً بجميع المواد الفلورية الأخرى الخافضة للتوتر السطحي المطروحة في الأسواق. والسبب في ذلك هو أن مواد البولي فوكس تستخدم قاعدة من ذرة كربون واحدة أو ذرتي كربون بدلاً من قاعدة تيلومرية بها ثنائي أو ست ذرات كربون.

حاء - السيلوكسانات وبوليمرات السيليكون

١٧٨- السيلوكسانات هي مواد كيميائية تحتوي على وحدات لها صيغة عامة هي (R_2SiO) حيث تمثل (R) إما ذرة هيدروجين أو زمرة هيدروكربونية. ويمكن أن تكون هذه المركبات مستقيمة السلسلة أو حلقية كما أنها تتفاوت من حيث الوزن الجزيئي من بضع مئات إلى مئات الآلاف من الغرامات/مول للبوليمرات. والسيلوكسانات هي الكتل البنائية لمنتجات السيليكون.

١٧٩- إن السيلوكسانات الرئيسية المثيرة للاهتمام من المنظور البيئي هي سيلوكسانات الميثيل المتطايرة التي تحتوي على هيكل أساسي من أكسيد السيليكون (SiO) ، خصوصاً السيلوكسانات الحلقية المعروفة بالأسماء D4 وD5 وD6 والسيلوكسانات المفتوحة السلسلة المعروفة بالأسماء MM (أو HMDS) وMDM وMD2M وMD3M. ويبين الجدول ٦ هذه المركبات.

(٨٠) معلومة شخصية من ريتشارد توماس، شركة أومونفا، كانون الثاني/يناير ٢٠١٠.

الجدول ٦: السيلوكسانات المثيرة للاهتمام حديثاً^(٨١)

الاختصار	الاسم	الرقم في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية	التركيب
D4	ثامن ميثيل رابع السيلوكسان الحلقي Octamethyl cyclotetrasiloxane	٢-٦٧-٥٥٦	
D5	عاشر ميثيل خامس السيلوكسان الحلقي Decamethyl cyclopentasiloxane	٦-٠٢-٥٤١	
D6	ثاني عشر ميثيل سادس السيلوكسان الحلقي Dodecamethyl cyclohexasiloxane	٦-٩٧-٥٤٠	
MM (or HMDS)	سادس ميثيل ثاني السيلوكسان Hexamethyl disiloxane	٠-٤٦-١٠٧	
MDM	ثامن ميثيل ثالث السيلوكسان Octamethyl trisiloxane	٧-٥١-١٠٧	
MD2M	عاشر ميثيل رابع السيلوكسان Decamethyl tetrasiloxane	٨-٦٢-١٤١	
MD3M	ثاني عشر ميثيل خامس السيلوكسان Dodecamethyl pentasiloxane	٩-٦٣-١٤١	

١٨٠- ومن بين السيلوكسانات المستخدمة تجارياً تنتج المواد D4 وD5 وMM بكميات كبيرة في الاتحاد الأوروبي. والمركبان الأُولان هما الأكثر استخداماً في بلدان الشمال الأوروبي.^(٨٢)

١٨١- وركزت الأنشطة الحديثة في النصف الشمالي من الكرة الأرضية على بحث الوجود البيئي للسيلوكسانات المشار إليها أعلاه والتي تستخدم في عدد كبير من المنتجات الصناعية والاستهلاكية مثل موانع التسرب وأنواع الوقود ومواد تلميع السيارات ومواد التنظيف والعوامل المضادة للرغوة وشموع السيارات ومنتجات العناية الشخصية والمنتجات الطبية البيولوجية.^(٨٣) إن الاستخدام الواسع النطاق للسيلوكسانات وتطبيقاتها الواسعة وتطايرها العالي وتأثيراتها السامة المحتملة قد أثارَت القلق بشأن هذه المركبات في العديد من فروع العلوم البيئية. وتشير الدراسات الحديثة إلى أن السيلوكسانات منتشرة على نطاق واسع في البيئة.

www.norman- Cousins AP, Kaj L, Broström-Lundén E. 2009. Siloxanes in the Nordic *environment*. (٨١)
.Norman Bulletin no. 1.network.net

Kaj L, Schlabach M, Andersson J, Cousins AP, Schmidbauer N, Brorström-Lundén E. 2005. (٨٢)
.Siloxanes in the Nordic Environment. TemaNord 2005:593

Lassen C, Hansen CL, Mikkelsen SH, Maag J. 2005. Siloxanes – consumption, toxicity and (٨٣)
.alternatives. Environmental Project no. 1031. Danish Environmental Protection Agency

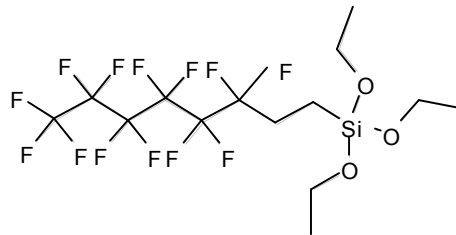
١٨٢- وهناك فئة أخرى من مشتقات السيليكون لها خواص مميزة خافضة للتوتر السطحي هي بولي إيثرات السيليكون. والجهات المصنعة الرائدة في هذا المجال هي بلوستار (Bluestar) وداو كرونغ (Dow Corning) وإيفونك غولدشميت (Evonik-Goldschmidt) ومومنتف (Momentive) ووكر (Wacker). أما الشركات الأخرى فتبيع مزائج ذات تركيبة خاصة تستخدم في تطبيقات محددة.

١٨٣- وتسوق شركة بلوستار للسيليكون بعض بدائل سلفونات البيرفلوروكتان القائمة على السيليكون بالاسم التجاري أدفانتكس (Advantex™) لاستخدامها في تطبيقات المنسوجات.

١٨٤- وتنتج شركة وورلي شومي (Worlée-Chemie) بوليمرات سيليكون يمكن استخدامها في الكثير من الحالات في صناعة الدهانات والأحبار كبداية للمواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي بوصفها عوامل تبليل. ويعتبر المنتج (WorléeAdd® 340) بولي إيثر سيليكون معدل خاص غير أيوني منخفض اللزوجة (يحتوي على ٣- (بولي أكسي إيثيلين) بروبييل سابع ميثيل ثالث السيلوكسان، رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٦٧٦٧٤-٦٧-٣). ويمكن لهذا المنتج تحسين التبلل السطحي للنظم المائية على مواد تحتية صعبة مثل البولي إيثيلين والبولي بروبيلين أو مواد تحتية ملوثة. ويتمتع المنتج بتوتر سطحي منخفض ويُزعم بأنه شديد الفعالية في تحسين تبلل وانتشار وتسوية الطلاءات المحمولة في الماء وإزالة التشوهات السطحية بدون الحاجة للتثبيت بالرغوة. كذلك يُزعم أن هذا المركب ليس له في العادة تأثير سلبي على إعادة الطلاء.

