



**Стокгольмская конвенция  
о стойких органических  
загрязнителях**

Distr.: General  
8 November 2011

Russian  
Original: English

---

**Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей**  
**Шестое совещание**  
Женева, 11–15 октября 2010 года

**Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических  
загрязнителей о работе его шестого совещания**

**Добавление**

**Руководство по альтернативам перфтороктановой  
сульфоновой кислоте и ее производным**

1. На своем шестом совещании Комитет по рассмотрению стойких органических загрязнителей одобрил руководство по альтернативам перфтороктановому сульфонату и его производным, подготовленное на основе проекта руководства, который содержится в документе UNEP/POPS/POPRC.6/INF/8, с поправками, внесенными в ходе совещания.
2. На своем седьмом совещании Комитет рассмотрел замечания по руководству, полученные от Сторон и наблюдателей в соответствии с решением КРСОЗ-6/5<sup>1</sup>, и на их основе пересмотрел руководство. Текст руководства в редакции, принятой на совещании, приведен ниже.

---

1 UNEP/POPS/POPRC.7/INF/13/Rev.1.

## **Приложение**

# **Руководство по альтернативам перфтороктановой сульфоновой кислоте и ее производным**

14 октября 2011 года

## **Оговорка об ограничении ответственности**

Настоящий документ представляет собой доклад о положении дел, подготовленный на основе имеющейся информации по альтернативам перфтороктановой сульфоновой кислоте (ПФОС) и ее производным. Важно отметить, что остаются пробелы в токсикологических и экотоксикологических данных в отношении потенциальных заменителей ПФОС и его производных. Данные, представленные в документе, имеют лишь характер предположений, и важно продолжать исследования в целях получения дополнительных медицинских и экологических данных, которые позволят добиться лучшего понимания токсикологических и экотоксикологических последствий применения представленных альтернатив. В документе освещаются конкретные вопросы, касающиеся Стокгольмской конвенции, и не рассматриваются вопросы, не связанные со стойкими органическими загрязнителями.

## Содержание

Перечень аббревиатур и сокращений.....	5
Установочное резюме .....	10
I. Введение, история вопроса и цели .....	12
A. История предложения о включении ПФОС в Стокгольмскую конвенцию .....	12
B. Решение, принятое на четвертом совещании Конференции Сторон .....	12
C. Цели исследования .....	12
D. Прочая информация.....	12
II. Характеристики ПФОС и его производных .....	13
A. Вещества, родственные ПФОС .....	13
B. Свойства веществ, родственных ПФОС .....	15
C. Производство и потребление веществ, родственных ПФОС.....	15
III. Альтернативы применению ПФОС.....	15
A. Пропитка ткани и защита поверхностей.....	16
B. Пропитка упаковочных материалов (бумаги/картона).....	17
C. Чистящие средства, воски и полироли для автомобилей и полов.....	18
D. Защитное покрытие, окраска и лакировка.....	18
E. Нефтяная и горнодобывающая промышленность .....	19
F. Фотографическая промышленность.....	19
G. Электротехнические и электронные компоненты .....	20
H. Производство полупроводников .....	20
I. Авиационные гидравлические жидкости .....	22
J. Пестициды .....	22
K. Медицинские приборы.....	23
L. Металлопокрытия .....	24
M. Огнегасящие пены .....	26
N. Другие виды применения.....	28
O. Резюме информации об альтернативах применению ПФОС .....	29
IV. Свойства альтернативных веществ и оценка опасности .....	30
A. Обзор.....	30
B. Короткоцепные перфторалкильные сульфаты.....	31
C. Короткоцепные перфторалкильные кетоны и эфиры.....	33
D. Полифтордиалкилэфирные сульфаты.....	33
E. Фтортеломеры и фторфосфаты .....	33
F. Фторированные сополимеры .....	35
G. Фторированные полиэфиры.....	36
H. Силоксаны и силиконовые полимеры.....	37
I. Пропилированные ароматические соединения.....	40
J. Сульфосукцинаты .....	41
K. Стеарамидометил пиридин хлорид .....	42
L. Полипропиленгликолевый эфир, амины и сульфаты .....	42
V. Сравнительная оценка ПФОС и возможных альтернатив .....	43
VI. Выводы, рекомендации и дальнейшая работа.....	44

## Перечень аббревиатур и сокращений

ВПП (AFFF)	водные пленкообразующие пены
СУ-ВПП (AR-AFFF)	спиртоустойчивые водные плёнкообразующие пены
СУ-ПФПП (AR-FFFP)	спиртоустойчивые плёнкообразующие фторпротеиновые пены
КБК (BCF)	коэффициент биоконцентрации
КАС (CAS)	Реферативная служба "Кэмикл абстрактс сервис"
ПЗС (CCD)	прибор с зарядовой связью (технология захвата цифровых изображений)
ЕКС (CEN)	Европейский комитет по стандартизации
D4	октаметил-циклотетрасилоксан
D5	декаметил-циклопентасилоксан
D6	додекаметил-циклогексасилоксан
диПФК (diPAPs)	диэфиры полифторалкильных фосфоновых кислот и фосфорных кислот
ЕЦЭТОКС (ECETOC)	Европейский центр экотоксикологии и токсикологии химических веществ
ЭТФЭ (ETFE)	этилен-тетрафторэтилен
ЭтФОСА (EtFOSA)	<i>N</i> -этила перфтороктановый сульфонамид (сульфурамид)
ЭтФОСЭ (EtFOSE)	<i>N</i> -этила перфтороктановый сульфонамид-этанол
ЭтФОСЭА (EtFOSEA)	<i>N</i> -этила перфтороктановый сульфонамид-этил-акрилат
ЭтФОСЭФ (EtFOSEF)	ди[ <i>N</i> -этила перфтороктановый сульфонамид-этил]-фосфат
ЕС (EU)	Европейский союз
FC-53	калия 1,1,2,2-тетрафторо-2-(перфторогексилокси)этан сульфонат/перфторо[гексил этил эфир сульфонат]
FC-53B	калия 2-(6-хлоро-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-додекафторогексилокси)-1,1,2,2-тетрафторэтан сульфонат
FC-80	калийная соль ПФОС
FC-98	калия перфторэтил циклогексил сульфонат
FC-248	ПФОС тетраэтил аммониевая соль
ПФПП (FFFP)	плёнкообразующие фторпротеиновые пены
МНКИ (INCI)	Международная номенклатура косметических ингредиентов
ЛД <sub>50</sub> (LD <sub>50</sub> )	летальная доза для 50%
МеФОСА (MeFOSA)	<i>N</i> -метила перфтороктановый сульфонамид
МеФОСЭ (MeFOSE)	<i>N</i> -метила перфтороктановый сульфонамидоэтанол
МеФОСЭА (MeFOSEA)	<i>N</i> -метила перфтороктановый сульфонамидоэтил акрилат
МДМ (MDM)	октаметил-трисилоксан
МД2М (MD2M)	декаметил-тетрасилоксан
МД3М (MD3M)	додекаметил-пентасилоксан
ММ (или ГМДС) (MM (or HMDS))	гексаметил-дисилоксан
НАППП (NGLF)	Норвежская ассоциация производителей гальванического покрытия
КННВ (NOAEC)	концентрация, при которой не наблюдается негативного воздействия
УННВ (NOAEL)	уровень, при котором не наблюдается негативного воздействия
ОЭСР (OECD)	Организация экономического сотрудничества и развития
ПФК (PAPs)	полифторалкильные фосфоновые кислоты и фосфорные кислоты
ПФАК (PFAAs)	перфторалканоидные кислоты
ПФАС (PFAS)	перфторированные алкилсульфонаты
ПФБС (PFBS)	перфторбутановая сульфоновая кислота/калия перфторбутановый сульфонат
ПФБСФ (PFBSF)	перфторбутановый сульфонилфторид
ПФБСК (PFBSK)	калийная соль ПФБС
ПФХВ (PFCs)	полифторированные химические вещества
ПФКК (PFCA)	перфторалкильная карбоновая кислота
ПФДК (PFDA)	перфтордекановая кислота

ПФДС (PFDS)	перфтордекановая сульфоновая кислота
ПФГпК (PFHpA)	перфторгептановая кислота
ПФГкС (PFHxS)	перфторгексановая сульфоновая кислота
ПФНК (PFNA)	перфторнонановая кислота
ПФОК (PFOA)	перфтороктановая кислота
ПФОС (PFOS)	перфтороктановая сульфоновая кислота
ПФОСА (PFOSA)	перфтороктановый сульфонамид
ПФОСФ (PFOSF)	перфтороктановый сульфонильфторид
ПТФЭ (PTFE)	политетрафторэтилен
ГАПП (ZVO)	Германская ассоциация производителей гальванического покрытия
КССА (QSAR)	количественное соотношение структура-активность

Ниже приводится принятое Конференцией Сторон Стокгольмской конвенции на ее четвертом совещании решение о внесении перфтороктановой сульфоновой кислоты, ее солей и перфтороктанового сульфонила в приложение к Конвенции. Приемлемые цели и конкретные исключения представлены в таблице.

В соответствии с пунктом 4 статьи 4 Конвенции, если Сторона не указала в Реестре конкретных исключений более раннюю дату для перфтороктановой сульфоновой кислоты, ее солей и перфтороктанового сульфонила, или если срок действия не продлевается в соответствии с пунктом 7 статьи 4, то срок регистрации конкретных исключений истекает через пять лет после даты вступления в силу поправки для данной Стороны.

Для приемлемых целей в соответствии с пунктом 1 части III приложения В создается Реестр приемлемых целей. Секретариат ведет Реестр приемлемых целей. В случае если Сторона, не указанная в Реестре, приходит к выводу о том, что она нуждается в использовании ПФОС, ее солей или ПФОСФ для приемлемых целей, перечисленных в части I приложения В, она в кратчайшие возможные сроки уведомляет секретариат с целью незамедлительного внесения ее названия в Реестр.

В соответствии с пунктом 6 части III приложения В Конференция Сторон оценивает сохраняющуюся необходимость в этих химических веществах для различных приемлемых целей и конкретных исключений. Оценка сохраняющейся необходимости использования и производства перфтороктановой сульфоновой кислоты, ее солей и перфтороктанового сульфонила для приемлемых целей проводится не позднее 2015 года, а затем раз в четыре года в увязке с очередным совещанием Конференции Сторон.

## СК-4/17: Включение перфтороктановой сульфоновой кислоты, ее солей и перфтороктанового сульфонила

*Конференция Сторон,*

*рассмотрев* характеристику рисков, оценку регулирования рисков, а также добавление к оценке регулирования рисков по перфтороктановому сульфонату, направленные Комитетом по рассмотрению стойких органических загрязнителей<sup>2</sup>,

*принимая к сведению* рекомендацию Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей относительно включения перфтороктановой сульфоновой кислоты, ее солей и перфтороктанового сульфонила в приложение А или приложение В к Конвенции<sup>3</sup>,

1. *постановляет* внести изменения в часть I приложения В к Конвенции, с тем чтобы включить в нее перфтороктановую сульфоновую кислоту, ее соли и перфтороктановый сульфонила, добавив следующую строку с указанием приемлемых целей и конкретных исключений:

Химическое вещество	Деятельность	Приемлемая цель или конкретное исключение
Перфтороктановая сульфоновая кислота (№ КАС: 1763-23-1), ее соли и перфтороктановый сульфонила (№ КАС: 307-35-7)	Производство	<b>Приемлемая цель:</b> В соответствии с положениями части III настоящего приложения производство других химических веществ для их использования исключительно в рамках перечисленных ниже видов применения, перечисленных ниже. <b>Конкретное исключение:</b> Согласно разрешению для Сторон, перечисленных в Реестре.
<sup>a</sup> К примеру: перфтороктановый сульфонат калия (№ КАС: 2795-39-3); перфтороктановый сульфонат лития (№ КАС: 29457-72-5); перфторсульфонат аммония (№ КАС: 29081-56-9); перфтороктановый сульфонат диэтиламина	Использование	<b>Приемлемая цель:</b> В соответствии с частью III настоящего приложения для следующих приемлемых целей или в качестве промежуточного продукта при производстве химических веществ для следующих приемлемых целей: • воспроизведение фотоизображения • фоторезистивные и антиотражающие покрытия для полупроводников • реактив для травления полупроводниковых соединений и керамических фильтров • авиационные гидравлические жидкости • металлопокрытия (твердые металлические покрытия), только в системах с замкнутым циклом

<sup>2</sup> UNEP/POPRC.2/17/Add.5, UNEP/POPRC.3/20/Add.5 и UNEP/POPRC.4/15/Add.6.

<sup>3</sup> UNEP/POPS/COP.4/17.

(№ КАС: 70225-14-8); перфтороктановый сульфонат тетраэтиламмония (№ КАС: 56773-42-3); перфтороктановый сульфонат дидецилдиметиламмония (№ КАС: 251099-16-8)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• некоторые медицинские приборы (например, пленки на основе сополимера тетрафторэтилена (ЭТФЭ) и производство рентгеноконтрастного ЭТФЭ, медицинские приборы для диагностики в искусственных условиях и цветочные фильтры ПЗС</li> <li>• огнетушительная пена</li> <li>• приманка для борьбы с муравьями-листорезами <i>Atta spp.</i> и <i>Acromyrmex spp.</i></li> </ul> <p><b>Конкретные исключения:</b>          Для следующих конкретных видов применения или в качестве промежуточного продукта в производстве химических веществ для следующих конкретных видов применения:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• фотомаски в производстве полупроводников и жидкокристаллических дисплеев (ЖКД)</li> <li>• металлопокрытия (твердые металлические покрытия)</li> <li>• металлопокрытия (декоративные покрытия)</li> <li>• электрические и электронные компоненты некоторых цветных принтеров и цветных копировальных машин</li> <li>• инсектициды для борьбы с муравьем огненным импортным красным и термитами</li> <li>• применение химических реагентов в нефтедобыче</li> <li>• ковровые покрытия</li> <li>• кожа и предметы одежды</li> <li>• текстиль и обивочные материалы</li> <li>• бумага и упаковочные материалы</li> <li>• покрытия и присадки к покрытиям</li> <li>• резина и пластмассы</li> </ul>
---	--

2. *постановляет также* включить новую часть III в приложение В, озаглавленную "Перфтороктановая сульфоновая кислота (ПФОС), ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид (ПФОСФ)" следующего содержания:

### Часть III

#### Перфтороктановая сульфоновая кислота, ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид

1. Производство и использование перфтороктановой сульфоновой кислоты (ПФОС), ее солей и перфтороктанового сульфонилфторида (ПФОСФ) запрещается всеми Сторонами, кроме как в случаях, предусмотренных в части I настоящего приложения для Сторон, которые не уведомили секретариат о своем намерении производить и/или использовать их для приемлемых целей. Настоящим создается Реестр приемлемых целей, который открыт для широкой общественности. Ведение Реестра приемлемых целей осуществляется секретариатом. В случае если какая-либо Страна, не включенная в Реестр приемлемых целей, приходит к выводу, что она нуждается в применении ПФОС, ее солей и ПФОСФ для приемлемых целей, перечисленных в части I настоящего приложения, она в кратчайшие сроки уведомляет секретариат в целях незамедлительного включения ее названия в Реестр.
2. Стороны, которые производят и/или используют эти химические вещества, надлежащим образом учитывают руководящие положения, например те, которые изложены в соответствующих разделах общих руководящих указаний, касающихся наилучших имеющихся методов и наилучших видов природоохранной деятельности, приведенных в части V приложения С к Конвенции.
3. Раз в четыре года каждая Страна, которая использует и/или производит эти химические вещества, докладывает о прогрессе, достигнутом в деле ликвидации ПФОС, ее солей и ПФОСФ, и представляет информацию о таком прогрессе Конференции Сторон в соответствии со статьей 15 Конвенции.
4. В целях сокращения и в конечном итоге прекращения производства и/или использования этих химических веществ Конференция Сторон призывает, чтобы:
  - а) каждая Страна, использующая эти химические вещества, приняла меры по обеспечению поэтапного прекращения их использования при наличии приемлемых альтернативных веществ или методов;



b) каждая Сторона, использующая и/или производящая эти химические вещества, разработала и реализовала план действий в качестве составного элемента плана выполнения, указанного в статье 7 Конвенции;

c) Стороны в рамках своих возможностей содействовали научным исследованиям и разработкам в области безопасных альтернативных химических и нехимических продуктов и технологий, методов и стратегий для Сторон, использующих эти химические вещества, применительно к условиям этих Сторон. Факторы, которые должны учитываться при рассмотрении альтернатив или сочетания альтернатив, включают риски для здоровья человека и последствия таких альтернатив для окружающей среды.

5. Конференция Сторон оценивает сохраняющуюся необходимость в этих химических веществах для различных приемлемых целей и конкретных исключений на основе имеющейся научной, технической, экологической и экономической информации, включая:

a) информацию, содержащуюся в докладах, указанных в пункте 3;

b) информацию о производстве и использовании этих химических веществ;

c) информацию о наличии, приемлемости и реализации альтернатив этим химическим веществам;

d) информацию о прогрессе в деле создания потенциала стран в области безопасного перехода к применению таких альтернатив.

6. Упомянутая в предыдущем пункте оценка проводится не позднее 2015 года, а затем раз в четыре года в увязке с очередным совещанием Конференции Сторон.

7. В силу сложности использования и наличия многочисленных секторов, в которых используются эти химические вещества, могут иметь место другие виды применения этих химических веществ, о которых странам не известно в настоящее время. Сторонам, которым становится известно о других видах применения, настоятельно рекомендуется в кратчайшие сроки проинформировать о них секретариат.

8. Сторона может в любое время исключить свое название из Реестра приемлемых целей, направив секретариату письменное уведомление. Такое исключение вступает в силу с даты, указанной в уведомлении.

9. К этим химическим веществам не применяются положения примечания iii) в части I приложения В.