١٨٥- وهناك منتج آخر هو (WorléeAdd® 345)، وهو مزيج من بولي إيثر السيليكون (١٠-١٥٪) والسلفوسكسينات الثنائية الأوكثيل (٥٠-٥٥٪) في الإيثانول والماء. ويمكن استخدام هذه المادة الخافضة للتوتر السطحي لتحسين خواص التبلل للطلاءات المائية لمختلف المواد التحتية، حيث يتم أيضاً تعزيز النفاذ إلى داخل الأسطح الماصة.

١٨٦- وتوجد أيضاً المشتقات البيرفلوروالكيلية للسيلوكسانات: ه١، ه١، ه٢، ه٢ - بيرفلوروالكيل ثالث إيثوكسي سيلان، وهو مادة فعالة للزجاج والمعالجة السطحية.^(٨٤) وقد تم في الدايمرك حظر أحد هذه المركبات، وهو ثالث إيثوكسي سيلان البيرفلوروالكيل (ه١، ه١، ه٢، ه٢ - بيرفلوروالكيل ثالث إيثوكسي سيلان). والصيغة التركيبية لهذا المركب هي:



١ - الآثار الصحية للسيلوكسانات وبوليمرات السيليكون

١٨٧- بحثت دراسة أجراها المعهد الوطني للأغذية في الجامعة التقنية بالدايمرك الآثار السامة للسيلوكسانات كمجموعة من أجل وضع معيار جودة للهواء المحيط قائم على أسس صحية. وقد تم

دراسة الآثار السامة للمركبات (D3) و(D4) و(D5) و(D6) و(HMDS) باستخدام طريقة "الاستقراء من خلال المقارنة" التي تستند إلى التماثل في التركيب وعلاقته بالسمية. ويبدو مركب السيلوكسان (HMDS) المفتوح السلسلة أقل قدرة على التأثير السام على الكلية لكنه أكثر قدرة على التأثير السام على الرئة مقارنةً بالمواد الحلقية. كذلك لوحظ انخفاض السمية مع زيادة طول السلسلة. وقد تم تحديد معيار لجودة الهواء المحيط هو ٠,٠١ ملغم/م³ استناداً إلى السمية الرئوية، بما في ذلك معامل سلامة قدره ٢٥٠^(٨٥) ولا توافق صناعة السيليكون على نتائج هذه الدراسة.^(٨٦)

١٨٨- وقد جرى منذ سنوات مضت تقييم بوليمرات السيليكون من خلال دراسة شاملة نشرها المركز الأوروبي للسمية الإيكولوجية للمواد الكيميائية وسميتها (ECETOC).^(٨٧)

١٨٩- وقد خضعت بوليمرات السيلوكسانات الثنائية الميثيل المنخفضة الوزن الجزيئي للدراسة المكثفة من جانب هذه الصناعة بغية تحديد بياناتها المتعلقة بالسلامة. وقد أظهرت هذه الدراسات أن هذه البوليمرات التي خضعت للدراسة ذات قدرة منخفضة على التأثير السام.

١٩٠- ونشرت اللجنة العلمية المعنية بالمنتجات الاستهلاكية في الاتحاد الأوروبي رأياً بشأن المركب (D4) لم يتم فيه التشكيك في سلامة استخدام هذا المركب كمكون من مكونات مواد التجميل.^(٨٨) أما في الولايات المتحدة فإن فريق استعراض مكونات أدوات التجميل على وشك نشر تقييمه النهائي لسلامة السيلوكسانات الحلقية و(D3) و(D4) و(D5) و(D6) و(D7). وقد خلص الفريق إلى أن المركبات (D4) و(D5) و(D6) و(D7) آمنة عند استخدامها في مواد التجميل. أما المركب (D3) فسيحذف من قائمة الأسماء الدولية لمكونات مواد التجميل نظراً لأنه ليس منتجاً تجارياً.

١٩١- بيد أن الدراسات الأخرى للسيلوكسانات تشير إلى أن هذه المركبات ضارة على ما يبدو إذا استنشقت وأن التعرض لها ربما يؤدي إلى تلف خطير في العينين. وقد يؤدي التلامس المطول والمتكرر بين المنتج (WorléeAdd® 340) والبشرة إلى حدوث تهيج بها. وباختصار فإن المعارف المتعلقة بسمية السيلوكسانات لا تزال غير مكتملة.

١٩٢- وقد حُظر في الدنمارك السيلوكسان المتعدد الفلوروالكيل الذي تمت مناقشته أعلاه بسبب حدوث تلف في الرئتين في فئران التجارب.^(٨٩)

Greve K, Nielsen E, Ladefoged O. 2008. Toxic effects of siloxanes: group evaluation of D3, D4, D5, D6 and HMDS in order to set a health-based quality criterion in ambient air. *Toxicology Letters* 180: S67 (٨٥)

معلومة شخصية من باسكال لويس كيلوت، شركة بلوستار لمركبات السيليكون، ١١ شباط/فبراير ٢٠١٠. (٨٦)

European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. 1994. Joint Assessment of Commodity Chemicals 026 - Linear Polydimethylsiloxanes (CAS no. 63148-62-9) available at www.ecetoc.org/index.php?mact=MCSOap.cntnt01.details,0&cntnt01by_category=3&cntnt01order_by=Reference%20Desc&cntnt01template=display_list_v2&cntnt01display_template=display_details_v2&cntnt01document_id=96&cntnt01returnid=91; updating of this report is in progress (٨٧)

http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_035.pdf (٨٨)

Nørgaard AW, Larsen ST, Hammer M, Poulsen SS, Jensen KA, Nielsen GD, Wolkoff P. 2010. Lung damage in mice after inhalation of nanofilm spray products: the role of perfluorination and free hydroxyl groups. *Toxicological Sciences* 116 (1): 216-224 (٨٩)

٢ - الآثار البيئية للسيلو كسانات وبوليمرات السيليكون

١٩٣- تنتشر السيلوكسانات على نطاق واسع في النصف الشمالي من الكرة الأرضية. إن هذه المركبات هي بشكل عام مركبات شديدة الثبات وشديدة المقاومة للتحلل، وهي لا تتحلل في البيئة. وتوجد هذه المركبات أيضاً في المنطقة القطبية الشمالية وبالتالي فهي تخضع لانتقال بعيد المدى.^(٩٠) وتتركز السيلوكسانات الحلقية والسيلوكسانات ذات السلسلة القصيرة المفتوحة بيولوجياً في الكائنات الحية المائية. وربما تكون هذه السيلوكسانات سامة للأحياء المائية فهي تتراكم بيولوجياً، بيد أنه لا تزال هناك ثغرات في معارفنا.

١٩٤- ووفقاً لصحيفة بيانات سلامة المواد الخاصة بالمنتج (WorléeAdd® 340) فإن بوليمر السيليكون في هذا المنتج مصنّف على أنه خطر من الناحية البيئية حيث ربط بعبارتين من العبارات المبينة للمخاطر (R-phrases) هما R51 (”سام للكائنات الحية المائية“) و R53 (”ربما يؤدي إلى آثار ضارة طويلة الأجل في البيئة المائية“). وتشير العبارة ’R53‘ إلى أن هذه المادة تتراكم بيولوجياً.

١٩٥- وقد صنفت كندا مركب خامس السيلوكسان الحلقى العشاري الميثيل (D5) ومركب رابع السيلوكسان الحلقى الثماني الميثيل (D4) على أنهما ”مركبان سامان بطبيعتهما للأحياء البرية“.^(٩١)

١٩٦- وقد خضعت السيلوكسانات الحلقية D4 و D5 و D6 إلى تقييم لمخاطرها البيئية من جانب وكالة البيئة في المملكة المتحدة باستخدام التوجيهات التقنية للاتحاد الأوروبي. ويمكن الاطلاع على استعراض للخواص البيئية للسيلوكسانات الحلقية على شبكة الإنترنت.^(٩٢)

طاء - المواد العطرية المضاف إليها البروبيل

١٩٧- تنتج شركة روتغرز كوريها للمذيبات (Rütgers Kureha Solvents) العديد من المواد العطرية الخافضة للتوتر السطحي بالاسم التجاري روتاسولف (Ruetasolv®). وتقوم هذه المنتجات على النفثالينات المضاف إليها البروبيل والمركبات الثنائية الفينيل المضاف إليها البروبيل ويمكن استخدامها كعوامل طاردة للماء في مختلف التطبيقات مثل أنظمة الوقاية من التآكل والدهانات البحرية والراتينجات وأحبار الطباعة والطلاءات والتطبيقات الكهربائية والإلكترونية والميكانيكية.

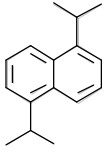
١٩٨- ويمكن أن تستخدم هذه المنتجات أيضاً كملدنات وكمواد مساعدة لتكوين طبقة رقيقة في الدهانات المستحلبة والمواد اللاصقة. إن نفثالينات الأيزوبروبيل ومركبات بايفينيل الأيزوبروبيل العديدة هي مواد شديدة الكره للماء تلائم جميع المواد الخام تقريباً مثل راتينجات الإيبوكسي وراتينجات البولي يوريثان والإسترات الراتينجية والراتينجات الهيدروكربونية والبوليستيرين والإلاستومرات والمواد المشتتة والمستحلبات ومتبلمرات الإستيرين والأكريلات التساهمية وحلات الفاينيل والمتبلمرات التساهمية من حلات فاينيل الإيثيلين والزيوت المعدنية والقار.

(٩٠) معلومات قدمها مجلس ”انويت“ القطبي في عام ٢٠١١.

(٩١) www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca

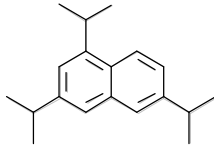
(٩٢) www.cyclosiloxanes.eu

١٩٩- والمنتجات العطرية المضاف إليها البروبيل هي جميعها سوائل لا لون لها وتبلغ نقطة غليانها زهاء ٣٠٠م° وتتميز بدرجة ذوبان منخفضة للغاية في الماء.



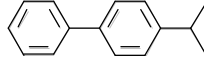
Ruetasolv DI

رقمه ٩-٦٢-٣٨٦٤٠



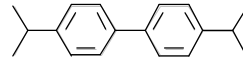
Ruetasolv TTPN

رقمه ٨-٣٧-٣٥٨٦٠



Ruetasolv BP 4201

رقمه ١-٩٠-٦٩٠٠٩



Ruetasolv BP 4103

الرقم في سجل د.م. ك ٢-٧٨-٢٥٦٤٠

١ - الآثار الصحية للمواد العطرية المضاف إليها البروبيل

٢٠٠- يمكن أن يؤدي المركبان ٤،١- آيزوبروبيل -١،١- ثاني الفينيل (Ruetasolv BP 4103) و٤،١،٤،١- ثاني آيزوبروبيل -١،١- ثاني الفينيل (Ruetasolv BP 4201) إلى حدوث حساسية بالبشرة أو التهاب البشرة عند التلامس المتكرر مع البشرة، كما أن التعرض الطويل الأجل يسبب تهيجاً في العينين والأنف والحنجرة والأغشية المخاطية والقناة التنفسية. ويتمتع المركب ٤،١- آيزوبروبيل -١،١- ثاني الفينيل بسمية حادة منخفضة للغاية حيث تصل قيم الجرعة المميتة المتوسطة عن طريق الفم للجرذان إلى أكثر من ٤ غم/كغم. بيد أنه أُبلغ عن حدوث تلف في الجهاز العصبي المركزي والكبد والكلية بوصفه تأثيراً مزمناً لتلك المادة الكيميائية في الحيوانات.

٢٠١- أما النفثالينات المضاف إليها الآيزوبروبيل فهي أيضاً مواد مهيجة. إن السمية الحادة للنفثالين الثنائي الآيزوبروبيل (Ruetasolv DI) منخفضة جداً حيث تبلغ قيمة الجرعة المميتة المتوسطة عن طريق الفم للجرذان ٣٩٠٠ ملغم/كغم.