## Установочное резюме

1. На своем четвертом совещании Конференция Сторон Стокгольмской конвенции, постановила, что производство и применение перфтороктановой сульфоновой кислоты (ПФОС), ее солей и перфтороктанового сульфонила (ПФОСФ) должны быть ликвидированы всеми Сторонами, за исключением видов применения и производства, разрешенных для допустимых целей и в рамках конкретных исключений в соответствии с частью III приложения В к Конвенции. Хотя родственные ПФОС химические вещества, используемые на практике, часто являются прекурсорами ПФОС и могут быть не указаны в Конвенции, их производство и применение также ограничивается внесением ПФОС, ее солей и ПФОСФ в Конвенцию.
2. Целью настоящей работы является обобщение известной на сегодняшний день информации о заместителях ПФОС, его солей и ПФОСФ наряду с другими производимыми веществами, которые используются в качестве промежуточных продуктов, а также укрепление потенциала развивающихся стран и стран с переходной экономикой в деле поэтапного отказа от ПФОС, его солей и ПФОСФ с учетом необходимости более длительных графиков внедрения альтернатив для некоторых видов применения, а также того факта, что для определенных видов применения альтернатив не существует.
3. В настоящем документе рассматриваются различные варианты использования ПФОС, его солей и ПФОСФ в качестве поверхностно-активного вещества в процессе пропитки, нанесения покрытий, гальванизации, в производстве огнегасящих пен и т.д., и указывается, в каких областях альтернативы были предложены, имеются или уже представлены на рынке в некоторых странах. Фторированные или нефторированные альтернативы существуют практически для всех современных видов применения. Имеющиеся альтернативы могут быть неидеальными и не всегда экономически и технически эквивалентными ПФОС; они также могут представлять определенную опасность окружающей среды и здоровья человека.
4. Ключевым фактором применения фторсодержащих поверхностно-активных веществ (ПАВ) является их высокая стабильность и низкое поверхностное натяжение, которые в настоящее время не могут обеспечиваться другими ПАВ. Наиболее оптимальным веществом с данными свойствами является ПФОС. Однако, исходя из соображений опасности ПФОС для окружающей среды и здоровья, другие поверхностно-активные вещества, содержащие или не содержащие фтор, могут использоваться в качестве альтернативы, если эти свойства не являются необходимыми в той степени, в какой они присутствуют у ПФОС. Учитывая относительно высокие цены на некоторые фторированные ПАВ, переход на альтернативы в некоторых случаях может также принести экономическую выгоду.
5. Наиболее распространенными из используемых альтернатив ПФОС являются фтортеломеры, которые представляют собой прекурсоры ПФКК. Ранее предпочтение часто отдавалось C<sub>8</sub>-фтортеломерам; однако было доказано, что они разлагаются до перфтороктановой кислоты ПФОК, которая также имеет вызывающие озабоченность опасные свойства и потенциал переноса на большие расстояния. По этой причине крупные мировые производители фторированных химических веществ согласились с программой Агентства по охране окружающей среды Соединенных Штатов по поэтапной ликвидации C<sub>8</sub>-фтортеломеров до 2015 года. В результате произошел переход к менее опасным C<sub>6</sub>-, C<sub>4</sub>- и C<sub>3</sub>-перфторалкильным химическим веществам.
6. По информации, представленной Германией в 2011 году, в связи с весьма ограниченной адсорбционной способностью соединений с цепью менее чем из шести атомов углерода, удаление этих химических веществ из воды сопряжено с трудностями. В настоящее время информация о методах такого удаления отсутствует. К сожалению, короткоцепные ПФХВ уже обнаруживаются в пробах воды из рек и отдельных грунтовых вод. Информации об исследованиях долговременной токсичности не имеется.
7. В некоторых областях применения в качестве альтернатив были внедрены не содержащие фтора химические вещества, такие как силиконы, алифатические спирты и сульфосукцинаты. В других случаях определенные виды применения или продукты устаревали или могли быть изменены с тем, чтобы исключить потребность в ПФОС; в качестве примера можно привести внедрение цифровых методов в фотографической промышленности и физических барьеров в хромировании.
8. Сравнительная оценка ПФОС и возможных альтернатив с учетом технических, социально-экономических, экологических соображений, а также факторов здравоохранения и безопасности является весьма сложной задачей, требующей значительно большего объема

данных и информации, отличающейся от общедоступной. Зачастую имеется значительно больше информации о ПФОС, чем о возможных альтернативах, которые могут представлять собой недавно разработанные вещества, защищаемые патентами и коммерческой тайной.

9. Кроме того, информация об альтернативах зачастую имеет относительно низкое научное качество и является нерецензируемой. Может возникнуть необходимость в создании механизма для постоянного обновления информации, касающейся замещающих свойств и опасности альтернатив. Такой механизм должен функционировать в соответствии с пунктом 1 b) статьи 9 Конвенции в отношении обмена информацией об альтернативах стойким органическим загрязнителям.

10. Имеющиеся экономические данные также могут быть ограниченными и предвзятыми. Информация, полученная на сегодняшний день, позволяет предположить, что альтернативы имеют стоимость сопоставимую с родственными ПФОС соединениями. В частности, в секторе покрытий и красок нефторированные альтернативы имеют меньшую стоимость.

11. ПФОС и его производные являются опасными и при выбросе в окружающую среду остаются в ней навсегда, поскольку не разлагаются; конечным местом пребывания, вероятно, являются водоемы. Поскольку возможность повторного захвата этих веществ из окружающей среды отсутствует, следует в порядке предосторожности прекратить все виды применения ПФОС по всему миру, уделив особое внимание видам применения, приводящим к значительным выбросам.

12. Сбор и уничтожение имеющихся запасов – например, содержащей ПФОС огнегасящей пены – вместо их использования, как это обычно делается сейчас, будет препятствовать дальнейшему загрязнению отдельных районов (например, вокруг аэропортов). Нынешние действия по регулированию, предусматривающие содержание ПФОС в контейнере, вероятно, обеспечивают предотвращение выбросов. В части III приложения В к Конвенции описывается цель по сокращению и в конечном итоге прекращению производства и использования перечисленных соединений ПФОС.

13. Существует необходимость создания стимулов для разработки безопасных, экономически и технологически доступных альтернативных веществ и процессов, а также определения движущих факторов для их разработки. Международные требования, применяемые ко всем Сторонам Стокгольмской конвенции и подлежащие осуществлению в рамках национального законодательства, могут служить важным инструментом продвижения таких стимулов.

14. Ввиду существующих ограничений, применяемых к ПФОС, вполне вероятно, что близкородственные, но нерегулируемые химические вещества могут изготавливаться на коммерческой основе в качестве альтернатив. Риски, связанные с этими веществами, а также их социально-экономические последствия, следует учитывать при принятии решения о необходимости и методах регулирования их применения.

15. Необходимо активизировать усилия по изучению токсикологических и экологических свойств альтернатив и сделать полученные данные и информацию общедоступными путем экспертной оценки и публикации в научных журналах.

16. ПФОС и его альтернативы параллельно изучаются и оцениваются органами многих стран. Расширение международного сотрудничества позволит сэкономить ресурсы и ускорить эти процессы.

## **I. Введение, история вопроса и цели**

### **A. История предложения о включении ПФОС в Стокгольмскую конвенцию**

17. В письме от 14 июля 2005 года Министерство охраны окружающей среды Швеции предложило включить ПФОС в приложение А к Конвенции. Это предложение<sup>4</sup> обсуждалось на первом совещании Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей в ноябре 2005 года. Комитет пришел к выводу (решение КРСОЗ-1/7) о том, что представленная информация о ПФОС удовлетворяет критериям отбора, указанным в приложении D к Конвенции. Характеристика риска ПФОС был принята на втором совещании Комитета в ноябре 2006 года и опубликована 21 ноября 2006 года<sup>5</sup>. Оценка регулирования рисков по ПФОС<sup>6</sup> была принята на третьем совещании Комитета в ноябре 2007 года и опубликована 4 декабря 2007 года. Наконец, добавление к оценке регулирования рисков было принято на четвертом совещании Комитета в октябре 2008 года и опубликовано 30 октября 2008 года<sup>7</sup>.

### **B. Решение, принятое на четвертом совещании Конференции Сторон**

18. На своем четвертом совещании Конференция Сторон приняла решение внести поправку в приложение В и включить в него ПФОС, его соли и ПФОСФ<sup>8</sup>. Некоторые допустимые цели и указанные исключения были согласованы ввиду отсутствия альтернатив для различных видов применения, особенно в развивающихся странах и странах с переходной экономикой.

### **C. Цели исследования**

19. Целью настоящей работы является обобщение известной на настоящий момент информации о заменителях ПФОС, его солей и ПФОСФ и укрепление потенциала развивающихся стран и стран с переходной экономикой в деле поэтапного отказа от ПФОС, принимая во внимание необходимость более продолжительного периода внедрения альтернатив для некоторых видов применения и отсутствие альтернатив для определенных видов применения.

### **D. Прочая информация**

20. Несмотря на возможное отсутствие данных по некоторым альтернативам, перечисленным в документе, существует обширный объем данных по другим альтернативам, например, ПФМК, ПФБС и ПФГК, исследования в отношении которых подвергаются коллегиальному обзору и публикуются в журналах. Кроме того, с 2000 года АООС США рассматривает заменители для ПФОС, ПФОК и других длинноцепных перфторированных веществ: на данный момент Агентство получило и рассмотрело более 150 альтернатив различных видов. Аналогичным образом другие правительственные ведомства получают и рассматривают информацию об альтернативах. Недавно был создан веб-портал для обмена информацией об альтернативах, размещенный по адресу [http://www.oecd.org/document/34/0,3746,en\\_21571361\\_44787844\\_44799586\\_1\\_1\\_1\\_1,00.html](http://www.oecd.org/document/34/0,3746,en_21571361_44787844_44799586_1_1_1_1,00.html)<sup>9</sup>.

21. В рамках экологического проекта 1371 (2011 год) опубликован новый доклад "Замена ПФОС при использовании в недекоративном хромировании". Доклад размещен на веб-сайте <http://www.mst.dk/publikationer/publications/2011/06/978-87-92779-10-6.htm><sup>10</sup>.

22. Проведены исследования, соответствующие протоколам с руководящими принципами (например, ОЭСР, Отдела по предотвращению загрязнения пестицидами и токсичными веществами АООС США) надлежащей лабораторной практики, центральным элементом которой является независимый обзор исследования; они представлены в регулирующие органы в рамках процедур регистрации. Совет по фтору рекомендует всем пользователям обращаться

4 UNEP/POPS/POPRC.1/9 и UNEP/POPS/POPRC.1/INF/9.

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

6 UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5.

7 UNEP/POPS/POPRC.4/15/Add.6.

8 UNEP/POPS/COP.4/38.

9 Информация, представленная Агентством по охране окружающей среды Соединенных Штатов в 2011 году.

10 Информация, представленная Скандинавским институтом по вопросам устойчивости продукции в 2011 году.

к поставщикам альтернатив с просьбой предоставить информацию, связанную с окружающей средой, охраной здоровья и безопасностью<sup>11</sup>.

## II. Характеристики ПФОС и его производных

### A. Вещества, родственные ПФОС

23. Наименования и номера КАС химических веществ, включенных в приложение В как ПФОС, его соли и ПФОСФ, указаны в таблице 1.

**Таблица 1. Наименования и номера КАС химических веществ, включенных в приложение В как ПФОС, его соли и ПФОСФ**

Вещество ПФОС	№ КАС
Перфтороктановая сульфоновая кислота	1763-23-1
Калия перфтороктановый сульфонат	2795-39-3
Лития перфтороктановый сульфонат	29457-72-5
Аммония перфтороктановый сульфонат	29081-56-9
Диэтаноламмония перфтороктановый сульфонат	70225-14-8
Перфтороктановый сульфонильфторид	307-35-7
Тетраэтиламмония перфтороктановый сульфонат	56773-42-3
Ди(децил)ди(метил)аммония перфтороктановый сульфонат	2551099-16-8

24. Существует множество других родственных ПФОС химических веществ и прекурсоров ПФОС. В предложении Швеции о включении ПФОС в приложения к Конвенции указаны ПФОС и 96 родственных ПФОС веществ. В докладе Соединенного Королевства 2004 года содержится проект списка из 98 соединений, которые могут разлагаться с образованием ПФОС в окружающей среде<sup>12</sup>. В докладе Китая указано, что 66 родственных ПФОС химических веществ были обнаружены в национальном кадастре Китая (2009 год). В 2007 году в Дании 92 полифторированных вещества, включая 13 веществ, родственных ПФОС, были зарегистрированы для использования в продуктах<sup>13</sup>. В предварительном списке ПФОС, перфторированных алкилсульфонатов (ПФАС), ПФОК и родственных соединений и химических веществ, которые могут разлагаться с образованием ПФКК, опубликованном Организацией экономического сотрудничества и развития (ОЭСР), перечислены многие другие родственные ПФОС химические вещества<sup>14</sup>. В Канаде в соответствующий список внесено более 60 химических веществ, родственных ПФОС<sup>15</sup>.

25. Также широко используются более сложные производные ПФОС, не указанные в приложении В. Эти производные охватываются за счет включения ПФОСФ, основного материала для их изготовления. ПФОСФ является промежуточным материалом для производства всех C<sub>8</sub>-перфторированных алкильных сульфоновых соединений. Производство и применение ПФОСФ и, следовательно, всех прочих C<sub>8</sub>-перфторированных алкильных сульфоновых соединений ограничено приемлемыми целями и конкретными исключениями. Поэтому настоящий документ включает в себя описание альтернатив для веществ, которые напрямую не указаны в Конвенции, но, тем не менее, включены в нее.

26. Некоторые наиболее важные производные ПФОС перечислены в таблице 2.

11 Информация, представленная Советом по фтору в 2011 году.

12 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.

13 Jensen, A.A., Poulsen, P.B., Bossi, R. 2008. Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents. Survey of Chemical Substances in Consumer Products, 99. Danish Environmental Protection Agency.

14 Документ ENV/JM/MONO (2006) 15 (не опубликован на веб-сайте).

15 Government of Canada. Completed Assessments of Existing Substances: [www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/about-apropos/assess-eval/caes-ecse/caes-pp-eng.php](http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca/about-apropos/assess-eval/caes-ecse/caes-pp-eng.php).

Таблица 2. Примеры производных ПФОС, не указанных в приложении В

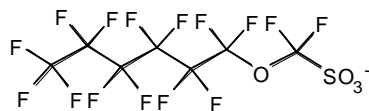
Наименование химического вещества	Аббревиатура	№ КАС
Перфтороктановый сульфонамид	ПФОСА	754-91-6
<i>N</i> -метил перфтороктановый сульфонамид	МеФОСА	31506-32-8
<i>N</i> - метил перфтороктановый сульфонамидоэтанол	МеФОСЭ	2448-09-7
<i>N</i> - метил перфтороктановый сульфонамидоэтил акрилат	МеФОСЭА	25268-77-3
Аммония бис[2- <i>N</i> - этил перфтороктановый сульфонамидоэтил] фосфат <sup>16</sup>		30381-98-7
<i>N</i> -этил перфтороктановый сульфонамид (сульфурамид)	ЭтФОСА	4151-50-2
<i>N</i> - этил перфтороктановый сульфонамидоэтанол	ЭтФОСЭ	1691-99-2
<i>N</i> - этил перфтороктановый сульфонамидоэтил акрилат	ЭтФОСЭА	432-82-5
Di[ <i>N</i> - этил перфтороктановый сульфонамидоэтил] фосфат	ЭтФОСЭФ	67969-69-1
3-[[гептадекафтороктил)- сульфонил]амино]- <i>N,N,N</i> -триметил-1-пропанамин йодид/перфтороктил сульфонил четвертичного аммония йодид	Фторгенсид-134	1652-63-7
Калия <i>N</i> - этил - <i>N</i> -[( гептадекафтороктил) сульфонил] глицинат		2991-51-7
<i>N</i> - этил - <i>N</i> -[3-(триметоксисилил)пропил] перфтороктановый сульфонамид		61660-12-6

27. Существует множество других ПФАС и производных с большей или меньшей длиной алкильной цепи, используемых для видов применения, аналогичных или связанных с теми, для которых применяется ПФОС, иными словами, в качестве альтернатив ПФОС. Некоторые примеры приведены в таблице 3.

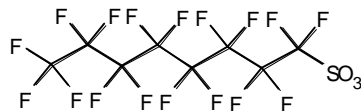
Таблица 3. Примеры ПФАС

Наименование химического вещества	Аббревиатура	№ КАС
Калия перфторэтил циклогексил сульфонат	FC-98	67584-42-3
Перфторбутановая сульфоновая кислота	ПФБС	59933-66-3
Калия перфторбутановый сульфонат		29420-49-3
Перфторгексановая сульфоновая кислота	ПФГкС	432-50-7
Перфтордекановая сульфоновая кислота	ПФДС	335-77-3
Перфтордекановый сульфонат		67906-42-7

28. Ввиду ограничений на использование ПФОС, ожидается, что близкородственные, но нерегулируемые химические структуры, такие как перфтор[гексил метил эфир сульфонат], могут быть внедрены на коммерческой основе. Сходство этих веществ с ПФОС иллюстрируется следующими структурными формулами:



Перфтороктановый сульфонат



Перфтор[гексил метил эфир сульфонат]

29. Родственный перфтор[гексил этил эфир сульфонат] (FC-53) используется в качестве осаждающего агента на предприятиях по нанесению хромового покрытия в Китае.

16 Альтернативное наименование КАС: 1-октансульфонамид, *N,N'*- [фосфиникобис(окси-2,1-этандиол)]бис[*N*-этил]- 1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-гептадекафтор-, аммониевая соль.

## **В. Свойства веществ, родственных ПФОС**

30. Сильная фторуглеродная связь делает перфторалкильные цепи, присутствующие в ПФОС, чрезвычайно стабильными и инертными. ПФОС устойчив даже к воздействию сильных кислот и высоких температур и не разлагается в окружающей среде. Базовая структура ПФОС является стойкой, и более сложные родственные ПФОС химические вещества, перечисленные в таблице 3, будут во время применения или присутствия в окружающей среде разлагаться до базовой структуры ПФОС; поэтому они называются производными ПФОС.