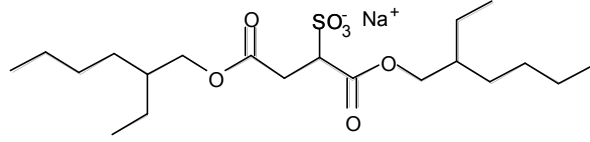
٢ - الآثار البيئية للمواد العطرية المضاف إليها البروبيل

٢٠٢- تتميز المركبات الثنائية الفينيل والنفثالينات بمعامل تفرق عالي في الأوكتانول/الماء ($\log K_{ow}$)، كما أن معامل التركيز البيولوجي (BCF) لهذه المواد يزيد عن ١٠٠. ولذلك فإن هذه المواد الكيميائية ربما تكون قادرة على التراكم بيولوجياً. ويبدو الشق الثنائي الفينيل قادراً على التحلل البيولوجي بسهولة بينما يتحلل شق النفثالين ببطء. وتدل المعلومات الشحيحة المتاحة على أن المركبات الثنائية الفينيل ذات سمية حادة للكائنات الحية المائية غير أنه يبدو أن النفثالين ليس له تأثيرات سامة حادة على أنواع الأسماك التي خضعت للدراسة.

ياء - السلفوسكسينات

٢٠٣- تنتج العديد من الشركات مواداً خافضةً للتوتر السطحي قائمة على ٥٠-٧٥٪ من ملح ثنائي (٢-إيثيل هكسيل) سلفوسكسينات الصوديوم الذي يمكن استخدامه كعامل تبليل للنظم المائية في المنظفات والدهانات والطلاءات، كما يستخدم أيضاً في مبيدات الآفات.

٢٠٤- ويرد فيما يلي التركيب الكيميائي للملح ثاني (٢-إيثيل هكسيل) سلفوسكسينات الصوديوم (رقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٥٧٧-١١-٧):



٢٠٥- وفي أحد منتجات شركة باسف (BASF)، وهو المنتج (Lutensit® A-BO)، تخرج السلفوسكسينات مع الماء والإيثانول، وفي منتج من شركة كوغنيس (Cognis) وهو (Hydropalat® 875) تخرج السلفوسكسينات مع الماء ومركب ٢،٢- ثاني ميثيل بروبان -٣،١-الديول.

٢٠٦- ويمكن استخدام منتج شركة كوغنيس (Cognis) كعامل تبليل في أنظمة الطلاءات المائية، وهو ملائم على وجه الخصوص للمواد التحتية التي يصعب تبليلها مثل اللدائن والمعادن وطبقات السيليلوز الرقيقة والورق والزجاج المعالج بالسيليكون. كذلك يمكن استخدام هذه المادة الخافضة للتوتر السطحي كمادة مستحلبة في البلمرة الاستحلابية. وهناك مجال آخر يمكن استخدام هذه المادة فيه كبديل للمواد المفلورة الخافضة للتوتر السطحي وهو تحسين مستوى قبول اللون في مركبات الأصباغ المائية في مختلف الطلاءات. ويشكل هذا المنتج رغوة معتدلة الحجم.

٢٠٧- وتنتج شركة مونزنغ شومي (Münzing Chemie) أيضاً مادة خافضة للتوتر السطحي هي الإداپلان (Edaplan® LA 451) قائمة على مشتق من السلفوسكسينات في الماء والإيثانول. ويمكن أن تستخدم هذه المادة كعامل تبليل في الدهانات والطلاءات المائية. ولم يتم الكشف عن هوية السلفوسكسينات المستخدمة. ويُزعم أن لهذا المنتج خواص تبليل جيدة ولا يزيد توليد الرغوة وله قدرة جيدة على إعادة الطلاء. ويتمتع المنتج بتوتر سطحي معتدل، والتطبيقات التي يستخدم فيها هي دهانات الزينة وطلاءات الخشب والأثاثات وطلاءات المركبات وطلاءات الإصلاح والطلاءات الصناعية وأحبار الطباعة وطلاءات الطباعة.

١ - الآثار الصحية للسلفوسكسينات

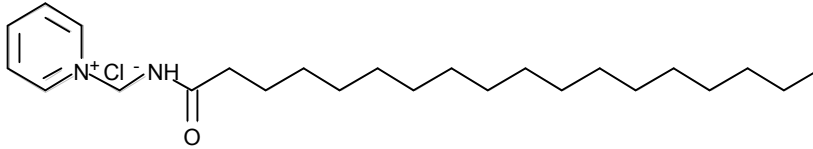
٢٠٨- المعلومات عن السمية شحيحة. إن السلفوسكسينات هي مواد مهيجة للعينين والبشرة والجهاز التنفسي، خصوصاً عند ملامستها على نحو مطول أو متكرر. ولوحظ حدوث التهاب بالبشرة كتأثير طويل الأجل مع انخفاض نشاط الجهاز العصبي المركزي وإحداث تلف في القلب والكبد والأعضاء المكونة للدم. وتتميز المادة ثاني (٢-إيثيل هكسيل) السلفوسكسينات بسمية حادة منخفضة عند ابتلاعها (الجرعة المميتة المتوسطة (عن طريق الفم في الجرذان) = ١،٩ غم/كغم). وتشير المعلومات المتوفرة في مصرف بيانات المواد الخطرة التابع لحكومة الولايات المتحدة إلى أن هذه المادة ذات سمية طفيفة للإنسان (عند ابتلاعها) وربما تتراوح الجرعة القموية المميتة (للإنسان) من ٥-٠،٥ غم/كغم. والمستقلب المحتمل لهذه المادة هو ٢-إيثيل هكسانول المتفرع وهو مادة قد تؤثر على الإنجاب.

٢ - الآثار البيئية للسلفوسكسينات

٢٠٩- يتحلل مركب ثاني (٢- إيثيل هكسيل) السلفوسكسينات بيولوجياً بسهولة ولا يتراكم بيولوجياً على الأرجح. بيد أن قيمة الجرعة المميتة المتوسطة خلال فترة ٩٦ ساعة ($^{96h}LC_{50}$) والتي تتراوح من ١٠-١٠٠ ملغم/ل لسماك الأيد *Leuciscus idus* (وهو سمك صغير شبوطي الشكل يعيش في المياه العذبة) تظهر أن السلفوسكسينات ضارة بالكائنات الحية المائية. وهناك حاجة للمزيد من المعلومات من أجل إجراء تقييم دقيق.

كاف - كلوريد بيريدين الاستيراميدوميثيل

٢١٠- كلوريد بيريدينيوم ١- (الاستيراميدوميثيل) هو مادة كتيونية تقليدية خافضة للتوتر السطحي تستخدم في المنسوجات. وقد طرحت شركة آي سي آي (ICI) هذه المادة في الأسواق في السابق بالاسم فيلان بي إف (Velan PF):



٢١١- وتتفاعل هذه المادة مع السيليلوز في درجات الحرارة العالية مكونةً طبقة متينة طاردة للماء على القطن. بيد أنه اكتشف لاحقاً أن هذا التفاعل لا يتم إلا على أسطح الأقمشة وأن درجة الحرارة العالية المستخدمة في المعالجة تضعف نسيج القماش. ويتعين إضافة حالات الصوديوم لمنع تحلل السيليلوز بواسطة كلوريد الهيدروجين المتكون. كذلك يتميز البيريدين المتحرر أثناء التفاعل برائحة كريهة ما يستلزم تنظيف القماش بعد المعالجة. وقد أدت الخواص السامة للبيريدين إلى وقف استخدامه في سبعينات القرن الماضي عندما ازداد التنظيم الحكومي لمثل هذه المواد. وربما يُقِيمُ البيريدين في الوقت الحالي على نحو مختلف. ولا تتوفر معلومات إضافية عن خواص هذه المادة.

١ - الآثار الصحية لكلوريد بيريدين الاستيراميدوميثيل

٢١٢- لا توجد بيانات منشورة عن هذه المادة الكيميائية.

٢ - الآثار البيئية لكلوريد بيريدين الاستيراميدوميثيل

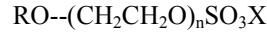
٢١٣- لا توجد بيانات منشورة عن هذه المادة الكيميائية.

لام - إيشر وأمينات وكبريتات غليكول البولي برويلين

٢١٤- من البدائل المحتملة للمواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي في بعض التطبيقات المواد الأنيونية الخافضة للتوتر السطحي القائمة على الكحولات الأليفاتية. إن المنتج (Emulphor® FAS 30) الذي تنتجه شركة باسف (BASF) هو ملح صوديوم منتج من كبريتات إيشر بولي غليكول الكحول الدهنية التي يفضل استخدامها في البلمرة الاستحلابية لإسترات الأكريلات والميثاكريلات وإسترات الاستيرين والفانيل. وتخلط هذه المستحلبات الأنيونية أيضاً مع درجات من المنتج (Emulan®) غير الأيوني من أجل الحصول على الخواص المرغوبة نحو الحجم المحدد للجسيمات أو ثبات المستحلب. ونظراً لخواص

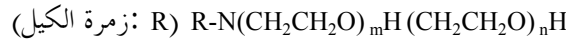
”الإرغاء“ التي تتميز بها كبريتات إيثر بولي غليكول الكحول الدهنية فإن هذه الكبريتات تستخدم أيضاً في مواد التجميل ورغاوي مكافحة الحرائق.

٢١٥- والصيغة العامة لكبريتات إيثر بولي غليكول الكحول الدهنية هي:



حيث تمثل R' زمرة ألكيل و/أو ألكينيل مستقيمة أو متفرعة السلسلة بها، على سبيل المثال، من ١٢ إلى ١٦ ذرة كربون، وتمثل n رقماً يتراوح بصورة أساسية من ٢ إلى ٤ بينما تمثل X كتيوناً مختاراً من زمرة تتكون من الصوديوم أو الأمونيوم أو الأمونيوم المستبدل.

٢١٦- وهناك مادة غير فلورية خافضة للتوتر السطحي ذات صلة هي الإثنون® 'Enthone' (أمين الأوليل المضاف إليه الإيثوكسيل، ورقمه في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية ٢٦٦٣٥-٩٣-٨)، تستخدم في الطلاء بالكروم لأغراض الزينة وفي الكثير من التطبيقات الأخرى. (٩٣) والصيغة العامة لهذه المادة هي:



١- الآثار الصحية لإيثر وأمينات وكبريتات غليكول البولي برويلين

٢١٧- يتميز المنتج (Emulphor FAS 30) بسمية حادة منخفضة عند الابتلاع (الجرعة المميتة المتوسطة عن طريق الفم أكبر من ٢ غم/كغم من وزن الجسم) كما أنه لا يعتبر مادة مهيجة. وهناك نقص في البيانات عن هذه المادة الكيميائية. إن الإثنون (Enthone) وأمينات غليكول البولي إيثيلين الأخرى هي مستحلبات غير سامة وغير مهيجة وغير أيونية.

٢- الآثار البيئية لإيثر وأمينات وكبريتات غليكول البولي برويلين

٢١٨- يتحلل المنتج (Emulphor FAS 30) بيولوجياً بسهولة (تبلغ نسبة الإزالة أكثر من ٧٠٪ وفقاً لاختبار الفرز الخاص بالتحلل البيولوجي الذي تجريه منظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي (301E)). كذلك يتميز المنتج على ما يبدو بعدم السمية الحادة للكائنات الحية المائية حيث تبلغ قيمة الجرعة المميتة المتوسطة خلال فترة ٩٦ ساعة ($^{96h}LC_{50}$) المبلغ عنها لسماك الأيد (*Leuciscus idus*) أكثر من ١٠٠ ملغم/ل. ويتحلل مركب الإثنون بيولوجياً بسهولة ويتميز بسمية منخفضة. بيد أن هناك نقص في البيانات عن هذه المواد الكيميائية.

خامساً - تقييم مقارن لسلفونات بيرفلوروكتان وبدائلها المحتملة

٢١٩- إن التقييم المقارن لسلفونات بيرفلوروكتان وبدائلها المحتملة فيما يتعلق بالاعتبارات التقنية والاجتماعية والاقتصادية والبيئية والصحية واعتبارات السلامة هو عمل شديد التعقيد يتطلب بيانات أكثر بكثير ومعلومات أخرى غير تلك المتوفرة في العادة. وغالباً ما يتوفر قدر أكبر بكثير من المعلومات عن سلفونات بيرفلوروكتان مقارنةً بما يتوفر من معلومات عن البدائل المحتملة التي قد تكون مواداً مطورة حديثاً ومشمولة بلوائح براءات الاختراعات والأسرار التجارية. لهذا السبب فإن إتباع معايير

اختيار جامدة ليس مفيداً فالمعلومات عن البدائل ستكون أكثر شحاً وستكون ذات جودة علمية أقل نظراً لأن جزءاً كبيراً منها لن يكون قد خضع لاستعراض النظراء.