31. Поверхностно-активные свойства ПФОС обеспечивают крайне низкое поверхностное натяжение. Перфторуглеродная цепь является олеофобной и гидрофобной, поэтому она отталкивает воду, масло и загрязнения, и обладает электроизолирующими свойствами. Эти свойства были признаны полезными во многих областях применения. Однако другие перфторалкильные кислоты (ПФАК), включая перфтороктановую кислоту (ПФОК), не обладают олеофобными или гидрофобными свойствами. ПФАК не отталкивают воду, жир или грязь. Фторированные полимеры, содержащие перфторалкильные функциональные группы, представляют собой вещества, обладающие олеофобными и гидрофобными свойствами, т.е. отталкивающие воду, грязь и жир. Это важная черта, отличающая перфторированные ПАВ и фторированные полимеры<sup>17</sup>.

32. ПФОС в виде соли является более гидрофильным и растворимым в воде соединением. Недиссоциированная кислота и сульфонамиды менее гидрофильны, однако более летучи, чем соли, и поэтому могут переноситься на большие расстояния по воздуху. Более подробную информацию можно найти в характеристике рисков, обусловленных ПФОС<sup>18</sup>.

## **С. Производство и потребление веществ, родственных ПФОС**

33. Компания "ЗМ" добровольно прекратила производство ПФОС в 2002 году и перешла на производство короткоцепных полифторированных химических веществ (ПФХВ). Отрывочные данные о производстве ПФОС получены из национальных докладов, представленных Комитету. Например, в 2003 году производство ПФОС и ПФОСФ начато в Китае, после добровольной приостановки производства в Соединенных Штатах. В 2006 году объем годового производства ПФОСФ в Китае превысил 200 тонн, из которых около 100 тонн было экспортировано в другие страны, включая Бразилию и государства-члены Европейского союза. В 2003 году Германия и Италия произвели менее 60 тонн и менее 22 тонн ПФОС, соответственно. В Соединенных Штатах в 2006 году, согласно оценкам, общее потребление составило не менее 8 тонн в год, а Ирландия сообщила об импорте и применении 10 кг ПФОС в 2006 году. Швейцария представила некоторые оценки относительно недавнего использования (март 2007 года) ПФОС в диапазоне от 230 кг до 5 тонн в год.

34. Согласно последним оценкам, в период 1970-2002 годов мировое производство ПФОСФ, основного химического вещества для изготовления производных ПФОС, составило 96 000 тонн<sup>19</sup>.

## **III. Альтернативы применению ПФОС**

35. На четвертом совещании Конференции Сторон ряд стран просили представить приемлемые цели и конкретные исключения для различных областей применения, которые в совокупности отражали бы всю историческую схему использования ПФОС.

36. ПФОС, содержащийся в изделиях, остается и может и дальше оставаться проблемой для всех стран, которые импортируют продукты, содержащие ПФОС, даже если ПФОС не производится в этой стране или не импортируется в нее.

37. В настоящей главе представлен спектр имеющихся в данный момент альтернатив и описаны различные виды применения ПФОС, для которых альтернативные химические вещества были предложены, представлены или внедрены на рынок в некоторых странах.

38. Эти альтернативы не обязательно полностью технически пригодны для использования наравне с ПФОС или лишены потенциальных рисков. В некоторых случаях, однако не всегда,

17 Информация, представленная Советом по фтору в 2011 году.

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

19 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.

имеется достаточно информации, чтобы определить, являются ли они достаточно безопасными. Для внедрения на коммерческой основе заменители должны быть более безопасными, чем ПФОС.

39. Безопасной альтернативой является такая альтернатива, которая по сравнению с ПФОС либо имеет меньший потенциальный вред для здоровья человека или окружающей среды, либо не имеет доказанного потенциала стойкого органического загрязнения.

40. Возможно также, что какие-либо виды применения или продукты устарели и не являются необходимыми и что процесс может быть изменен так, что он не требует использования ПФОС.

41. Основные производители фторсодержащих ПАВ согласовали поэтапный отказ от C8-перфтортеломеров – группы возможных альтернатив, которые разлагаются до ПФОК – до 2015 года. Тем не менее, это не может препятствовать другим компаниям начать или продолжить реализацию этих химических веществ в качестве альтернативы ПФОС<sup>20</sup>.

## **A. Пропитка ткани и защита поверхностей**

42. ПФХВ широко используются в текстильной промышленности и потребителями для обработки всепогодных видов одежды, зонтов, сумок, парусов, палаток, солнцезащитных зонтов, навесов, обивки, кожи, обуви, напольных покрытий, циновок, ковров и т.п. для защиты от воды, масла и грязи (пятен).

43. Основными производными ПФОС (как правило, 2-3 процента от веса волокна для тканей, однако 15 процентов для ковров), ранее использовавшимися для обработки поверхности тканей и ковров, являются акрилат, метакрилат, адипат и уретановые полимеры N-этил перфтороктанового сульфонамид-этанола (ЭтФОСЭ) .

44. Примерами хорошо известных зарегистрированных марок для защиты от пыли и грязи являются:

- a) Scotchgard™ (Компания "3M")<sup>21</sup>;
- b) Zonyl® и Foraperle® (Компания "DuPont")<sup>22</sup>;

45. До 2000 года это были наиболее важные области применения производных ПФОС. Поскольку ПФОС был запрещен во многих странах, это вещество был заменено, в основном, аналогами с более короткой цепью и фтортеломерами, а также не содержащими фтора химическими веществами. Торговые наименования были сохранены.

46. Анализ перфторированных веществ в текстильной промышленности, проведенный Норвежским институтом исследований атмосферы по поручению Управления по контролю загрязнений Норвегии, показал очень низкие концентрации или не выявил наличие ПФОС. Анализ демонстрирует, что в качестве альтернативы ПФОС в веществах для пропитки в настоящее время используются перфторированные кислоты и теломерные спирты<sup>23</sup>.

47. Альтернативными поверхностно-активными веществами для пропитки текстильных материалов, кожи, ковров, напольных покрытий и аналогичных изделий являются:

- a) другие полифторированные соединения с более короткой алкильной цепью, такие как:
  - i) вещества на основе перфторбутанового сульфоната (ПФБС);
  - ii) вещества на основе фтортеломеров, включая полимеры;
- b) продукты на основе силикона;
- c) смеси силиконов и стеарамидометил хлорид пиридина, иногда вместе с карбамидом (мочевинной) и меламиновыми смолами;
- d) фтортеломерные силиконы, такие как полифтороктил триэтоксисилан (1H,1H,2H,2H-перфтороктил триэтоксисилан, продукт NanoCover™), используемые для

20 [www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html](http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html) and [www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionsplans/pfcs.html](http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionsplans/pfcs.html).

21 [http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en\\_US/Scotchgard/Home/](http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Scotchgard/Home/).

22 [www2.dupont.com/Zonyl\\_Foraperle/en\\_US/products/zonyl\\_pgs/zonyl.html](http://www2.dupont.com/Zonyl_Foraperle/en_US/products/zonyl_pgs/zonyl.html).

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



обработки ванн в виде аэрозоля. Это и подобные вещества были запрещены в Дании в апреле 2010 года ввиду их токсического действия на легкие мышей<sup>24</sup>.

48. По информации, представленной Аргентиной в 2011 году, в отрасли по производству кожаных изделий, ПФОС использовался в качестве водо- и жиरोотталкивающей пропитки.
49. Продукт Scotchgard™ Protector, производимый компанией "3М" (универсальный спрей) и содержащий 1-5 процентов перфторбутанового сульфонила уретана (химические характеристики вещества составляют коммерческую тайну), также предлагался в качестве альтернативы для устойчивой к пятнам пропитки тканей, кожи и ковров.
50. Компания "Дюпон" представила новую марку Capstone™ для серии альтернативных продуктов для различных областей применений, основанных на короткоцепных фтортеломерах, в основном с использованием структуры С<sup>6</sup>.
51. Компания "Блюстар силиконз" реализует некоторые альтернативы ПФОС на силиконовой основе для обработки текстиля под торговой маркой Advantex™. Технология обеспечивает длительные водоотталкивающие свойства, быстрое высыхание, водонепроницаемость и воздухопроницаемость<sup>25</sup>.
52. Компания "Рудольф групп" в партнерстве с "Симпатеком" внедрила продукт BIONIC-FINISH® ECO в качестве не содержащего фторуглеродов средства для водоотталкивающей обработки тканей. BIONIC-FINISH® ECO состоит из углеводородной матрицы, содержащей звездообразные, сильно разветвленные полимеры или дендримеры<sup>26</sup>. Точная химическая характеристика вещества составляет коммерческую тайну.

## **В. Пропитка упаковочных материалов (бумаги/картона)**

53. Фторированные химические вещества применяются в бумажной промышленности для производства водо- и грязеотталкивающей бумаги. Концентрация 1,0-1,5-процентного фторированного химического вещества, рассчитанная на основе сухого веса волокна, необходима для обеспечения защиты бумаги. Ниже приведены основные поставщики фторсодержащих химических веществ в бумажной промышленности с торговыми наименованиями:

a)	"3М"	Scotchban®
b)	"Байер"	Baysize S®
c)	"Сибя" ("БАСФ")	Lodyne® <sup>27</sup>
d)	"Клариант"	Cartafluor® <sup>28</sup>
e)	"Дюпон"	Zonyl®

54. Производные ПФОС используются как в областях, предполагающих контакт с пищевыми продуктами, таких как производство тарелок, контейнеров для пищевых продуктов, мешков для попкорна, коробок для пиццы и оберточной бумаги, так и в областях, не предполагающих контакта с пищевыми продуктами, таких как производство складных картонных коробок, контейнеров, безуглеродных форм и бумаги для изготовления трафаретов. Защита бумаги с помощью производных ПФОС достигается с использованием одного из следующих веществ:

- a) моно-, ди- или трифосфатные эфиры N-этил перфтороктанового сульфонила этанола (ЭтФОСЭ);
- b) N-метил перфтороктанового сульфонила этанола акрилатных полимеров;

55. До 2000 года примерно 32 процента от общего объема использования ПФОС в Европейском союзе приходилось на производство покрытия для бумаги; сейчас применение ПФОС для этой цели запрещено, и ПФОС был заменен, главным образом, на другие фторсодержащие химические вещества.

24 [www.mst.dk/Nyheder/Pressemeddelelser/Nanospray.htm](http://www.mst.dk/Nyheder/Pressemeddelelser/Nanospray.htm).

25 [www.advantex-textiles.com/](http://www.advantex-textiles.com/).

26 [www.rudolf.de/innovations/hydrophobic-future/bionic-finish/self-organisation.htm](http://www.rudolf.de/innovations/hydrophobic-future/bionic-finish/self-organisation.htm).

27 [www.ciba.com/pf/default.asp?search=1&DApname=lodyne](http://www.ciba.com/pf/default.asp?search=1&DApname=lodyne).

28

[www.paper.clariant.com/businesses/paper/internet.nsf/vwWebPagesByID/65137D7B8419F6EDC12571E0003D5C16](http://www.paper.clariant.com/businesses/paper/internet.nsf/vwWebPagesByID/65137D7B8419F6EDC12571E0003D5C16).

56. Известные альтернативные ПАВ для пропитки бумаги и картона, используемые в упаковке, представляют собой вещества на основе короткоцепных теломеров, полифторалкильные фосфаты, соединения фосфонатного типа и поли(диметил силоксан).

57. Жиронепроницаемая бумага существовала и до появления технологии ПФОС на рынке; для этой же цели могут применяться и другие технологии. В ходе опроса, проведенного Управлением по безопасности продуктов питания Норвегии в 2006 году, был сделан вывод о том, что в Норвегии в производстве упаковки для продуктов быстрого питания не используются фторированные вещества. Норвежский производитель бумаги компания "Нордик пэйпер" применяет механические процессы, без использования каких-либо стойких химических веществ, для производства особо плотной бумаги, которая препятствует проникновению жира через бумагу<sup>29</sup>.

### **С. Чистящие средства, воски и полироли для автомобилей и полов**

58. Производные ПФОС исторически применялись в качестве поверхностно-активных веществ для снижения поверхностного натяжения и улучшения смачивающих и смывающих свойств различных промышленных и бытовых чистящих средств, таких как автомобильные воски, щелочные моющие средства, очистители зубных протезов и шампуни, мастика для пола, жидкости для мытья посуды и продукты для чистки автомобилей. Производные ПФОС также применялись для удаления пятен с ковров.

59. Производным ПФОС, которые часто используются в моющих средствах, мастиках для пола и автомобильных полиролях, является калия N-этил-N-[(гептадекафтороктил) сульфонил] глицинат (№ КАС 2991-51-7). Концентрация этого производного ПФОС в конечном продукте, как правило, составляет от 0,005 до 0,01 процента, однако может быть и в десять раз выше.

60. Возможными альтернативными химическими веществами, выявленными для использования в чистящих средствах, восках и мастиках для пола, являются:

- a) поверхностно-активные вещества и полимеры на основе теломеров;
- b) различные C<sub>4</sub>-перфторированные соединения: Novex™ (3M) для коммерческой и промышленной чистки, содержит метил нафтафторбутиловый эфир (№ КАС 163702-08-7) и метил нафтафторизобутиловый эфир (№ КАС 163702-07-6);
- c) фторированные полиэфир: PolyFox™ ("ОМНОВА солюшнз инк"), линия фторсодержащих полимеров с молекулярной массой более 1000 на основе эфирных связей с C<sub>2</sub>F<sub>5</sub> или CF<sub>3</sub> в качестве исходного материала.

61. Переход на более легкие воски, которые в большей степени или полностью подвержены биоразложению, может полностью устранить потребность в стойких полифторированных соединениях. В этих продуктах фторированные ПАВ заменяются неионными или анионными поверхностно-активными веществами, которые имеют хорошие увлажняющие свойства.

### **Д. Защитное покрытие, окраска и лакировка**

62. Производные ПФОС применялись в нескольких областях при производстве покрытий, красок и лаков для снижения поверхностного натяжения – например, увлажнения основы, для выравнивания, в качестве диспергирующих агентов и для усиления блеска и антистатических свойств. Производные ПФОС могут использоваться в качестве добавок в краски и чернила, для измельчения пигмента и для борьбы с размытием пигмента. Используемые концентрации не превышали 0,01% (в весовом соотношении).

63. Возможными выявленными альтернативами для использования в лакокрасочной продукции являются ПАВ на основе следующих веществ:

- a) ПАВ на основе фтортеломеров (например, продукт Capstone™);
- b) соединения C<sub>4</sub> на основе перфторбутанового сульфоната, особенно в области покрытия электронных компонентов;
- c) фторированные полиэфир (PolyFox™);
- d) сульфосукцинаты, например натриевая соль ди-(2-этилгексил) сульфосукцината, растворимая в этаноле и воде, которая используется в качестве альтернативы для грунтовки древесины и в чернилах для печати;

<sup>29</sup> Информация представлена Управлением по контролю за загрязнением Норвегии (панее Statens Forurensningstilsyn), 2009 год.

e) силиконовые полимеры, такие как модифицированный полиэфиром полидиметилсилоксан, смешанный с ди-(2-этилгексил)сульфосукцинатом в этаноле и воде (WorléeAdd<sup>®</sup>);

f) пропилированные нафталины и пропилированные дифенилы, которые могут использоваться как водоотталкивающие средства в таких сферах применения, как системы защиты от ржавчины, корабельные краски, смолы, типографские краски и покрытия для электрических компонентов;

g) жирный спиртовой полигликолевый эфирный сульфат, иногда вместе с сульфосукцинатом.

64. Информация, полученная от поставщиков в лакокрасочной отрасли, показывает, что фторсодержащие ПАВ в целом гораздо дороже, чем другие альтернативные поверхностно-активные вещества<sup>30</sup>. Поэтому они используются в красках и лаках только в случаях, когда необходимо весьма низкое поверхностное натяжение, и никакая другая (нефторированная) альтернатива не позволяет достичь его (например, в продуктах, где необходима очень гладкая поверхность).

## **Е. Нефтяная и горнодобывающая промышленность**

65. Производные ПФОС могут применяться в качестве поверхностно-активных веществ в нефтяной и горнодобывающей промышленности для активизации извлечения нефти или газа из скважин, как ингибиторы испарения газа, в качестве реактивного топлива и растворителей углеводородов, а также для увеличения объема извлекаемых металлов из медных и золотоносных руд. Согласно информации, представленной Китаем на четвертом совещании Конференции Сторон, на указанный момент ПФОС по-прежнему использовался в качестве поверхностно-активного вещества на старых нефтяных месторождениях в Китае с целью извлечения нефти из мелких пор между скальными частицами. На совещании несколько представителей других стран поставили под сомнение такое применение ПФОС, отметив, что добыча нефти и руд в их странах ведется без такого применения ПФОС, что указывает на существование альтернативных процессов, которые не требуют использования ПФОС.

66. По данным опроса ОЭСР, проведенного в 2006 году<sup>31</sup>, тетраэтиламмония перфтороктановый сульфонат и калия перфтороктановый сульфонат использовались в горнодобывающей промышленности стран-членов в качестве подавителей в совокупном годовом объеме до 50 тонн.

67. Текущая информация об альтернативах в нефтяной и горнодобывающей промышленности отсутствует. Компания "ЗМ", по данным ОЭСР, внедрила ПФБС в качестве альтернативы, а DuPont реализует фторсодержащие ПАВ на основе теломеров Zonyl<sup>®</sup> and Capstone<sup>™</sup> для применения в нефтяной промышленности<sup>32</sup>. Другими перфторированными соединениями, запатентованными (патент США 20030153780) для использования при добыче нефти, являются перфторалкил-замещенные амины, кислоты, аминокислоты и тиоэфирные кислоты<sup>33</sup>.

## **Ф. Фотографическая промышленность**

68. В фотографической промышленности родственные ПФОС вещества (тетраэтиламмония перфтороктановый сульфонат и перфтороктил сульфонамидопропил четвертичного аммония йодид) применялись в производстве пленки, бумаги и пластин. Эти родственные ПФОС соединения использовались для отталкивания грязи и уменьшения трения, а также снижения поверхностного натяжения и статического заряда. Для репродукционных материалов, которые особо чувствительны к свету (например, высокоскоростные пленки), свойства материалов на основе ПФОС были особенно ценными. Концентрация родственных ПФОС веществ в покрытиях, пленках, бумаге и пластинах составляла 0,1-0,8 мкг/см<sup>2</sup>.

30 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](http://www2.mst.dk/Udgiv/publications/2005/87-7614-668-5/pdf/87-7614-669-3.pdf).