٢٢٠- علاوةً على ذلك فإنه في حال توفر معلومات كافية ربما يتعين على المرء عندئذ المقارنة بصورة ذاتية بين الاعتبارات الاقتصادية القصيرة الأجل والجدوى العملية مقابل الاعتبارات الاقتصادية واعتبارات السلامة على المدى الطويل. ولن يكون أي من البدائل مثالياً وحالياً من المخاطر لكنه يجب على الأقل أن يكون أقل خطورةً من سلفونات البيرفلوروكتان. وهذا هو الحال، على سبيل المثال، في البدائل المفلورة المحتوية على سلاسل ألكيل مفلورة يقل عدد ذرات الكربون فيها عن ثماني ذرات، فهذه المركبات أقل سميةً وأقل تراكمًا بيولوجيًا لكنها تظل مقاومةً للتحلل لوقت غير محدد في البيئة.

٢٢١- وربما تكون المركبات الكيميائية المحتوية على ست ذرات كربون غير آمنة بصورة كافية. وقد تم بيان ذلك من خلال نصف العمر المماثل لسلفونات البيرفلوروهكسان مقارنةً بسلفونات البيرفلوروكتان في دم الإنسان. علاوةً على ذلك فإن المواد الكيميائية المحتوية على سلاسل مفلورة يزيد عدد ذرات الكربون فيها عن ٨ ذرات تبدو أكثر سميةً وقدرةً على التراكم بيولوجياً مقارنةً بسلفونات البيرفلوروكتان.

٢٢٢- ووفقاً للمعلومات التي قدمها مجلس المواد الفلورية في عام ٢٠١١ فقد أظهرت دراسة خاضعة لاستعراض النظراء نُشرت حديثاً أن حامض البيرفلوروهكسانويك (PFHxA)، وهو ناتج محتمل لتحلل الفلوروتيلومر السداسي الكربون، يختلف إلى حد كبير من حيث خصائصه البيولوجية مقارنةً مع سلفونات البيرفلوروهكسان السداسية الكربون (PFHxS). فعلى سبيل المثال وجد أن العديد من الأنواع تتخلص بشكل سريع من الحامض الذي يتميز بنصف عمر قصير للغاية في البلازما بينما وجد أن سلفونات البيرفلوروهكسان تتميز بنصف عمر طويل للغاية.

٢٢٣- إضافةً إلى ذلك فإنه يتعين عند مقارنة الخواص التقنية والملاءمة للاستخدام وديمومة البدائل لكل تطبيق على حدة، تقييم الاعتبارات الاجتماعية والاقتصادية، بما في ذلك التكاليف على المدى البعيد الناتجة عن الآثار البيئية والصحية؛ والفروقات بين الفروع والشركات (بما في ذلك أحجامها) والبلدان والمناطق وأهمية المنتج والقيود الاقتصادية والتكاليف الاجتماعية. أما التوفر فهو بنفس القدر على ما يبدو في جميع أنحاء العالم نظراً لأن موردي هذه البدائل هم في الأساس شركات دولية كبرى.

٢٢٤- وقد تكون البيانات المفيدة من الناحية الاقتصادية شحيحة أيضاً. وبشكل عام وجدت الدراسة الاستقصائية الدائرية^(٩٤) معلومات قليلة جداً عن أسعار البدائل رغم أن منتجي المواد البديلة قد سئلوا على وجه التحديد عن هذه المعلومات. بيد أن المعلومات المقدمة تدل على أن أسعار البدائل هي بشكل عام مماثلة لأسعار المركبات ذات الصلة بسلفونات البيرفلوروكتان. وأشارت إحدى الشركات إلى أن أسعار البدائل قد حُددت عن عمد لتكون في نفس مستوى أسعار المركبات ذات الصلة بسلفونات

(٩٤) Poulsen PB, Jensen AA, Wallström E. 2005. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA. Environmental Project 1013. Danish Environmental Protection Agency. www.mst.dk/Udgivelses/Publications/2005/06/87-7614-668-5.htm

البيرفلوروكتان. ورغم استحالة الحصول على أسعار محددة فقد وجد أن البدائل غير المفلورة في مجال الطلاءات والدهانات أقل ثمناً.

٢٢٥- وتشير معلومات أحدث إلى أن أسعار بعض البدائل قد تكون مماثلة لبعضها البعض لكنها أغلى ثمناً مقارنةً بمشتقات سلفونات البيرفلوروكتان. ويظهر الجدول ٧ بعض الأمثلة لأسعار المواد الكيميائية المستعملة في المختبرات. وقد يكون نقاء وأسعار المواد الكبيرة الحجم أقل.

الجدول ٧: أسعار مواد كيميائية أساسية مختارة متعددة الفلور مستخدمة في المختبرات^(٩٥)

المادة الكيميائية	رقمها في سجل دائرة المستخلصات الكيميائية	وزنها الجزيئي	سعر المائة غرام باليورو
فلوريد السلفونيل البيرفلوروبيوتاني (PFBSF)	٤-٧٢-٣٧٥	٣٠٣،٠٩	١٣٦
حامض السلفونيك البيرفلوروبيوتاني (PFBS)	٣-٦٦-٥٩٩٣٣	٣٠٠،١٠	١٨٠٠
حامض السلفونيك البيرفلوروكتاني (PFOS)	١-٢٣-١٧٦٣	٥٠٠،١٣	١١٢٢
فلوريد السلفونيل البيرفلوروكتاني (PFOSF)	٧-٣٥-٣٠٧	٥٠٢،١٢	٩٢
فلوروتيلومر ٢:٦ كحول	٧-٤٢-٦٤٧	٣٦٤،١٠	١٣٠
فلوروتيلومر ٢:٨ كحول	٧-٣٩-٦٧٨	٤٦٤،١٢	١٨٧
فلوروتيلومر ٢:١٠ كحول	١-٨٦-٨٦٥	٥٦٤،١٤	١٤٤٠
إيثر تاسع فلوريد بيوتيل الميثيل	٦-٠٧-١٦٣٧٠٢	٢٥٠،٠٦	٧٤٥

٢٢٦- وقد تكون البدائل الكيميائية الفلورية المحتوية على ست ذرات كربون أغلى ثمناً في الغالب من البدائل الكيميائية الفلورية المحتوية على ثماني ذرات كربون التي يجري التخلص منها تدريجياً وأصبحت نتيجةً لذلك قديمة الطراز، رغم أن الجدول يظهر عكس ذلك.

٢٢٧- وقد تكون البدائل أعلى تكلفةً عند الشراء أو الاستخدام، خصوصاً في بداية الأمر، بيد أن هذه الزيادة المحتملة في التكلفة على المدى القصير يجب أن تكون تأثيراً جانبياً مقبولاً للتخلص من مادة كيميائية شديدة الخطورة مقاومة للتحلل. وستنخفض أسعار البدائل على المدى الطويل مع ازدياد حجم السوق وزيادة المنافسة.

٢٢٨- إن الضرورة أو "المصلحة العامة" المرتبطة باستخدام ما يمكن أن تكون أيضاً من العوامل المحددة لما إذا كان يتعين الاستمرار فيه أو التخلص منه تدريجياً حتى في ظل عدم وجود بدائل تبدو جيدة. ولسلفونات البيرفلوروكتان تطبيقات مفيدة بالطبع لكن البدائل المحدية الخاصة بأي من هذه التطبيقات لا تبدو معدومة.

سادساً - الاستنتاجات والتوصيات والتطورات في المستقبل

ألف - التوتر السطحي المنخفض هو العامل المهم

٢٢٩- إن العامل المهم في أداء المواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي هو، بالإضافة إلى ثباتها، توترها السطحي المنخفض للغاية الذي لا يمكن مضاهاته في الوقت الحالي مع التوتر السطحي لأي من المواد الأخرى الخافضة للتوتر السطحي. وفيما يتعلق بهذه الخاصية فإن سلفونات بيرفلوروكتان هي المادة الأمثل. لكن نظراً لوجود شواغل بيئية وصحية فإن من الممكن استخدام مواد خافضة للتوتر السطحي خالية من الفلور كبدائل عندما لا تكون هناك حاجة لمثل هذه المستويات المنخفضة من التوتر السطحي. ونظراً للأسعار المرتفعة نسبياً للمواد الفلورية الخافضة للتوتر السطحي فإن التحول إلى البدائل يمكن أن تكون له أيضاً في بعض الحالات فوائد اقتصادية.

باء - بدائل سلفونات بيرفلوروكتان متوفرة

٢٣٠- إن البدائل المفلورة وغير المفلورة موجودة لجميع استخدامات سلفونات بيرفلوروكتان الحالية تقريباً. ورغم أن هذه البدائل ربما تكون من حيث المبدأ أعلى قليلاً وأقل فعاليةً فإنها في العادة أقل خطراً. وقد تبقت في اليابان ثلاثة تطبيقات ضرورية فقط لسلفونات بيرفلوروكتان: (١) عامل التنميش في أشباه الموصلات، (٢) الطبقات الرقيقة الحساسة في أشباه الموصلات، (٣) الأفلام الضوئية للأغراض الصناعية.^(٩٦)

٢٣١- وبدائل سلفونات بيرفلوروكتان المستخدمة الأكثر شيوعاً هي الفلوروتيلومرات وهي سلائف للأحماض الكربوكسيلية بيرفلوروالكيلية (PFCA). وكثيراً ما كان يقع الاختيار في السابق على الفلوروتيلومرات الثمانية الكربون لكن تبين أن هذه المركبات تتحلل إلى حامض بيرفلوروكتانويك (PFOA)، الذي يتميز أيضاً بخصائص خطيرة. ولهذا السبب اتفق المنتجون العالميون الرئيسيون للمواد الكيميائية الفلورية مع وكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة على التخلص تدريجياً من الفلوروتيلومرات الثمانية الكربون قبل حلول عام ٢٠١٥. ونتيجةً لذلك حدث تحول نحو استخدام المواد الكيميائية بيرفلوروالكيلية المحتوية على ست أو أربع أو ثلاث ذرات كربون، والتي هي أقل خطورةً.

جيم - الحاجة لبدائل أفضل

٢٣٢- تم إدخال مواد كيميائية غير مفلورة كبدائل لبعض الاستخدامات، ومن الأمثلة على ذلك مركبات السيليكون والكحولات الأليفاتية والسلفوسكسينات. وقد يحدث أيضاً أن يصبح استخدام معين أو منتج ما غير ضروري، أو أن يصبح من الممكن تغيير عملية ما للاستغناء عن الحاجة لاستخدام سلفونات بيرفلوروكتان كما حدث في صناعة التصوير وفي الطلاء بالكروم.

(٩٦) عرض قدمه تاكاشي فوكوشيشيما، وزير الاقتصاد والتجارة والصناعة الياباني، في حلقة العمل الوطنية المعنية بالملوثات العضوية الثابتة التسعة الجديدة الخاضعة لأحكام اتفاقية ستكهولم وتنفيذ الاتفاقية في الصين، بيجين، ١-٢ تموز/يوليه ٢٠١٠.

دال - الحاجة لتقديم حوافز

٢٣٣- هناك حاجة لتقديم حوافز من أجل تطوير مواد وعمليات بديلة آمنة ومعقولة الكلفة ومجدية من الناحية التكنولوجية وكذلك من أجل تحديد القوى الدافعة لتطوير هذه المواد والعمليات. ويتمثل أحد هذه الحوافز في المتطلبات الدولية التي تنطبق على جميع الأطراف في اتفاقية ستكهولم والتي يجب أن تنفذ في القانون الوطني. إن وضع قانون وطني هو أداة مهمة للتشجيع على تقديم الحوافز من أجل تحديد واستخدام مواد وعمليات بديلة. وليس من الحكمة تأجيل وضع القانون الوطني لحين توفر بدائل مثالية لأن الجهات المصنعة قد لا تُطور بدائل إذا لم تُجر على ذلك.

هاء - تقييم معقد

٢٣٤- إن إجراء تقييم مقارن لسلفونات بيرفلوروكتان وبدائلها المحتملة فيما يتعلق بالاعتبارات التقنية والاجتماعية والاقتصادية والبيئية والصحية واعتبارات السلامة هو عملية شديدة التعقيد تتطلب قدرًا كبيرًا من البيانات والمعلومات الأخرى، أكثر مما هو متوفر في العادة. وغالبًا ما تكون المعلومات المتوفرة عن سلفونات بيرفلوروكتان أكثر شمولًا مقارنةً بالمعلومات عن البدائل المحتملة التي قد تكون موادًا مطورة حديثًا أو تركيبات مشمولة بلوائح الأسرار التجارية. علاوةً على ذلك فإن المعلومات عن البدائل غالبًا ما تكون غير خاضعة لاستعراض النظراء وذات جودة علمية أقل. وقد تكون هناك حاجة لوضع آلية من أجل التحديث المستمر للمعلومات المتعلقة بخواص إحلال البدائل ومخاطرها. ويجب أن تكون هذه الآلية متسقة مع الفقرة الفرعية ١ (ب) من المادة ٩ من الاتفاقية بشأن تبادل المعلومات عن بدائل الملوثات العضوية الثابتة.