31 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. Документ опубликован на веб-сайте [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).

32 [www2.dupont.com/Capstone/en\\_US/uses\\_apps/Fluorosurfactants/oil\\_field\\_services.html](http://www2.dupont.com/Capstone/en_US/uses_apps/Fluorosurfactants/oil_field_services.html).

33 Информация представлена Агентством по охране окружающей среды Соединенных Штатов, 2009 год.

69. Поскольку распространение цифровых камер привело к сокращению использования пленки, роста применения ПФОС в этой области не ожидается. Мировое потребление ПФОС для производства цветной пленки снизилось с 23 тонн в 2000 году до 8 тонн в 2004 году. Текущее годовое потребление этого вещества в фотографической промышленности Европейского союза составляет 1 тонну. По оценочным данным отрасли, ежегодная стоимость этого сокращения на 83 процента составляет от 20 млн. до 40 млн. евро.

70. По данным опроса, проведенного ОЭСР в 2006 году<sup>34</sup>, на момент опроса в фотографической промышленности в качестве просветляющего агента ежегодно использовалось до 20 тонн перфтороктанового сульфоната лития и перфтороктановой сульфоновой кислоты.

71. ПФОС до сих пор применяется (возможно, в небольших количествах) в производстве рентгеновской пленки для получения изображений в медицинских и промышленных целях (проверка методом неразрушающего контроля). Он также используется в пленках в других отраслях, например в киноиндустрии, где альтернативы, как утверждается, не обладают столь же высоким качеством. Запрет ПФОС в Европейском союзе и Канаде не распространяется на использование ПФОС в промышленном производстве фотографических покрытий.

72. Родственные ПФОС соединения также применялись в проявителях фотопленки. Согласно директиве ЕС 2006/122/ЕС, этот вид применения в настоящее время запрещен. Фотографическая отрасль Японии сообщила, что ПФОС уже не используется для обработки фотографических пленок в Европе, Японии, Северной Америке или в других местах. Поскольку фоторастворы с содержанием ПФОС представляли собой очень сложные продукты, они изготавливались и поставлялись ограниченным числом производителей, которые прекратили использовать ПФОС в своих продуктах для обработки фотопленки.

73. Возможными выявленными альтернативами для фотографической промышленности являются:

- a) цифровые методы;
- b) продукты на основе теломеров с различной длиной перфторалкильной цепи;
- c) C<sub>3</sub>-и C<sub>4</sub>-перфторированные соединения;
- d) углеводородные ПАВ;
- e) продукты на основе силикона.

74. Свойства, которыми должны обладать альтернативы для обеспечения качества, сходного с соединениями ПФОС, включают динамическое поверхностное натяжение, статические замедление, растворимость, фотоактивность и стабильность при воздействии высокой температуры и химических веществ.

## **Г. Электротехнические и электронные компоненты**

75. Электротехническое и электронное оборудование часто требует сотен деталей и тысяч процессов. Химические вещества на основе ПФОС применяются в производстве цифровых камер, сотовых телефонов, принтеров, сканеров, систем спутниковой связи, радиолокационных систем и т.д. Родственные ПФОС соединения используются в качестве технологических агентов, а конечные продукты в основном не содержат ПФОС. Отсутствует информация о воздействии на окружающую среду или здоровье человека, или об уровне содержания ПФОС в электронных отходах.

76. Промежуточные ремни передачи цветных копировальных аппаратов и принтеров содержат ПФОС в количестве до 100 частей на миллион, в то время как присадка, используемая в производстве перфторалкоксильных (ПФА) роликов, содержит  $8 \times 10^{-4}$  частей на млн. ПФОС. Отраслевые группы сообщили, что альтернатив для этих видов применения не имеется.

## **Н. Производство полупроводников**

77. ПФОС уменьшает поверхностное натяжение и отражательную способность травильных растворов; эти свойства важны для точной фотолитографии в полупроводниковой

34

[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).

промышленности (фоторезисты и фотошаблоны)<sup>35</sup>. Небольшое количество соединений на основе ПФОС требуется для следующих важных видов применения фотолитографии в производстве полупроводниковых плат<sup>36</sup>:

- а) нанесение сверхтонкого рельефа/фоторезиста в качестве фотокислотных генераторов и ПАВ;
- б) антибликовое покрытие в качестве ПАВ с уникальными свойствами.

78. Общедоступная информация о конкретных используемых производных ПФОС отсутствует.

79. Эти виды применения имеют решающее значение для достижения достоверности и точности, необходимых для производства миниатюрных высокопроизводительных полупроводниковых микросхем. Ежегодный объем применения ПФОС в полупроводниковой промышленности Европейского союза до 2000 года составлял 470 кг при величине выбросов 54 кг.

80. По данным отрасли, отсутствуют альтернативы, которые позволили бы провести всеобъемлющее замещение ПФОС в этих критически важных сферах применения, освобожденных от ограничений на использование ПФОС. Всемирный совет по полупроводникам, отраслевой орган, был намерен прекратить другие виды применения ПФОС в странах-членах Европейской экономической комиссии ООН к маю 2007 года, а на глобальном уровне – к маю 2009 года; однако субъекты отрасли по производству полупроводников убедили Совет изменить его позицию.

81. В полупроводниковой промышленности Японии травления высокочастотных составных полупроводников и пьезоэлектрических керамических фильтров используется менее 5 кг ПФОС ежегодно. Альтернативные методы, обеспечивающие сопоставимое качество, в настоящее время отсутствуют, и необходимы дополнительные исследования и разработки для достижения этого уровня качества. Согласно представлению Японии, альтернативные методы, как ожидается, будут доступны в 2014 году<sup>37</sup>.

82. Согласно информации, представленной делегацией Китая на четвертом совещании Конференции Сторон, полупроводниковая промышленность в Китае применяет 30-40 кг ПФОС в год для производства фоторезистов в качестве антибликового покрытия, а также для предотвращения склеивания и в качестве проявляющего вещества; в 2007 году объем продаж в этой отрасли составил 100 млрд. юаней.

83. Новые технологии фотолитографии позволяют использовать меньшее количество фоторезиста на плате по сравнению со старыми технологиями, и новые составы фоторезиста содержат гораздо более низкие концентрации ПФОС. Таким образом, общий объем применения ПФОС уменьшается, что ведет к снижению общего количества выбросов. В 2002 году объем выбросов эфлюэнтлов в этих важнейших видах применения по всей Европе составил примерно 43 кг ПФОС.

84. Стоимость разработки новой фоторезистивной системы оценивается в 700 млн. долл. США (0,3 процента от годового объема продаж) для отрасли, глобальный объем сбыта которой в 2006 году составил 248 млрд. долл. США.

85. ПФОС также используется для производства проявителей и устройств для удаления закраин. В этих видах применения, не являющихся важнейшими, существуют заменители, и отрасль по производству полупроводников намерена обеспечить постепенный отказ от использования ПФОС. Для замены требуются различные периоды времени. Согласно данным отрасли, для постепенного замещения зачастую требуется более 10 лет, а замена без согласования с клиентами приведет к остановке их производственных линий. Клиенты рассчитывают, что альтернативы будут иметь характеристики, сопоставимые с узлами, содержащими ПФОС.

86. Возможно, существует еще один вид применения, для которого, по данным отраслевых источников, в настоящее время не имеется заменителя ПФОС: применение в жидком травителе в процессе обработки фотошаблона. Для травления фотошаблона сильными кислотами не

35 Фотошаблоны – это оптически прозрачные шаблоны из плавленого кварца, на которые нанесен хромовый оттиск по определенной схеме; они представляют собой шаблоны, используемые для нанесения рельефа схемы на фоторезист.

36 Информация представлена Европейским объединением производителей полупроводников.

37 UNEP/POPS/POPRC.4/INF/17.

содержащие фтора ПАВ имеют недостаточную стабильность, а короткоцепные фторсодержащие ПАВ имеют недостаточно низкое поверхностное натяжение. В некоторых случаях может использоваться сухое травление без применения ПАВ, однако такой процесс непригоден для производства ЖК-панелей размером более 1x1 м.

## I. Авиационные гидравлические жидкости

87. Гидравлические масла, содержащие примерно 0,1-процентного перфтороктанового сульфоната калия, используются в гражданских и военных самолетах с 1970-х годов (патент Соединенных Штатов №3679587 выдан в 1972 году) для предупреждения парообразования, возгорания и коррозии. Общий объем мирового рынка фторированных соединений для авиационных гидравлических жидкостей составляет приблизительно 2 тонны в год. Ежегодное потребление ПФОС в Европейском союзе для данного вида применения составляет примерно 730 кг/год.

88. В отношении альтернативных веществ в этой сфере определенность отсутствует. Авиационные гидравлические жидкости, не содержащие фторированных химических веществ и разработанные на основе, например, фосфатных эфиров, существуют<sup>38</sup>, и могут применяться другие фторированные химические вещества, отличные от ПФОС. Утверждается, что поиск альтернатив ведется уже 30 лет (т.е. он начался до того, как ПФОС стал считаться проблемным веществом). Заявлено, что испытаниям подверглись уже примерно 2500 различных соединений, однако ни фтортеломеры, ни нефторированные химические вещества, прошедшие испытания, не отвечают эксплуатационным требованиям или высоким стандартам безопасности, существующим в этой отрасли<sup>39</sup>.

89. Вероятно, отраслевые заявления, процитированные в предыдущем пункте, уже устарели. Калийная соль сульфоната перфторэтилциклогексила (номер КАС 67584-42-3) не является родственным ПФОС веществом и используется в гидравлических маслах вместо ПФОС. Тем не менее, компания "ЗМ", которая ранее производила это химическое вещество, прекратила его выпуск.

## J. Пестициды

90. *N*-этила перфтороктановый сульфонамид (ЭтФОСА; сульфуранид; № КАС 4151-50-2) является не только поверхностно-активным веществом, но и пестицидом, который применяется в тропических районах Бразилии для борьбы с термитами, тараканами и другими насекомыми.

91. По информации, представленной в опросе ОЭСР 2006 года, сульфуранид использовался в инсектицидах в концентрации 0,01-0,1 процента, а ежегодный объем применения составлял до 17 тонн.

92. Фторсодержащие ПАВ могут также применяться в качестве "инертных" ПАВ (усиливающих агентов) в пестицидной продукции. Два родственных ПФОС вещества – калия *N*-этил-*N*-[(гептадекафтороктил) сульфонил] глицинат (№ КАС 2991-51-7) и 3-[[[гептадекафтороктил)сульфонил]амино]-*N,N,N*-триметил 1-пропанамин йодид (№ КАС 1652-63-7) – были разрешены к применению в составе пестицидов в Соединенных Штатах<sup>40</sup>. Оба химических вещества имеют и другие виды применения, например, в качестве чистящих средств. Производные ПФОС применялись в пестицидах, поскольку они считаются достаточно инертными и нетоксичными.

93. ПФОС больше не применяется для производства ловушек для муравьев или инсектицидов для борьбы с жуками и муравьями в Европейском союзе, а Агентство по охране окружающей среды Соединенных Штатов аннулировало регистрацию сульфуранида в мае 2008 года<sup>41</sup>. Согласно информации, представленной в секретариат Стокгольмской конвенции, сульфуранид использовался для борьбы с насекомыми (тараканами, белыми муравьями и огненными муравьями) в Китае, а в настоящее время применяется в Бразилии более чем в 95 процентах всех ловушек для борьбы с муравьями-листорезами, однако информация о количестве применяемого ПФОС отсутствует.

38 [www.freepatentsonline.com/6319423.html](http://www.freepatentsonline.com/6319423.html) and [www.freepatentsonline.com/WO2006138081.html](http://www.freepatentsonline.com/WO2006138081.html).

39 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.

40 [www.fluoridealert.org/pesticides/pfos.pfoas-page.htm](http://www.fluoridealert.org/pesticides/pfos.pfoas-page.htm).

41 [www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2008/May/Day-16/p10919.htm](http://www.epa.gov/fedrgstr/EPA-PEST/2008/May/Day-16/p10919.htm).

94. По утверждению делегации Бразилии, применение сульфуротиона в Бразилии позволяет предупредить ущерб, эквивалентный утрате до 14,5 процентов деревьев на гектар. Потери от нападений муравьев-листорезов оцениваются в 6,7 млрд. долл. США. Другие сельскохозяйственные продукты, которые также, вероятно, подвергнутся сильному ущербу, включают соевые бобы и маис. Кроме того, потенциал прокорма скота с каждого гектара пастбищ также может уменьшиться, если вследствие деятельности муравьев снизится объем пастбищного фуражного корма.
95. В настоящее время активными ингредиентами, зарегистрированными в Бразилии для производства ловушек для борьбы с муравьями-листорезами, являются сульфуротид, фипронил и хлорпирифос. Последние два вещества считаются остро токсичными для человека и окружающей среды в большей степени, чем сульфуротид. Кроме того, эффективность этих веществ подвергается сомнению, поэтому в Бразилии ведется изучение новых альтернатив. Согласно информации, представленной Бразилией в соответствии с приложением F, в настоящее время в этой стране невозможно провести эффективную замену сульфуротиона какими-либо другими зарегистрированными продуктами, находящимися в продаже и предназначенными для той же цели<sup>42</sup>. Сульфуротид представляет собой единственный активный ингредиент, обладающий всеми необходимыми свойствами для эффективного использования в ловушках для муравьев, которые являются единственным эффективным вариантом борьбы с муравьями-листорезами<sup>43</sup>.
96. Существует множество различий между муравьями-листорезами и муравьями-экзотами (городскими муравьями), в том числе в пищевом поведении. Такие различия позволяют объяснить, почему определенные действующие ингредиенты эффективны в борьбе с городскими муравьями, но не с муравьями-листорезами. Феноксикарб, пирипроксифен, дифлубензурон, тефлубензурон, силанеафон, тидиазурон, тефлулон, продрон и метопрен испытывались для борьбы с муравьями-листорезами, однако оказались не слишком эффективными<sup>44</sup>. Подходящий для создания ловушки инсектицид для борьбы с муравьями-листорезами должен быть летальным в низких концентрациях, действовать при принятии внутрь и обладать отсроченным токсическим действием, с тем чтобы он распространялся путем трофаллаксии на большинство рабочих муравьев в колонии<sup>45</sup>. С 1958 года во многих странах было изучено более 7500 химических соединений для борьбы с муравьями. Перспективными оказались менее 1 процента из 7500 изученных соединений<sup>46</sup>.

## К. Медицинские приборы

97. Видеоэндоскопы используются для изучения и лечения пациентов в больницах. Около 70 процентов видеоэндоскопов, применяемых во всем мире, или около 200 000 эндоскопов содержат светофильтр на основе ПЗС<sup>47</sup>, в котором присутствует небольшое количество (150 мкг) ПФОС. Согласно информации, представленной делегацией Японии, для ремонта таких видеоэндоскопов требуется светофильтр на основе ПЗС, содержащий ПФОС.
98. Существует техническая возможность производить ПЗС-фильтры, не содержащие ПФОС, для использования в новом оборудовании. Однако существуют и 200 000 эндоскопов, в которых используются содержащие ПФОС фильтры. Поэтапная ликвидация существующих эндоскопов позволит перейти к использованию оборудования, не содержащего ПФОС.
99. ПФОС также используется в качестве эффективного диспергирующего агента при внесении контрастных веществ в слой сополимера этилен-тетрафторэтилена (ЭТФЭ). ПФОС играет важную роль в производстве рентгеноконтрастного ЭТФЭ, что позволяет достигать высокого уровня точности и прецизионности в медицинских приборах (например, рентгеноконтрастных катетеров, таких как катетеры для ангиографии и постоянных игольчатых катетеров).
100. Примерно с 2000 года, когда были выявлены пагубные последствия ПФОС для окружающей среды, производители рентгеноконтрастного ЭТФЭ ведут работу с поставщиками химических материалов в целях поиска альтернатив. В опросе ОЭСР 2006 года указано, что ПФОС используется в качестве ПАВ в облицовочной продукции. В некоторых случаях это

42 UNEP/POPS/POPRC.3/20/Add.5.

43 Cameron 1990; Forti et al. 2007; Nagamoto et al. 2007.

44 Forti et al. 1998; Nagamoto et al. 2004.

45 Forti et al. 1998.

46 Forti et al. 1998.

47 Прибор с зарядовой связью (технология захвата цифровых изображений).

вещество может применяться в качестве диспергирующего агента для неорганического контрастного вещества при внесении в ЭТФЭ.

## L. Металлопокрытия

101. ПФОС используется в качестве поверхностно-активного вещества, увлажняющего агента и осаждающего агента при хромировании для сокращения выбросов аэрозолей и улучшения условий работы. Ранее он применялся для декоративного хромирования и нанесения твердого хромового покрытия, однако, появление новых технологий с использованием хрома-III вместо хрома-IV сделало применение ПФОС в декоративном хромировании устаревшим методом. Хром-III, тем не менее, не может использоваться для нанесения твердого хромового покрытия. Поэтому применение ПФОС в качестве увлажняющего агента для твердого хромирования считается необходимым и зарегистрировано в качестве приемлемой цели и конкретного исключения.

102. При твердом хромировании ПФОС позволяет снижать поверхностное натяжение и образовать единый пенно-пленочный барьер толщиной примерно 6 нанометров на поверхности ванны из хромовой кислоты, поддерживающей образование аэрозоля ("вуали"), что позволяет сократить испарение хрома-IV в воздух из ванны и снизить воздействие этого канцерогенного агента на работников.

103. Производным ПФОС, наиболее часто используемым для твердого хромирования, является четырехкомпонентная соль аммония тетраэтиламмония перфтороктановый сульфонат (в продаже под торговыми наименованиями "Фторотенсид-248" и "Суртек-960"), обычно в 5-процентном или 10-процентном растворе. Также могут применяться калиевая, литиевая, диэтаноламиновая и аммониевая соли перфтороктановой сульфоновой кислоты.

104. В Дании компания "АТОТЕХ" реализует содержащее ПФОС вещество Fumetrol® 140, а также Fumetrol® 21 без содержания ПФОС, однако, с содержанием производных фтортеломера 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-перфтороктановой сульфоновой кислоты (№ КАС 27619-97-2). Годовой объем потребления в отрасли твердого хромирования в Дании составляет примерно 28 кг. Цена продуктов с содержанием от 2 до 7 процентов ПФОС составляет 100-200 датских крон за литр или примерно 30 долл. США за литр. Имеются несколько более дешевых и несколько более дорогих альтернатив<sup>48</sup>.