٢٣٥- أيضًا قد تكون البيانات الاقتصادية المتاحة شحيحة ومنطوية على تحيز. بيد أن المعلومات القليلة المقدمة حتى هذا التاريخ تشير إلى أن أسعار البدائل هي بشكل عام مماثلة لأسعار المركبات ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان. أما في مجال الطلاءات والدهانات على وجه الخصوص فإن البدائل غير المفلورة أرخص ثمنًا. ولا تمثل التكاليف العالية للبدائل دائمًا مشكلة. والواقع أن التكلفة العالية للاستمرار في استخدام كميات ضئيلة من سلفونات بيرفلوروكتان يمكن أن تمثل في بعض الأحيان مشكلةً للصناعة.

واو - الحاجة للمزيد من البيانات والمعلومات العامة عن البدائل

٢٣٦- يتوفر قدر أقل بكثير من البيانات المعلنة في الوقت الحالي عن البدائل مقارنةً بما يتوفر من بيانات عن سلفونات بيرفلوروكتان. ويأتي القدر الأكبر من المعلومات من مؤلفات تُحظى ببراءات اختراع، كما أن هويات المواد الكيميائية الفعلية المستخدمة لا يتم الكشف عنها في الغالب. هذا الأمر يعزز الحاجة لتنفيذ الفقرة ١ من المادة ٩ المتعلقة بتبادل المعلومات بشأن بدائل الملوثات العضوية الثابتة.

٢٣٧- ويمكن للمواد الكيميائية التي يشابه تركيبها تركيب المواد المدرجة ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان أن تثير شواغل على غرار الشواغل المتعلقة بالمواد ذات الصلة بسلفونات بيرفلوروكتان. ويتعين أخذ الأمر في الاعتبار عند تقييم البدائل.

٢٣٨- وستكون هناك حاجة لجهود إضافية لدراسة الخواص السامة والخواص البيئية للبدائل مع بيان نتائج هذه الدراسات وجعلها موثوقة من خلال نشرها في المجالات العلمية الخاضعة لاستعراض النظراء.

٢٣٩- وهناك أيضاً حاجة لنهج استراتيجي متكامل لإجراء الاختبارات بغية التعجيل بتطوير البيانات المطلوبة لفهم المسائل والشواغل المتعلقة بمختلف أنواع البدائل. ووفقاً لوكالة حماية البيئة في الولايات المتحدة فإن من الممكن إجراء الاختبارات بطريقة علمية دون أن يتم بالضرورة اختبار كل مادة كيميائية بديلة لكل نقطة نهاية.

زاي - الحاجة لمستوى أفضل من الاتصالات على صعيد سلسلة القيمة

٢٤٠- من المهم أن يتم تعريف الموردين والصناعات بشكل كامل بالمسائل المرتبطة بسلفونات بيرفلوروكتان بوصفها ملوثاً عضوياً ثابتاً معروفاً على الصعيد العالمي، ويشمل ذلك مخاطرها الصحية والبيئية. ويحتاج المنتجون إلى معرفة أفضل عن استخدام سلفونات بيرفلوروكتان في العمليات والمنتجات والأشياء. كذلك من المهم تقديم معلومات إلى العملاء والمستهلكين حتى يتسنى لهم تكوين آراء مستنيرة عن احتمال الحاجة إلى تغيير المنتجات والعمليات. وستجنى الصناعات التي تتسم بالنشاط على صعيد التخلص التدريجي من استخدام مادة كيميائية شديدة الخطورة مثل سلفونات بيرفلوروكتان، على الأرجح، مزايا في السوق في المستقبل.

حاء - الحاجة للمزيد من التعاون الدولي

٢٤١- تجري دراسة وتقييم سلفونات بيرفلوروكتان وبدائلها بشكل متزامن من جانب السلطات في الكثير من البلدان. ومن شأن تعزيز التعاون الدولي أن يحفظ الموارد وأن يسرع من وتيرة هذه العمليات. وتمثل العملية الموازية للإبلاغ عن المواد الكيميائية الجديدة، التابعة لمنظمة التعاون والتنمية في الميدان الاقتصادي، أحد النهج المفيدة (فيما يخص المواد الكيميائية الجديدة) للنظر في تطوير التعاون الدولي بشأن تقييم البدائل المحتملة لسلفونات بيرفلوروكتان والمواد الكيميائية الأخرى المتعددة الفلور المثيرة للقلق.

طاء - مصادر أخرى استعين بها:

Bruinen de Bruin Y, Zweers P, Bakker J, Beekman M. 2009. Estimation of emissions and exposures to PFOS used in industry. A PFOS use inventory in metal plating and fire fighting. Bilthoven: RIVM Report 601780002.

Perfluorinated substances and their uses in Sweden. 2006.
www.kemi.se/upload/Trycksaker/Pdf/Rapporter/Report7_06.pdf

PFOA in Norway. 2007. Survey of national sources, Report 2354, SFT.
www.sft.no/publikasjoner/2354/ta2354.pdf

PFOS Regulatory Impact Analysis Statement. 2008. *Canada Gazette*, part II (Vol. 142, No. 12), 11 June 2008. www.ec.gc.ca/ceparegistry/documents/regs/g2-14212_rias1.pdf

2007 OECD workshop on perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and precursors report 2007
www.olis.oecd.org/olis/2007doc.nsf/LinkTo/NT00002AB6/\$FILE/JT03229256.PDF

Fluorosurfactants Conference. June 2008. <http://pft.fh-fresenius.de/>

OECD. [supply date] Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and related chemical products.
www.oecd.org/document/58/0,,en_2649_34375_2384378_1_1_1_1,00

Shuji Tamura presentation. 2008. "Substitution and alternatives". POPRC4, October 2008.

Ryo Usami presentation: 2008. "Case study on PFOS". POPRC4, October 2008.

Presentations at the International Workshop on Managing Perfluorinated Chemicals and Transitioning to Safer Alternatives, 12–13 February 2009, Geneva, Switzerland.

Overview of Existing Information on PFOS Production, Use, Emissions and Pathways to the Environment and Cost/Benefits with alternatives/substitutes. 25 January 2006.⁽⁹⁷⁾