105. Один из производителей твердого хромового покрытия из Дании использует фторированный, однако не родственный ПФОС продукт (вероятно, фтортеломер) в течение двух лет, не испытывая каких-либо технических проблем. Нефторированные альтернативы для недекоративного твердого хромирования имеются на европейском рынке, однако, их количество крайне невелико, причем некоторые до сих пор находятся в стадии испытаний. Эти альтернативы (химические характеристики и номер КАС которых являются конфиденциальными), как представляется, могут применяться в соответствующих процессах, однако требуют непрерывного добавления и смешивания в хромовой ванне; поэтому необходимы некоторые технические изменения, которые позволят использовать заменители.

106. При нанесении покрытия методом электролитического осаждения ПФОС разлагается, и примерно через 7 месяцев остается лишь около 1 процента от его исходного содержания. Таким образом, ванну необходимо вновь наполнять ПФОС, когда слой пены становится недостаточным для удержания аэрозолей Cr-VI<sup>49</sup>. Альтернативы производному ПФОС считаются менее стабильными и устойчивыми в ванне.

107. Обсуждение с участием заинтересованных субъектов, ведущих деятельность в секторе хромирования в Дании, позволили выяснить, что они не получали информации о содержании ПФОС и опасностях, обусловленных фтортенсидами, которые реализуются на рынке в качестве безопасных продуктов<sup>50</sup>. Таким образом, стимул для внедрения альтернативных веществ и процессов был небольшим. Поскольку фтортенсиды не зарегистрированы как опасные вещества, этот вид применения в Дании не фиксируется в Национальном реестре продуктов, и степень его распространения неизвестна органам власти<sup>51</sup>.

108. Когда хромовая ванна выгорает, жидкость должна быть утилизирована. В Дании ее направляют на завод по обработке химических отходов, где хром осаждается и удаляется на

48 Личное сообщение Пиа Пулсена, "ФОРС технолоджи", август 2010 года.

49 Личное сообщение Карстена Рее Йоргенсена, генерального директора "Никро", 2009 год.

50 Личное сообщение Пера Мёллера, Технический университет Дании, 16 марта 2009 года.

51 Личное сообщение Франка Йенсена, Агентство по охране окружающей среды Дании, 17 марта 2009 года.



захоронение. Остатки ПФХВ сливаются со сточной водой и оседают в шламе сточных вод, который иногда используется в качестве удобрения сельскохозяйственной почвы. Таким образом, значительная часть ПФХВ, используемых в этой отрасли, вероятно, остается в окружающей среде. Как представляется, это подтверждено недавним обнаружением высоких уровней ПФОС в сельскохозяйственных почвах в Соединенных Штатах и Германии<sup>52</sup>. С другой стороны, Германская ассоциация производителей гальванического покрытия (ГАПГП) утверждает, что в Германии утрачивается лишь 20 процентов ПФХВ<sup>53</sup>.

109. В Европейском союзе годовой объем применения ПФОС для хромирования в 2010 году составлял приблизительно 10 тонн, однако недавно этот показатель снизился. Согласно данным Европейской комиссии (2010)<sup>54</sup>, общий объем применения ПФОС в Европейском союзе в настоящее время оценивается примерно в 4 тонны.

110. Китай сообщил, что в его отрасли по нанесению хромового покрытия применяется 25 тонн ПФОС в год. Содержащими ПФОС осаждающими агентами, используемыми в Китае, являются FC-80 (№ КАС 2795-39-3 – калийная соль ПФОС) и FC-248 (№ КАС 56773-42-3 – тетраэтиламмониевая соль ПФОС). Оборот отрасли составляет 30 млрд. юаней. Поэтапная ликвидация без эффективной альтернативы, по утверждению органов власти Китая, может привести к негативному влиянию на здоровье более чем 100 000 работников в Китае вследствие воздействия Cr-VI. В Китае имеются альтернативы ПФОС для использования в хромировании; это FC-53 (калия 1,1,2,2-тетрафтор-2-(перфторгексилокси)этан сульфонат), FC-53B (калия 2-(6-хлор-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-додекафторгексилокси)-1,1,2,2-тетрафторэтан сульфонат) и Fumetrol® 21(1Н,1Н, 2Н,2Н-перфтороктановая сульфоновая кислота)<sup>55</sup>.

111. Канада сообщает об импорте приблизительно 3 метрических тонн ПФОС из Соединенных Штатов в 2004 году для использования в производстве гальванического покрытия. С момента вступления в силу регламентационного постановления, касающегося ПФОС в 2008 году, объем импорта в Канаду для этого вида применения сильно сократился. Использование веществ, содержащих ПФОС, в этом виде применения будет запрещено после мая 2013 года. Франция сообщает о применении 200 кг для производства гальванического покрытия в 2006 году. Все эти показатели относятся к нанесению хромового покрытия, включая декоративное хромирование. Имеется всеобъемлющий доклад Агентства по охране окружающей среды Соединенных Штатов об отрасли по нанесению электролитического покрытия<sup>56</sup>.

112. Германская ассоциация производителей гальванического покрытия (ГАПГП) сообщает о наличии альтернативных продуктов, не содержащих ПФОС, у десяти поставщиков в Германии<sup>57</sup>. Информация о точных характеристиках этих химических соединений отсутствует, однако три из них представляют собой фторированные химические вещества, а семь не содержат фтора. Нефторированные альтернативы обладают достаточной стабильностью в хромовой ванне. Утверждается, что все 10 продуктов могут применяться в декоративном хромировании, для которого уже, как представляется, существуют альтернативные процессы с использованием Cr-III. Альтернативные ПАВ для этого процесса изучаются в Университете Вуппертала, Германия<sup>58</sup>. Одной из возможных нефторированных альтернатив для использования в качестве ПАВ является Enthone® (этоксигированный олеил амин, № КАС 26635-93-8).

113. Норвежская ассоциация производителей гальванического покрытия (НАПГП) сообщила, что ее поставщики больше не отгружают содержащий ПФОС увлажняющий/осаждающий агент для хромирования, поставляя вместо него не содержащие ПФОС поверхностно-активные вещества. Однако НАПГП считает характеристики этих

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

53 Личное сообщение Кристофа Матеиса, Германская ассоциация производителей гальванического покрытия (ГАПГП), 6 марта 2009 года.

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

55 Выступление Цзюнь Хуанга, Университет Циньхуа, на национальном рабочем совещании по новым стойким органическим загрязнителям и осуществлению Стокгольмской конвенции в Китае, Пекин, 1–2 июля 2010 года.

56 [www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudypdf\\_final.pdf](http://www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudypdf_final.pdf).

57 Личное сообщение Кристофа Матеиса, Германская ассоциация производителей гальванического покрытия (ГАПГП), 6 марта 2009 года.

58 Личное сообщение Ютты Хильденбранд, Университет Вуппертала, 15 октября 2009 года.

альтернатив недостаточными и разрабатывает более приемлемые альтернативы ПФОС и альтернативные технологии для решения проблемы, обусловленной испарением шестивалентного хрома из ванн. НАППП оценивает стоимость замены Cr-VI в гальванических ваннах на Cr-III приблизительно в 100 000 норвежских крон (15 000–16 000 долл. США) на одну ванну. Тем не менее, НАППП сообщает, что в отрасли уже начал поэтапный отказ от применения содержащих ПФОС увлажняющих/осаждающих агентов и внедрение процесса с использованием Cr-III вместо Cr-VI, где это возможно<sup>59</sup>.

114. В Японии применение ПФОС в твердом хромировании прекращено<sup>60</sup>.

115. Увеличение размеров закрытых резервуаров и более интенсивная вентиляция в сочетании с извлечением хрома-VI из фильтров были предложены в качестве альтернативных решений для тех видов применения, где использование хрома-III пока невозможно. Однако увеличение интенсивности вентиляции приведет к росту энергопотребления и, следовательно, к увеличению выбросов CO<sub>2</sub> и потерь хрома из ванн. Поэтому повышение интенсивности вентиляции не считается пригодным решением, и следует изучить другие возможные решения, такие как использование физических кожухов (сетчатых, шарообразных) для ванн в целях сокращения сгорания водорода и улавливания аэрозолей. В 2009 году в Дании компанией "ФОРС технолоджи" и Институтом разработки продуктов начата реализация проекта по исследованию таких возможностей; финансирует проект Агентство по охране окружающей среды Дании.

116. Помимо хромирования, фторированные ПАВ (включая ПФОС) также используются в других видах применения по нанесению гальванического покрытия, например, в качестве:

- a) агентов, предупреждающих помутнение медного покрытия путем регулирования пены и повышения ее стабильности;
- b) непенящихся ПАВ в никелевых ваннах для снижения поверхностного натяжения;
- c) агентов, добавляемых в ванны для нанесения покрытия из олова, обеспечивающие постоянную толщину покрытия;
- d) агентов, придающих положительный заряд частицам фторполимеров и способствующих электроосаждению полимеров (например, ПТФЭ) на сталь для защиты поверхности.

117. В отношении альтернатив для перечисленных выше видов применения оценки или доклады отсутствуют.

## **М. Огнегасящие пены**

118. Огнегасящие пены с фторсодержащими ПАВ эффективно используются для тушения при возгорании жидкого топлива в аэропортах и на нефтеперерабатывающих заводах и складах. В их число входят:

- a) фторпротеиновые пены, применяемые для защиты резервуаров для хранения углеводородов и в морских видах применения;
- b) водные пленкообразующие пены (ВПП), разработанные в 1960-е годы и применяемые для тушения пожаров в авиации, морском секторе и для тушения горящих нефтепродуктов при разливе на мелководье;
- c) пленкообразующие фторпротеиновые пены (ПФПП), используемые в авиации и для тушения пожаров при разливе на мелководье;
- d) спиртоустойчивые водные пленкообразующие пены (СУ-ВПП), представляющие собой многоцелевые пенные составы;
- e) спиртоустойчивые пленкообразующие фторпротеиновые пены (СУ-ПФПП), также представляющие собой многоцелевые пенные составы, разработанные в 1970-е годы.

119. Как правило, в ВПП используется смесь фторированного ПАВ и ПАВ на основе углеводородов, поскольку такое сочетание является более рентабельным и действует лучше,

<sup>59</sup> Информация, представленная Управлением по борьбе с загрязнением Норвегии (ранее Statens Forurensningstilsyn), 2009 год.

<sup>60</sup> Личное сообщение Роланда Вебера, март 2010 года.

чем любой из этих ПАВ по отдельности. Концентрация перфторированных соединений в огнегасящих пенах составляет примерно 0,9-1,5 процента<sup>61</sup>.

120. Фторированное ПАВ, используемое в ВПП, представляет собой водную пену, покрывающую поверхность нефти, и используется для борьбы с пожарами на химических заводах, складах горючего, в аэропортах, на подземных стоянках и в туннелях. Используемым соединением, родственным ПФОС, является 3-[[[гептадекафтороктил) сульфонил]амино] *N,N,N*-триметил-1-пропанамин йодид.

121. В настоящее время большая часть огнегасящих пен производится без использования ПФОС, но с применением фторхимикатов/теломеров на основе перфторгексановой (C<sub>6</sub>) цепи. Тем не менее, в Китае более 50 предприятий, производящих ВПП, по-прежнему потребляют более 100 тонн ПФОС в год. В 1990-е годы в Китае при поддержке международного сообщества начался поэтапный ввод в эксплуатацию ВПП в качестве альтернативы галонам, которые являются озоноразрушающими веществами.

122. Поскольку огнегасящие пены имеют продолжительный срок хранения (10-20 лет и более), содержащие ПФОС огнегасящие пены (FC-600) могут по-прежнему применяться в мире для борьбы с возгораниями нефти. В 2004 году запасы огнегасящих пен, содержащих ПФОС, в Европейском союзе составляли 122 тонны. В Норвегии в 2005 году запасы содержащих ПФОС огнегасящих пен оценивались в 21 тонну, причем основной объем применения приходился на добычу нефти в море<sup>62</sup>. В Швейцарии в 2007 году объем запасов ПФОС оценивался в 13 тонн, а объем потребления в 15–20 процентов в год<sup>63</sup>. В 2006 году Канада сообщила об оценке имеющихся запасов содержащих ПФОС огнегасящих пен в объеме 300 тонн, что составляет приблизительно 3 тонны ПФОС. Эти запасы были в значительной степени ликвидированы после вступления в силу в 2008 году регламентационного постановления, касающегося ПФОС. В Японии запасы ВПП составляют 19 000 тонн (50процентов из которых хранятся на 23 000 подземных стоянок), а максимальный годовой объем производства альтернативных огнегасящих пен без ПФОС составляет 2100 тонн.

123. Сбор и уничтожение этих запасов ПФОС вместо их использования приведет к значительному загрязнению этим стойким органическим загрязнителем (например, вблизи аэропортов). Стоимость замены и уничтожения ПФОС, которые в настоящее время находятся в продаже в Европейском союзе, оценивается в 6000 евро за тонну или приблизительно в 700 000 евро в целом. Замена ПФОС альтернативами по всей Японии экологически целесообразными способами (включая сбор, повторное заполнение, перевозку, хранение и сжигание) обойдется в 1,7 млн. йен (13 000 евро) за тонну или в 22 млрд. йен (170 млн. евро) в целом. В Канаде в 2006 году затраты на удаление и замещение огнегасящих пен на основе ПФОС оценивались в 700 000 канадских долл. (500 000 евро).

124. Производители, дистрибуторы и пользователи огнегасящих компонентов ВПП и их химических компонентов создали некоммерческое объединение "Коалиция по информированию в отношении огнегасящих пен" (КИОП), целью которого стало распространение среди соответствующей аудитории точной отраслевой информации об альтернативах ПФОС, включая продукты на основе теломеров.<sup>64</sup> Позиция субъектов отрасли была опубликована в июне 2008 года в журнале "Эйша пасифик фаер мэгэзин"<sup>65</sup>.

125. Альтернативами применению фторсодержащих ПАВ на основе ПФОС в огнегасящих пенах являются:

- a) не содержащие ПФОС фторированные ПАВ с меньшей длиной цепи, такие как:
  - i) C<sub>6</sub>-фтортеломеры, такие как перфторгексан этил сульфонил бетаин, который часто используется в сочетании с углеводородами, такими как продукты FORAFAC<sup>TM</sup> ("Дюпон");
  - ii) додекафтор-2-метилпентан-3-он ("3M");

61 Pabon M, Corpart JM. 2002. Fluorinated surfactants: synthesis, properties, effluent treatment. *Journal of Fluorine Chemistry* 114: 149–156.

62 Climate and Pollution Agency (former SFT), Norwegian Ministry of the Environment. 2005. Kartlegging av PFOS i brannskum [Survey of PFOS use in fire-fighting foam]. TA-2139.

63 Buser, A., Morf, L. 2009. Substance flow analysis of PFOS and PFOA in Switzerland. *Environmental Studies* 0922. Federal Office for the Environment, Bern.

64 [www.ffff.org/](http://www.ffff.org/).

65 *Asia Pacific Fire Magazine* 26: 2008.

- b) возврат к ранее используемой технологии, в которой применялись не содержащие фтора огнегасящие пены. Ниже перечислены некоторые примеры:
- i) ПАВ на основе силикона, часто используемые в сочетании с фторсодержащими ПАВ;
  - ii) ПАВ на основе водорода, часто используемые в сочетании с фторсодержащими ПАВ;
  - iii) синтетические пенные детергенты, часто используемые в лесоводческих хозяйствах, в масштабных видах применения, а также при обучении ("Грэйнол"); новые продукты, содержащие гликоль (Hi Combat A™ компании "Ангус-фаер")<sup>66</sup>;
  - iv) пены на протеиновой основе (например, Sthamex F-15), которые менее эффективны для тушения горящего топлива и применяются в основном для обучения, однако используются и в некоторых морских видах применения.

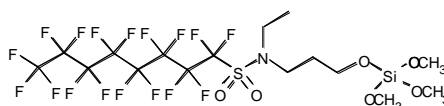
126. КИОП заявила, что огнегасящие пены, изготавливаемые из фторированных ПАВ, являются единственной технологией, которая позволяет быстро и эффективно ликвидировать возгорания легко воспламеняющихся и горючих материалов. Не содержащие фтора огнегасящие пены могут стать альтернативой в некоторых видах применения, однако не могут обеспечить такой же уровень подавления огня (мощность, устойчивость и т.д.).

127. В отрасли добычи нефти в море в Норвегии на добровольной и систематической основе проводилась поэтапная ликвидация ПФОС еще до введения запрета в 2007 году. Содержащая ПФОС огнегасящая пена также стала объектом поэтапного отказа и для других пользователей в Норвегии. Хотя большинство альтернатив, используемых в этой стране в настоящее время, представляют собой не содержащие ПФОС фторированные ПАВ на основе теломеров, на рынке существуют и не содержащие фтора альтернативы, такие как "Arctic Re-Healing Foam™ RF", разработанная компанией "3М Австралия". Норвежский производитель "Сольберг Скандинавиан АС" утверждает, что эта не содержащая фтора альтернатива не так эффективна, как ВПП и не будет альтернативой для морских установок или для нефтяной промышленности, однако ее огнегасящие характеристики близки к ВПП и она является хорошей альтернативой для других видов применения. Она была одобрена для борьбы с возгораниями горючих жидких углеводородов и арктического топлива. Пена "Arctic Re-healing Foam RF" соответствует требованиям частей 3 и 4 спецификации EN 1568 Европейского комитета по стандартизации (ЕКС)<sup>67</sup>.

128. В исследовании, проведенном в Великобритании, указано, что не содержащие фтора альтернативы огнегасящим пенам в Соединенном Королевстве приблизительно на 5-10 процентов дороже пен на основе фторсодержащих ПАВ<sup>68</sup>. По данным производителя альтернатив, не содержащих фтора, цена снизится при условии увеличения объема рынка. Более решительный переход к альтернативным огнегасящим пенам, не содержащим фтора, вероятно, устранил ценовые различия.

## N. Другие виды применения

129. Согласно информации, содержащейся в опросе ОЭСР 2006 года, менее 1 тонны *N*-этил-*N*-[3-(триметоксисилил)пропил] перфтороктанового сульфонида (№ КАС 61660-12-6) было использовано в качестве присадки к составам для тонирования и печати. Небольшие объемы веществ, родственных ПФОС, также использовались в герметизирующих и клеящих составах.



66 [www.kiddecana.com/utcfs/Templates/Pages/Template-50/0,8061,pageId%3D2587&siteId%3D463,00.html](http://www.kiddecana.com/utcfs/Templates/Pages/Template-50/0,8061,pageId%3D2587&siteId%3D463,00.html).

67 Информация, представленная Управлением по борьбе с загрязнением Норвегии (ранее Statens Forurensningstilsyn), 2009 год.

68 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.

*N*-этил-*N*-[3-(триметоксисилил)пропил] перфтороктановый сульфонамид

## О. Резюме информации об альтернативах применению ПФОС

130. Резюме информации об альтернативах применению ПФОС представлено в таблице 4.

**Таблица 4. Резюме информации об альтернативах применению ПФОС**

Применение	Статус применения	Применяемые альтернативы
Пропитка ковров, изделий из текстиля и кожи	Родственные ПФОС вещества поэтапно ликвидированы в большинстве стран ОЭСР.	Другие фторированные соединения, такие как C <sub>6</sub> -фтортеломеры и ПФБС, продукты на основе силикона, стеарамидометил пиридин хлорид, перфторбутановый сульфонат для обработки кожи <sup>69</sup> .
Пропитка бумаги и картона	Родственные ПФОС вещества поэтапно ликвидированы в большинстве стран ОЭСР.	Вещества на основе фтортеломеров и фосфаты, механические процессы.
Чистящие средства, воски и полироли для автомобилей и напольных покрытий	Родственные ПФОС вещества поэтапно ликвидированы в большинстве стран ОЭСР.	Вещества на основе фтортеломеров, фторированные полиэфиры, C <sub>4</sub> -перфторированные соединения.
Защитные покрытия, краски и полироли	Родственные ПФОС вещества поэтапно ликвидированы в большинстве стран ОЭСР.	Соединения на основе теломеров, фторированные полиэфиры, ПФБС, пропилированные ароматические соединения, ПАВ на основе силикона, сульфосукцинаты, полпропиленгликолевые эфиры.
Нефте-и горнодобывающая промышленность	Производные ПФОС могут время от времени использоваться в качестве ПАВ в нефте- и горнодобывающей промышленности.	ПФБС, фторсодержащие ПАВ на основе теломеров, замещенные перфторалкильные амины, кислоты, аминокислоты и тиоэфирные кислоты.
Фотографическая промышленность	Переход к цифровым методам привел к значительному сокращению применения.	ПАВ на основе теломеров, углеводородные ПАВ, продукты на основе силикона, C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> -фторированные химические вещества.
Электрические и электронные компоненты	Химические вещества на основе ПФОС применяются или применялись в производстве цифровых камер, мобильных телефонов, принтеров, сканеров, средствах спутниковой связи, радарных системах и т.п.	Для большинства этих видов применения имеются или разрабатываются альтернативы.
Производство полупроводников	ПФОС используется, однако в меньших концентрациях.	Не выявлено заменителей с сопоставимой эффективностью; по данным отрасли, поиск может занять до 5 лет. Возможно применение ПФБС, фторированных полиэфиров или теломеров.
Авиационные гидравлические масла	Родственные ПФОС соединения, возможно, по-прежнему применяются.	Могут использоваться другие фторированные вещества и соединения фосфатов.
Пестициды	Сульфурамид применяется в некоторых странах в качестве действующего вещества в пестицидных продуктах для борьбы с термитами, тараканами и другими насекомыми. Другие фторсодержащие ПАВ, возможно, используются в качестве инертных ПАВ в других пестицидных продуктах.	Синтетические соединения пиперонила, такие как S-метопрен, пирипроксифен, фипронил и хлорпирифос являются альтернативами действующим веществам, иногда используются в сочетании. Возможно, существуют альтернативные ПАВ.
Медицинские приборы	Старые видеоэндоскопы в больницах содержат ПЗС-светофильтры, которые содержат небольшое количество ПФОС. ПФОС также применяется в качестве контрастного вещества в	Для ремонта таких видеоэндоскопов требуются ПЗС-светофильтры, содержащие ПФОС. Новые ПЗС-фильтры не содержат ПФОС. ПФБС может использоваться для замещения ПФОС в рентгеноконтрастном

Применение	Статус применения	Применяемые альтернативы
	рентгеноконтрастных катетерах.	этилен-тетрафторэтилене.
Гальванические покрытия	Соединения ПФОС по-прежнему применяются в твердом хромировании. В декоративном хромировании Cr-VI заменен на Cr-III.	На рынке присутствуют некоторые нефторированные альтернативы, однако, они не считаются столь же эффективными для твердого хромирования. C <sub>6</sub> -фтортеломер применяется в качестве заменителя и может быть эффективным. Также могут использоваться производные ПФБС. Кроме того, возможно применение физических барьеров.
Огнегасящие пены	Применение родственных ПФОС веществ поэтапно ликвидировано в новых продуктах в большинстве стран ОЭСР. По-прежнему используются запасы.	C <sub>6</sub> -фтортеломеры применяются в качестве заменителей в новых продуктах; не содержащие фтора альтернативы используются для учений и, возможно, не только в морских условиях.

## IV. Свойства альтернативных веществ и оценка опасности

### A. Обзор

131. В настоящей главе содержится краткое описание свойств альтернатив ПФОС, значимых для окружающей среды, безопасности и здоровья. Применительно к некоторым из этих альтернатив возможно лишь общее обсуждение их свойств ввиду отсутствия конкретной информации. Для каждой из рассматриваемых групп химических веществ возможна подборка более полной информации, однако, это выходит за рамки настоящего исследования.

132. Ключевым свойством фторсодержащих ПАВ является чрезвычайно низкое поверхностное натяжение. В настоящее время никакие другие поверхностно-активные вещества не могут сравниться с ПФОС по уровню поверхностного натяжения. Тем не менее, в связи с озабоченностью по поводу влияния на окружающую среду и здоровье и зачастую высокой ценой фторсодержащих ПАВ другие поверхностно-активные вещества должны использоваться в качестве альтернативы там, где не требуется крайне низкий уровень поверхностного натяжения.

133. После прекращения производства ПФОС в Соединенных Штатах в 2002 году, его место заняли другие химические вещества. В основном они представляли собой производные перфторалкильных сульфонатов с короткой алкильной цепью и фтортеломеры на основе C<sub>8</sub>. С 2006 года крупнейшие производители фтортеломеры на основе C<sub>8</sub> ведут работу по ликвидации ПФХВ на основе C<sub>8</sub> и более длинных цепей к 2015 году, в соответствии с Программой контроля ПФОА на 2010-2015 годы Агентства по охране окружающей среды США<sup>70</sup>. В настоящее время C<sub>6</sub>-фтортеломеры доминируют в торговле. До сих пор для нефторированных альтернатив было трудно прочно закрепиться на рынке, отчасти в силу сложившихся взаимоотношений с поставщиками.

134. В таблице 5 приведен краткий обзор групп альтернатив ПФОС.

**Таблица 5. Обзор основных альтернатив соединениям ПФОС**

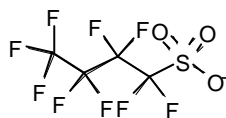
Альтернативное соединение	Торговое наименование продукта	Компания	Виды применения
Производные перфторбутанового сульфоната (ПФБС) или другие альтернативы на основе различных C <sub>4</sub> -перфторированных соединений	Novac™ Scotchgard™	3M	Лакокрасочная промышленность, покрытие электронных компонентов, промышленная и коммерческая чистка, защита ковров и кожи от загрязнений, мебель, автомобильные виды применения, твердые поверхности и другие виды оформления, катализаторы, антипирены, присадки при производстве пластмасс, промышленные покрытия, осаждающие агенты, противопенные добавки для формования при электролитической гальванизации и т.д.

<sup>70</sup> [www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html](http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/index.html).

Альтернативное соединение	Торговое наименование продукта	Компания	Виды применения
Перфторбутил метил эфиры	Novac <sup>TM</sup>	ЗМ	Промышленная чистка
Додекафтор-2-метилпентан-3-он	Novac <sup>TM</sup> 1230	ЗМ	Огнегасящие пены
Полифтордиалкил эфир сульфонаты	FC-53	Шанхай СИНИКА <sup>71</sup>	Осаждающий агент при хромировании
Калия перфторэтил циклогексил сульфонат	FC-98	ЗМ	Гидравлические жидкости
Фтортеломерные спирты и эфиры	Zonyl <sup>®</sup> Capstone <sup>®</sup>	"Дюпон"	ПАВ, покрытия, печать, текстильная и химическая промышленность, хромирование
Соединения C <sub>6</sub> -фтортеломер сульфонамида	Forafac <sup>TM</sup> 1157, 1183	"Дюпон"	Огнегасящие пены
Фторированные сополимеры	Foraperle <sup>®</sup> 225, etc.	"Дюпон"	Пропитка кожи и внутренней обшивки автомобилей
CF <sub>3</sub> или C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> фторированные полиэфиры	PolyFox <sup>TM</sup>	"ОМНОВА солюшнз инк."	ПАВ и увлажняющий агент в составах для нанесения покрытия и полировки напольных покрытий
Пропилированные нафталины или дифенилы	Ruetasolv <sup>TM</sup>	"Рутгерс куреа сольвентс"	Водоотталкивающее вещество для защиты от ржавчины, морские краски, покрытия и т.д.
Сульфосукцинат	Lutensit <sup>TM</sup>	"БАСФ"	Выравнивающие и увлажняющие агенты
	Edaplan <sup>TM</sup> LA 451	"Мюнцинг хеми"	Производство красок и покрытий: увлажняющие и диспергирующие агенты для видов применения с использованием воды, таких как грунтовка древесины
	Hydropalat <sup>TM</sup> 875	"Когнис"	
Силоксаны и силиконовые полимеры	WorléeAdd <sup>TM</sup>	"Ворле-хеми"	Увлажняющие агенты в производстве краски и чернил
	Advantex <sup>TM</sup>	"Блюстар силиконз"	Пропитка всепогодных текстильных изделий. Также смежные продукты для полировки автомобилей, производства чистящих средств, противопенные агенты, автомобильные воски
Полипропиленгликолевые эфиры	Emulphor <sup>TM</sup> Enthone	"БАСФ" "Куксон электроникс"	Выравнивающие и увлажняющие агенты Декоративное хромирование и т.д.

## В. Короткоцепные перфторалкильные сульфонаты

135. После поэтапного отказа от ПФОС компания "ЗМ" внедрила новое поколение полимерных анионных фторированных ПАВ (продукты Scotchgard<sup>TM</sup> и Novac<sup>TM</sup>) на основе перфторбутановых сульфонатов (ПФБС; на основе C<sub>4</sub>):



136. Эти соединения, как утверждается, имеют низкое динамическое поверхностное натяжение или, скорее, обладают свойством высокой поверхностной миграции, которое весьма важно для высокоскоростных процессов нанесения покрытий и систем с низкой вязкостью. Как правило, эти поверхностно-активные вещества имеют меньшее поверхностное натяжение, чем углеводороды и силиконовые ПАВ. Кроме того, они могут использоваться в меньших количествах, чем углеводородные ПАВ. Соединений, как утверждается, влияют на адгезию второго слоя покрытия меньше, чем кремниевые или обычные фторированные поверхностно-активные вещества.

71 [www.synica.com.cn/zk/cn/products.asp?id=5&id2=72](http://www.synica.com.cn/zk/cn/products.asp?id=5&id2=72).

137. Эти короткоцепные альтернативы могут использоваться в качестве поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности, для устойчивой к загрязнению пропитки тканей, кожи и ковровых покрытий, а также в покрытиях электронных компонентов, в промышленной коммерческой чистке и для очистки остатков флюса при пайке.

138. По данным обследования 2006 ОЭСР года, в 2005 году 50-160 тонн перфторбутанового сульфоната калия и 40-60 тонн перфторбутанового сульфонила фторида были произведены в качестве промежуточных продуктов для производства катализаторов, антипиренов, присадок для производства пластмасс, промышленных покрытий, осаждающих систем, противопенных добавок для формования при электролитической гальванизации и т.д.

## 1. Воздействие короткоцепных перфторалкильных сульфонатов на здоровье

139. Отсутствует какая-либо информация о конкретных применяемых химических веществах; кроме информации о ПФБС и его калийной соли (ПФБСК) из неопубликованных докладов о лабораторных испытаниях. В подготовленной Австралией оценке приводится рассмотрение и оценка этих докладов. Представленная ниже информация основана на этом обзоре.

140. Период полураспада ПФБСК в теле при внутривенном введении обезьянам в течение 4 дней. Распад не обнаружен, а основным путем выведения химического вещества из организма обезьяны является выведение с мочой. Высокий уровень связывания перфторбутанового сульфоната альбумином человека в крови. Острая токсичность низкая; у крыс оральная и кожная ЛД<sub>50</sub> (летальная доза для 50 процентов) составляет более 2000 миллиграммов на килограмм массы тела. Испытываемый материал раздражает глаза и соответствует критериям классификации в качестве вещества, раздражающего глаза (R36). Однако химическое вещество не вызывает раздражения сенсибилизации кожи. При оральном приеме УННВ (уровень, при котором не наблюдается негативного воздействия) у крыс выявлен при приеме 100-300 мг на килограмм массы тела в сутки. Мутагенные свойства исследуемого материала в бактериальных испытаниях не выявлены.

141. Утверждается, что ПФБС не имеет особо тяжелых токсичных эффектов, свойственных ПФОС и другим длинноцепным аналогам, однако отсутствуют данные, опубликованные в рецензируемой научной литературе. Более того, на данный момент не проводилось испытаний на предмет долгосрочной токсичности этого вещества.

## 2. Воздействие короткоцепных перфторалкильных сульфонатов на окружающую среду

142. ПФБС является сильно кислотным и сильно водорастворимым веществом с низким давлением насыщенного пара, которое слабо адсорбируется в почве и донных отложениях; поэтому ожидается, что при выбросе в окружающую среду он будет сохраняться в воде. ПФБС обладает такой же стойкостью в окружающей среде, как и другие перфторированные соединения, и в настоящее время обнаруживается в возрастающих концентрациях в некоторых водоемах, в том числе в Северном море; тем не менее, биоаккумуляция в живых организмах и в организме человека, как представляется, у него гораздо ниже, чем у ПФОС. ПФБС сохраняется в основном в толще воды, поскольку его растворимость в воде намного выше, чем у высших гомологов. В лабораторных испытаниях на рыбе ПФБС продемонстрировал низкий уровень биоаккумуляции.

143. В докладе Австралии, упомянутом ранее, содержится вывод о том, что в силу расширения применения ПФБС – например, в качестве заменителя ПФОС – ПФБС может накапливаться и широко распространяться в окружающей среде с учетом того, что его прекурсоры, вероятно, будут более летучими, однако структурно весьма схожими с ПФОС.

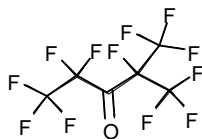
144. Ряд неопубликованных результатов испытаний показывает, что ПФБС имеет низкую токсичность для птиц, водорослей, водных беспозвоночных, рыбы или микроорганизмов в сточных водах. В репродуктивных исследованиях на перепелах КННВ (концентрация, при которой не наблюдается негативного воздействия) в рационе составляла 900 миллиграммов ПФБС на килограмм сырой массы корма<sup>72</sup>. Тем не менее, ПФБС не испытывался на хирономидах *Chironomus tentans*, который продемонстрировали на два-три порядка большую чувствительность к воздействию ПФОС, чем другие водные организмы. Остается неясным, являются ли *Chironomus tentans* столь же чувствительными к воздействию ПФБС.

72 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.



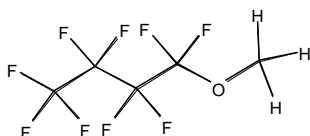
### С. Короткоцепные перфторалкильные кетоны и эфиры

145. Согласно информации, представленной на веб-сайте компании "3М", C<sub>6</sub>-фторированное соединение Noves™ 1230 применяется в огнезащитной жидкости, которую производит эта компания. Соединение представляет собой додекафтор-2-метилпентан-3-он (№ КАС 756-13-8):



Додекафтор-2-метилпентан-3-он

146. Компания "3М" также реализует некоторые C<sub>4</sub>-перфторированные соединения и промышленные чистящие вещества под торговым знаком Noves™, такие как метил нафторбутиловый эфир (№ КАС 163702-07-6) и метил нафторизобутиловый эфир (№ КАС 163702-08-7). В них содержится нефторированная метиловая группа.



Метил нафторбутиловый эфир

#### 1. Воздействие короткоцепных перфторалкильных кетонов и эфиров на здоровье

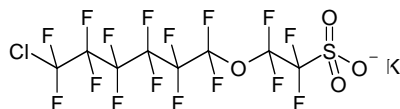
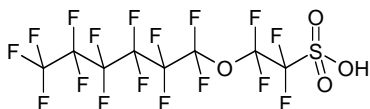
147. Опубликованные рецензируемые данные отсутствуют.

#### 2. Воздействие короткоцепных перфторалкильных кетонов и эфиров на окружающую среду

148. Опубликованные рецензируемые данные отсутствуют.

### D. Полифтордиалкилэфирные сульфонаты

149. В Китае FC-53 (калия 1,1,2,2-тетрафтор-2-(перфторгексилокси)этан сульфонат) и FC-53B (калия 2-(6-хлор-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-додекафторгексилокси)-1,1,2,2-тетрафторэтан сульфонат) присутствуют в качестве альтернатив ПФОС для хромирования<sup>73</sup>. Ниже приведены структурные формулы FC-53 и FC-53B, соответственно:



#### 1. Воздействие полифтордиалкилэфирных сульфонатов на здоровье

150. Данные отсутствуют.

#### 2. Воздействие полифтордиалкилэфирных сульфонатов на окружающую среду

151. Отсутствуют какие-либо данные, кроме результатов разработанной в Китае модели КССА по стойкости (полураспаду) в воде, осадочных породах, почве и воздухе, коэффициентов биоаккумуляции (КБК) и токсичности для рыбы, указывающих на меньший потенциал опасности по сравнению с ПФОС.

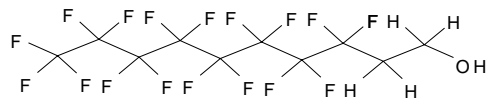
### E. Фтортеломеры и фторфосфаты

152. В целом фтортеломеры представляют собой наиболее распространенную альтернативу соединениям ПФОС. Они не являются полностью фторированными, однако, содержат больше реактивных углеводородных частей и функциональных групп. Тем не менее, перфторированные хвостовые части аналогичны оконечным частям ПФОС и обладают той же стойкостью; эти химические вещества являются прекурсорами перфторированных карбоновых

73 Выступление Цзюнь Хуанга, Университет Циньхуа, на национальном рабочем совещании по новым стойким органическим загрязнителям и осуществлению Стокгольмской конвенции в Китае, Пекин, 1–2 июля 2010 года.

кислот (ПФКК). Согласно информации из опроса ОЭСР 2006 года, в 2005 году произведено и использовано более 5000 тонн прекурсоров ПФКК.

153. Одной из базовых структур является фтортеломерное основание в пропорции 8:2 (8:2 ФТОН), также именуемое 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-перфтордеканол и содержащее перфторированную оконечную часть C<sub>8</sub>:



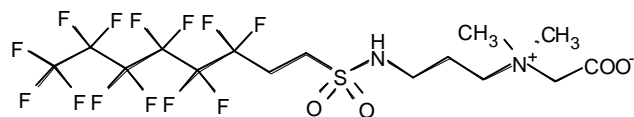
154. Компания "Дюпон" специализируется на фтортеломерах и реализует обширный ряд продуктов под маркой Zonyl<sup>®</sup>, которые в целом связаны с продуктами на основе спиртов в пропорции 8-2, и продуктов под маркой Capstone<sup>™</sup>, которые в целом связаны с продуктами на основе фтортеломеров в пропорции 6:2.

155. Акрилат фтортеломера, имеющий наименование 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,10,10,10-гептадекафтордецил акрилат (№ КАС 27905-45-9), был отмечен компанией "Дюпон" как теломер-посредник и реализуется под маркой Zonyl<sup>®</sup> TA-N:



156. Как уже упоминалось, эти два вещества указаны в Программе обеспечения экологической безопасности ПФОК на 2010-2015 годы АООС США как соединения, подлежащие поэтапной ликвидации. Хотя короткоцепные и длинноцепные теломеры не подлежат поэтапной ликвидации, они охвачены недавним планом действий в отношении длинноцепных ПФХВ Агентства по охране окружающей среды Соединенных Штатов<sup>74</sup>.

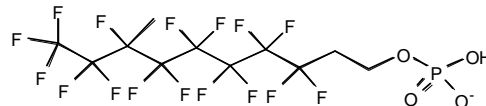
157. "Дюпон" производит ряд фтортеломеров под маркой продуктов DuPont<sup>™</sup> Forafac<sup>®</sup>, которые содержат 65–95 процентов C<sub>6</sub>-фторированных амфотерных теломеров на основе перфторгексила этила сульфонида, который используется в составе огнегасящих пен<sup>75</sup>. Возможная структурная формула амфотерного соединения 1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-перфтороктановый сульфонидапропил карбоксиметил, которое сейчас заменяет аналогичное полностью фторированное перфтороктановое соединение, выражается формулой:



158. Полифторалкильные фосфоновые кислоты и фосфорные кислоты, а также их диэфиры (ПФК и диПФК), применяемые в основном для производства пищевых упаковок, были недавно обнаружены в окружающей среде и организме человека.<sup>76</sup> Ниже приведены примеры структурных формул:



Перфтороктиловый фосфонат

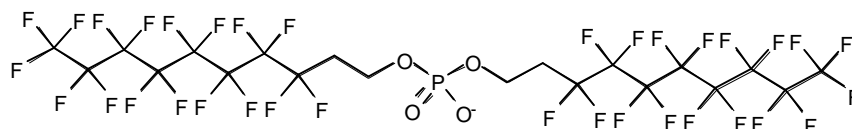


8:2 ПФК

74 [www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/pfcs\\_action\\_plan1230\\_09.pdf](http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/pfcs_action_plan1230_09.pdf).

75 [www2.dupont.com/Forafac/en\\_US/index.html](http://www2.dupont.com/Forafac/en_US/index.html).

76 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.



8:2 диПФК

159. "Дюпон" реализует и другие продукты Zonyl данной группы, такие как Zonyl® 9027, средство для борьбы с пятнами и загрязнениями, представляющее собой теломер В фосфат диэтаноламин (№ КАС 65530-63-4). Эти химические вещества также основаны на структуре C<sub>8</sub>-фтор и подлежат поэтапной ликвидации на основе глобального соглашения с большинством компаний-производителей к 31 декабря 2015 года. Возможно, по-прежнему используются аналогичные химические вещества с короткой цепью.

160. Материалы на основе C<sub>8</sub>-теломеров уступают место материалам на основе C<sub>6</sub>. Материалы на основе C<sub>6</sub> имеют (значительно) меньшую стоимость по сравнению с материалами на основе C<sub>8</sub> или теломеров<sup>77</sup>.

### 1. Воздействие фтортеломеров и фторфосфатов на здоровье

161. Отсутствуют данные по многим конкретным и комплексным фтортеломерам и фторфосфатам, применяемым на практике. Существует определенный объем данных о негативных последствиях, наблюдаемых на экспериментальных животных и в лабораторных испытаниях прекурсоров и конечных продуктов разложения: перфторкарбокислых кислот/солей (ПФКК), таких как перфтороктанат (ПФОК). Некоторые ПФКК известны тем, что оказывают негативное воздействие на здоровье. Например, доказано, что ПФОК имеет онкогенное и иммунотоксичное воздействие на лабораторных животных. Однако доступен ограниченный объем токсикологической и экотоксикологической информации о других ПФКК, хотя они регулярно обнаруживаются в крови человека, пуповинной крови и грудном молоке. Токсичность продуктов распада увеличивается с увеличением длины фторированной цепи.

### 2. Воздействие фтортеломеров и фторфосфатов на окружающую среду

162. Отсутствуют данные о воздействии на окружающую среду фтортеломеров и фторфосфатов, применяемых на практике. Некоторые из них имеют свойства летучести и могут подвергаться переносу по воздуху на большие расстояния. В организмах и природе они распадаются на перфторированные карбоновые кислоты, такие как перфторгептановая кислота (ПФГпК), перфтороктановая кислота (ПФОК), перфторнонановая кислота (ПФНК) и перфтордекановая кислота (ПФДК). Эти перфторированные кислоты часто обнаруживаются в окружающей среде и организмах животных. ПФОК была обнаружена в окружающей среде Арктики, причем ее содержание достигало очень высоких уровней (например, в снежном покрове морского льда обнаружены высочайшие уровни всех ПФХВ, которые исследуются в настоящее время, причем эти уровни превышают уровни уже запрещенных СОЗ, таких как ПХД и ПБДЭ)<sup>78</sup>. Их экологическая опасность, включая тенденцию к биоаккумуляции, возрастает с увеличением длины цепи, и все перфторированные алкильные цепи обладают полной стойкостью в окружающей среде.

## Г. Фторированные сополимеры

163. "Дюпон" реализует сополимеры Zonyl® различного назначения, такие как Zonyl® G Fabric Protector для тканей, который состоит из 2-метил-2-акриловой кислоты додецил эфир полимера с содержанием 10-15 процентного α-фтор-ω-[2-[(2-метил-1-оксо-2-пропенил)окси]этил поли(дифторметилена) (№ КАС 65605-58-5).

164. Вещество Foraperle® 225 ("Дюпон") представляет собой акриловый фторированный сополимер (25 процентный) в растворе (75 процентного бутил ацетата), который применяется для окончательной обработки и защиты кожаных изделий и внутренней отделки автомобилей в целях защиты от воды и жира. Оно содержит соединение 2-акриловой кислоты, 2-метил-, гексадецил эфира (гексадецил метакрилат), полимеры с 2-гидроксиэтил метакрилатом, γ-ω-перфтор-C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>-алкил акрилатом и стеарил метакрилатом (№ КАС 203743-03-7). Другой акриловый сополимер представляет собой полимер додецил метакрилата с

77 Личное сообщение Ричарда Томаса, январь 2010 года.

78 Информация, представленная Приполярным советом инуитов в 2011 году.

$\alpha$ -фтор- $\omega$ -[2-[(1-оксооктадецил)окси]этил]-поли(дифторметиленом) (№ КАС 65530-65-6), который используется в концентрации 0,085–0,45 процента.

165. Вещество 2-акриловая кислота, 2-метил-, гексадецил эфир (гексадециловый метакрилат), полимеры с 2-гидроксиэтил метакрилатом,  $\gamma$ - $\omega$ -перфтор- $C_{10}$ - $C_{16}$ -алкил акрилатом и стеарил метакрилатом (№ КАС 203743-03-7) запрещено к производству, применению, импорту, сбыту или предложению в Канаде, поскольку оно является прекурсором длинноцепных ПФКК. Запрещены также следующие вещества:

- a) гексан, 1,6-диизоцианат-, гомополимер, продукты реакции  $\alpha$ -фтор- $\omega$ -2-гидроксиэтил-поли(дифторметилена),  $C_{16-20}$ -разветвленные спирты и 1-октадеканол;
- b) 2-акриловая кислота, 2-метил-, 2-метилпропил эфир, полимер с бутил 2-пропиоат и 2,5-фурандион,  $\gamma$ - $\omega$ -перфтор- $C_{8-14}$ -алкил эфирами, иницируемый терт-бутил бензолкарбонпероксатом;
- c) 2-пропен-1-ол, продукты реакции с пентафторидэтан тетрафторэтилен теломером, дегидройодированным, продукты реакции с эпихлоргидриновым и триэтиленовым тетраминоом.

166. В большинстве случаев точный состав продуктов и их действующие вещества являются коммерческой тайной и не раскрываются поставщиками.

#### 1. Воздействие фторированных сополимеров на здоровье

167. Отсутствуют конкретные данные о воздействии на здоровье действующих фторированных веществ, однако рыночный состав, который часто включает растворители и нефторированные сополимеры, часто подвергается испытаниям, результаты которых можно отследить в сети Интернет<sup>79</sup>. Полимеры, как правило, имеют низкую доступность/потребление и низкую токсичность.

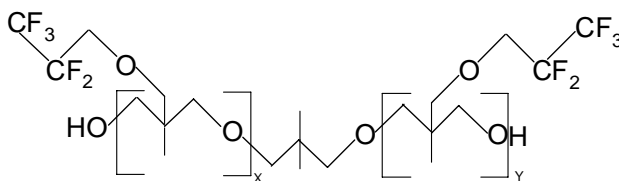
#### 2. Воздействие фторированных сополимеров на окружающую среду

168. Данные отсутствуют. Вероятно, опасными являются только растворители и продукты распада. Конечными продуктами распада могут быть перфторалканоидные кислоты (ПФАК), включая ПФОК.

### G. Фторированные полиэфиры

169. "ОМНОВА солюшнз инк." производит под торговым наименованием PolyFox™ семейство короткоцепных фторированных ПАВ на основе фторированных полиэфиры с молекулярной массой более 1000 и со перфторалкильной структурой цепи  $C_2F_5$  или  $CF_3$ . Ассортимент продуктов PolyFox™ включает анионные и неионные ПАВ, УФ-отверждаемые производные акриловых мономеров и полиолы.

170. Базовая структура соединений PolyFox™ 656 имеет следующее строение (сумма  $x + y$  равняется приблизительно 6):



171. Как представляется, эти ПАВ имеют умеренное поверхностное натяжение, которое примерно соответствует натяжению обычных фторированных ПАВ. Новые ПАВ, как утверждается, имеют широкий интервал обработки и менее склонны к взаимодействию с другими соединениями. Это позволяет повышать качество покрытия при снижении пенообразования. Последнее свойство является важным фактором в производстве и обработке водных покрытий.

172. Фторированные ПАВ PolyFox™ используются в водорастворимых и обрабатываемых другими растворителями составах для покрытия полупроводников. В ряде примеров достигнуты хорошие свойства по увлажнению, текучести и выравниванию при производстве покрытий для полупроводников.

<sup>79</sup> [www.nicnas.gov.au/publications/CAR/new/NA/NAFULLR/NA0600FR/NA651FR.pdf](http://www.nicnas.gov.au/publications/CAR/new/NA/NAFULLR/NA0600FR/NA651FR.pdf);  
[www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudyfinal.pdf](http://www.epa.gov/r5water/npdestek/pdf/pfoschromeplaterstudyfinal.pdf)

173. Кроме того, поли(алкиленоксидная) цепь всех материалов PolyFox™ имеет низкий коэффициент преломления в сравнении с другими коммерческими полимерами, такими как акрилы. Наличие еще более коротких цепей (-CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>) ведет к дальнейшему снижению коэффициента преломления, и материалы PolyFox™ используются в качестве противоотражающего слоя в производстве фоторезистов и жидкокристаллических экранов. Состав PolyFox™ в настоящее время применяется в качестве ПАВ для полировки напольных покрытий в Соединенных Штатах, Европе и Азии.

174. Продукты PolyFox™ в настоящее время имеют конкурентоспособные цены в сравнении с любыми новыми материалами на основе C<sub>6</sub>, однако, являются более дорогими, чем материалы на основе C<sub>8</sub>, которые являются объектом поэтапной ликвидации<sup>80</sup>.

#### 1. Воздействие фторированных полиэфиров на здоровье

175. Острая токсичность фторированных полиэфиров находится на низком уровне (ЛД<sub>50</sub> > 2 г/кг объемной массы), однако, они могут оказывать раздражающее воздействие на кожу и дыхательную систему. Общие данные отсутствуют.

#### 2. Воздействие фторированных полиэфиров на окружающую среду

176. Фторированные полиэферы обладают высокой молекулярной массой, что делает их менее пригодными для переноса через биомембраны и, следовательно, менее доступными на биологическом уровне. Кроме того, основные каналы связей молекул PolyFox™ представляют собой эфирные связи, которые более устойчивы в окружающей среде чем, например, эфирные/амидные связи ПФОС и фторированных ПАВ на основе теломеров. Это делает молекулу PolyFox™ более устойчивой к разложению на карбоновые кислоты с меньшей молекулярной массой. PolyFox™ имеет меньшую острую токсичность для водных организмов, а их биоаккумуляция не выявлена.

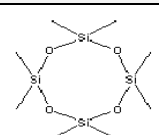
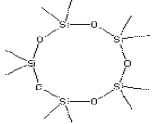
177. Продукты PolyFox™, как представляется, имеют меньшее воздействие на окружающую среду, чем другие имеющиеся на рынке фторированные ПАВ. Причиной этому является то, что материалы PolyFox™ содержат платформу на основе C<sub>1</sub> или C<sub>2</sub>, а не платформу на основе теломеров C<sub>8</sub> или C<sub>6</sub>.

### Н. Силоксаны и силиконовые полимеры

178. Силоксаны представляют собой химические вещества, содержащие узлы с общей формулой R<sub>2</sub>SiO, где "R" означает либо водород, либо водородную группу. Они могут представлять собой соединения с открытой или циклической цепью и могут варьироваться по молекулярной массе от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч г/моль для полимеров. Силоксаны являются структурными единицами силиконовых продуктов.

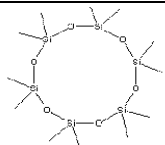
179. Основные силоксаны, представляющие интерес для рассмотрения с точки зрения окружающей среды, - это метиловые силоксаны с короткими кремний-кислородными связями, в частности циклические силоксаны, известные как D4, D5 и D6, и линейные силоксаны MM (или ГМДС), МДМ, МД2М и МДЗМ. Данные о них приведены в таблице 6.

Таблица 6. Рассматриваемые силоксаны<sup>81</sup>

Сокращение	Наименование	№ КАС	Структура
D4	Октаметил циклотетрасилоксан	556-67-2	
D5	Декаметил циклопентасилоксан	541-02-6	

80 Личное сообщение Ричарда Томаса, "ОМНОВА", январь 2010 года.

81 Cousins AP, Kaj L, Broström-Lundén E. 2009. Siloxanes in the Nordic environment. *Norman Bulletin* no. 1. [www.norman-network.net](http://www.norman-network.net).

D6	Додекаметил циклогексасилоксан	540-97-6	
ММ (или ГМДС)	Гексаметил дисилоксан	107-46-0	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
МДМ	Октаметил трисилоксан	107-51-7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{H}_3\text{C} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
МД2М	Декаметил тетраилоксан	141-62-8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
МД3М	Додекаметил пентасилоксан	141-63-9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \left( \text{Si} - \text{O} \right)_3 - \text{Si} - \text{CH}_3 \\   \quad   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

180. В перечисленном ряду используемых в промышленности силоксанов D4, D5, и ММ представляют собой химические вещества, производимые в больших объемах в Европейском союзе. Первые два наиболее широко применяются в странах Скандинавии<sup>82</sup>.

181. Недавние мероприятия в северном полушарии были сконцентрированы на исследовании наличия в окружающей среде вышеупомянутых силоксанов, которые в большом объеме используются в промышленных и потребительских продуктах, таких как герметики, топливо, полироли для автомобилей, чистящие средства, противопенные агенты, автомобильные воски и продукты для ухода за телом и биомедицинские продукты<sup>83</sup>. Обширное использование силоксанов и их широкое распространение, высокая летучесть и потенциальные токсичные эффекты стали поводом для озабоченности в связи с этими веществами в рамках различных дисциплин, связанных с окружающей средой. Недавние исследования показывают, что они широко распространены в окружающей среде.

182. Силиконовые полиэферы представляют собой еще один класс производных силикона, которые имеют особые поверхностно-активные свойства. Ведущими производителями являются компании "Блюстар", "Доу корнинг", "Эвоник-Голдшмидт", "Моментив" и "Вакер". Другие компании реализуют специальные составы для особых видов применения.

183. Компания "Блюстар силиконз" реализует некоторые альтернативы ПФОС на основе силикона для обработки тканей под торговым наименованием Advantex<sup>TM</sup>.

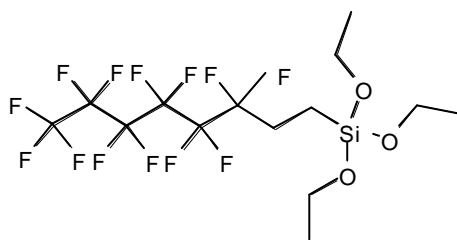
184. Компания "Ворле-хеми" производит силиконовые полимеры, которые в некоторых случаях могут использоваться в производстве красок и чернил в качестве альтернатив фторированным ПАВ как увлажняющие агенты. Состав WorléeAdd<sup>®</sup> 340 представляет собой низковязкое неионный, модифицированный особым образом силиконовый полиэфир (содержащий 3-(полиоксиэтилен) пропилгептаметил трисилоксан, № КАС 67674-67-3), которое может улучшать увлажнение поверхностей водных систем на сложных основах, таких как полиэтилен и полипропилен или загрязненные основы. Он имеет низкое поверхностное натяжение и, как утверждается, имеет высокую эффективность для улучшения увлажняющих, рассеивающих и выравнивающих свойств водных покрытий, а также для устранения дефектов поверхности без стабилизации пены. Кроме того, утверждается, что это соединение, как правило, не имеет негативных эффектов при повторном нанесении покрытия.

185. Продукт WorléeAdd<sup>®</sup> 345 представляет собой смесь силиконового полиэфира (10-15 процентов) и диоктил сульфосукционата (50-55 процентов) в этаноле и воде. Это ПАВ может применяться для улучшения увлажняющих свойств водных покрытий на различных основах с улучшенным проникновением в абсорбирующие поверхности.

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

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

186. Также существуют перфторалкильные производные силоксанов; они включают 1H,1H,2H,2H-перфторалкил триэтоксисилан, применяемый для обработки стекла и других поверхностей<sup>84</sup>. Одно из соединений, полифторактил триэтоксисилан (1H,1H,2H,2H-перфтороктил триэтоксисилан), запрещено в Дании. Его формула приведена ниже:



## 1. Воздействие силоксанов и силиконовых полимеров на здоровье

187. В исследовании, проведенном Национальным институтом пищевых продуктов при Техническом университете Дании, выявлены токсические эффекты силоксанов при установлении критериев воздействия окружающего воздуха на здоровье. Токсические эффекты D3, D4, D5, D6 и HMDS изучались методом "сквозной выборки", в основе которого лежит структурное сходство и его связь с токсичностью. Линейный силоксан HMDS, как было установлено, имеет меньший токсичный потенциал воздействия на печень, однако более высокий потенциал воздействия на легкие, чем циклические вещества. Также наблюдалось уменьшение токсичности при сокращении длины цепи. Был получен критерий качества окружающей среды 0.01 мг/м<sup>3</sup>, выведенный на основе показателей токсичности для легких, с учетом резервного коэффициента 250<sup>85</sup>. Предприятия по производству силикона выразили несогласие с выводами этого исследования<sup>86</sup>.

188. Несколько лет назад полисилоксаны или силиконовые полимеры стали объектом оценки в рамках всеобъемлющей монографии, опубликованной Европейским центром экотоксикологии и токсикологии химических веществ (ЕЦЭТОКС)<sup>87</sup>.

189. Полидиметилсилоксаны с низкой молекулярной массой тщательно изучались в рамках отрасли, с тем чтобы определить их показатели безопасности. Эти исследования показали, что изученные полидиметилсилоксаны обладают крайне низким потенциалом токсичности.

190. Научный комитет по потребительским продуктам Европейского союза опубликовал заключение по D4, в котором безопасность использования D4 в качестве ингредиента косметических средств не подвергалась сомнению<sup>88</sup>. В Соединенных Штатах Группа по обзору ингредиентов косметических средств намерена вскоре опубликовать окончательную оценку безопасности циклических силоксанов, D3, D4, D5, D6 и D7. Группа пришла к выводу о том, что D4, D5, D6 и D7 безопасны для использования в косметических препаратах. D3 будет исключен из Международной номенклатуры косметических ингредиентов (МНКИ), поскольку он не является коммерческим продуктом.

191. Тем не менее, другие исследования силоксанов, показывают, что они, как представляется, опасны при вдыхании, а их воздействие может привести к серьезным повреждениям глаз. Длительный и частый контакт WorléeAdd<sup>®</sup> 340 с кожей может привести к раздражению кожи. Одним словом, знания о токсичности силоксанов неполны.

192. Полифторалкильный силоксан, упомянутый выше, запрещен в Дании в связи с вредным воздействием на легкие, выявленным в экспериментах на мышах<sup>89</sup>.

84 ABCR 2006–2007 catalogue: Fluorochemicals. Karlsruhe, Germany.

85 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.

86 Личное сообщение Паскаля-Луи Кайо, "Блюстар силиконз", 11 февраля 2010 года.

87 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=Referenc e%20Desc&cntnt01template=display\\_list\\_v2&cntnt01display\\_template=display\\_details\\_v2&cntnt01document\\_id=96&cntnt01returnid=91](http://www.ecetoc.org/index.php?mact=MCSOap,cntnt01,details,0&cntnt01by_category=3&cntnt01order_by=Referenc e%20Desc&cntnt01template=display_list_v2&cntnt01display_template=display_details_v2&cntnt01document_id=96&cntnt01returnid=91); updating of this report is in progress.

88 [http://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_sccp/docs/sccp\\_o\\_035.pdf](http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_sccp/docs/sccp_o_035.pdf).

89 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.

## 2. Воздействие силиконов и силиконовых полимеров на окружающую среду

193. Силоксаны широко распространены в окружающей среде северного полушария. В целом, силикоксаны обладают высокой стабильностью и стойкостью и не разлагаются в окружающей среде. Они также обнаруживаются в Арктике, что означает их способность к переносу на большие расстояния<sup>90</sup>. Циклические и короткоцепные линейные силикоксаны биоцентрируются в водных организмах. Эти силикоксаны могут быть токсичными для водных организмов и подвержены биоаккумуляции; тем не менее, в наших знаниях, касающихся силиконов, по-прежнему существуют пробелы.

194. Согласно паспорту безопасности WorléeAdd® 340, силиконовый полимер в этом продукте классифицирован как экологически опасный с видами рисков R51 ("токсичный для водных организмов") и R53 ("может приводить к долговременному негативному воздействию в водной среде"). Вид риска R53 указывает на способность вещества к биоаккумуляции.

195. Канада определила декаметилциклопентасилоксан (D5) и октаметилцитротетрасилоксан (D4) как "изначально токсичные для дикой природы" вещества<sup>91</sup>.

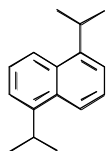
196. Циклические силикоксаны D4, D5 и D6 стали объектами оценки экологического риска, проведенной Агентством по окружающей среде Соединенного Королевства с применением Технического руководства Европейского союза. Обзор экологических свойств циклических силиконов опубликован в Интернете<sup>92</sup>.

## I. Пропилированные ароматические соединения

197. Компания "Рутгерс куреха сольвентс" производит различные ароматические ПАВ под торговым наименованием Ruetasolv®; они основаны на пропилированных нафталинах и дифенилах и могут использоваться в качестве водоотталкивающих агентов для различных видов применения, таких как системы защиты от коррозии, корабельные краски, смолы, чернила для печати, покрытия и электрические, электронные и механические виды применения.

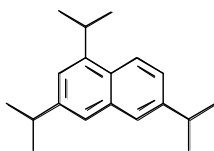
198. Они также могут использоваться в качестве пластификаторов и пленкообразующих составов в эмульсионных красках и клеящих веществах. Различные изопропиловые нафталины и изопропиловые дифенилы слабо впитывают воду и поэтому обладают высокой совместимостью почти со всеми сырьевыми материалами, такими как эпоксидные смолы, полиуретановые смолы, смоляные эфиры, углеродородные смолы, полистирол, эластомеры, дисперсные вещества, эмульсии, стирол-акрилат-сополимеры, сополимеры винилацетата и этиленвинилацетата, минеральные масла и битумы.

199. Пропилированные ароматические продукты представляют собой бесцветные жидкости с точкой кипения на уровне приблизительно 300°C, слабо растворимые в воде.



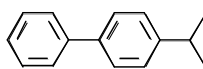
Ruetasolv DI

№ КАС 38640-62-9



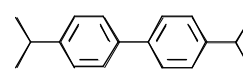
Ruetasolv TTPN

№ КАС 35860-37-8



Ruetasolv BP 4201

№ КАС 69009-90-1



Ruetasolv BP 4103

№ КАС 25640-78-2

### 1. Воздействие пропилированных ароматических соединений на здоровье

200. Вещества *p*-изопропил-1,1'-дифенил (Ruetasolv BP 4103) и *p,p'*-диизопропил-1,1'-дифенил (Ruetasolv BP 4201) могут вызывать повышенную чувствительность кожи или дерматит при неоднократном контакте с кожей, а долговременное воздействие может вызывать раздражение глаз, носа, глотки, слизистых оболочек и дыхательных путей. *p*-изопропил-1,1'-дифенил имеет очень низкую острую токсичность; ЛД<sub>50</sub> при оральном приеме для крыс составляет > 4 г/кг. Однако сообщается о негативном воздействии этого химического вещества на нервную систему, печень и почки животных в виде хронических последствий.

90 Информация, представленная Приполярным советом инуитов в 2011 году.

91 [www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca](http://www.chemicalsubstanceschimiques.gc.ca).

92 [www.cyclosiloxanes.eu](http://www.cyclosiloxanes.eu).



201. Изопропилированные нафталины также вызывают раздражение. Острая токсичность диизопропилнафталина (Ruetasolv DI) крайне низка; ЛД<sub>50</sub> при оральном приеме для крыс составляет 3900 мг/кг.

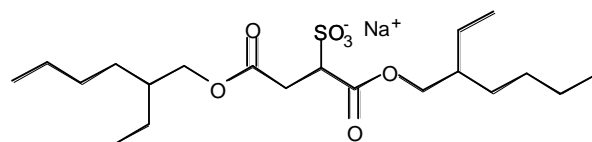
## 2. Воздействие пропилированных ароматических соединений на окружающую среду

202. Дифенилы и нафталины имеют высокие коэффициенты разделения октанол/вода ( $\log K_{ow}$ ), а коэффициент биоконцентрации (КБК) этих веществ превышает 100. Поэтому эти химические вещества обладают потенциалом биоаккумуляции. Представляется, что дифениловая функциональная группа подвержена быстрому биоразложению, в то время как нафталиновая функциональная группа имеет свойства медленного биоразложения. На основе имеющейся ограниченной информации можно предположить, что дифенилы имеют острую токсичность для водных организмов, в то время как нафталины не имеют острых токсичных эффектов для исследуемых видов рыбы.

## Ж. Сульфосукцинаты

203. Некоторые компании производят ПАВ на основе 50–75-процентной натриевой соли ди(2-этилгексил) сульфосукцината, который может использоваться в качестве увлажняющего вещества для водных систем детергентов, чистящих веществ, красок и покрытий. Это вещество также используется в пестицидах.

204. Ниже показано химическое строение натриевой соли ди(2-этилгексил) сульфосукцината (№ КАС 577-11-7):



205. В продукте компании "БАСФ" (Lutensit® A-BO) сульфосукцинат смешивается с водой и этанолом, а в продукте компании "Когнис" (Hydropalat® 875) сульфосукцинат смешивается с водой и 2,2-диметилпропан-1,3-дионом.

206. Продукт компании "Когнис" может использоваться в качестве увлажняющего агента в водных системах покрытия и особенно подходит для обработки сложных для увлажнения оснований, таких как пластик, металл, целлюлозная пленка, обработанная силиконом бумага и стекло. Это ПАВ также может применяться в качестве эмульгатора для полимеризации эмульсии. Другая область, где это вещество может использоваться в качестве альтернативы фторированным ПАВ, - это оптимизация формирования цвета в водных пигментных концентратах для различных покрытий. Продукт имеет средние пенообразующие свойства.

207. Компания "Мюнциг хеми" также производит ПАВ (Edaplan® LA 451) на основе производного сульфосукцината в этаноле и воде, которое может применяться в качестве увлажняющего агента в водных красках и покрытиях. Характеристики сульфосукцината не разглашаются. Утверждается, что продукт имеет хорошие увлажняющие свойства, не приводит к увеличению образования пены и не препятствует повторному нанесению покрытия. Продукт обладает умеренным поверхностным натяжением. Области применения включают декоративные краски, покрытия для древесины и мебели, покрытия для автомобилей и ремонта, промышленные покрытия, чернила для печати и покровные лаки для оттисков.

## 1. Воздействие сульфосукцинатов на здоровье

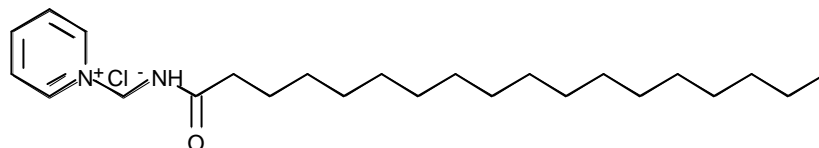
208. Имеется ограниченная токсикологическая информация. Сульфосукцинаты обладают раздражающим воздействием на глаза, кожу и дыхательную систему, особенно при длительном или неоднократном контакте. В качестве длительного эффекта были отмечены дерматит, угнетение функций центральной нервной системы и нарушение функций сердца, печени и кровяных органов. Вещество ди(2-этилгексил) сульфосукцинат имеет низкую острую токсичность при глотании (ЛД<sub>50</sub> (оральный, крысы) = 1,9 г/кг). Информация из банка данных об опасных веществах правительства Соединенных Штатов позволяет предположить, что ди(2-этилгексил) сульфосукцинат имеет низкую токсичность (при глотании) для людей, при вероятной оральной летальной дозе (у людей) 0,5–5 г/кг. Возможным метаболитом является разветвленный 2-этилгексанол, который может оказывать воздействие на репродуктивную систему.

## 2. Воздействие сульфосукцинатов на окружающую среду

209. Ди(2-этилгексил) сульфосукцинат подвержен быстрому биоразложению и не склонен к биоаккумуляции; тем не менее, величина  $^{96}L_{K50}$  равная 10–100 мг/л для *Leuciscus idus* (малая пресноводная карповая рыба) показывает, что сульфосукцинат губителен для водных организмов. Для точной оценки необходима более подробная информация.

## К. Стеарамидометил пиридин хлорид

210. Классическое катионное ПАВ для тканей представляет собой 1-(стеарамидометил) пиридин хлорид, которое ранее реализовывалось компанией "Ай-си-ай" под наименованием Velan PF:



211. Вещество реагировало с целлюлозой при высоких температурах, в результате чего получалось устойчивое водоотталкивающее вещество для окончательной обработки хлопка. Позднее было установлено, что реакция ограничивается только поверхностью волокон и что высокая температура при обработке может ослабить структуру ткани. Для предотвращения разложения целлюлозы образующимся хлоридом водорода необходимо добавление ацетата натрия. Кроме того, выделяющийся в ходе реакции пиридин имеет неприятный запах, поэтому ткань нуждается в очистке после обработки. Токсикологические свойства пиридина привели к прекращению его применения в 1970-х годах, когда усилилось государственное регулирование таких веществ. В настоящее время возможна иная оценка пиридина. Дальнейшая информация о его свойствах отсутствует.

### 1. Воздействие стеарамидометил пиридин хлорида на здоровье

212. Опубликованные данные по этому химическому веществу отсутствуют.

### 2. Воздействие стеарамидометил пиридин хлорида на окружающую среду

213. Опубликованные данные по этому химическому веществу отсутствуют.

## L. Полипропиленгликолевый эфир, амины и сульфаты

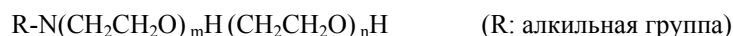
214. Возможными заменителями фторированных ПАВ в некоторых видах применения являются анионные ПАВ на основе алифатических спиртов. Продукт Emulphor® FAS 30 компании "БАСФ" представляет собой натриевую соль жирных спиртовых полигликольэфирных сульфатов, которые по большей части используются для полимеризации эмульсии эфиров акрилата и метакрилата, стироловых и виниловых эфиров. Эти анионные эмульгаторы также комбинируются с неионными сортами вещества Emulan® для получения желаемых свойств, таких как конкретный размер или стабильность эмульсии. Ввиду своих "пенных" свойств жирные спиртовые полигликолевые эфирные сульфаты также используются в косметике и огнегасящих пенах.

215. Жирный спиртовой полигликолевый эфирный сульфат имеет следующую общую формулу:



где *R* представляет линейную или разветвленную алкильную и/или алкиленовую группу, имеющую, например, от 12 до 16 атомов углерода, *n* представляет число, как правило, от 2 до 4, а *X* представляет катион, выбранный из группы, которая состоит из натрия, аммония или замещенного аммония.

216. Родственным нефторированным ПАВ является Enthone® (этоксифирированный олеил амин, № КАС 26635-93-8), который применяется в декоративном хромировании и множестве других областей применения<sup>93</sup>. Ниже приводится его общая формула:



93 [www.enthone.com/pwb/index.aspx](http://www.enthone.com/pwb/index.aspx).

## 1. Воздействие полипропиленгликолевого эфира, аминов и сульфатов на здоровье

217. Соединение Emulphor FAS 30 имеет низкую острую токсичность при проглатывании (оральная ЛД<sub>50</sub> > 2 г/кг объемного веса) и не считается раздражающим. Данные об этом химическом веществе отсутствуют. Enthone и другие полиэтиленгликолевые амины представляют собой нетоксичные и не вызывающие раздражения неионные эмульгаторы.

## 2. Воздействие полипропиленгликолевого эфира, аминов и сульфатов на окружающую среду

218. Вещество Emulphor FAS 30 подвержено быстрому биоразложению (ликвидация > 70 процентов согласно испытаниям на биоразложение ОЭСР (301E)) и не считается остро токсичным для водных организмов, поскольку сообщаемая величина <sup>96h</sup>ЛК<sub>50</sub> для рыбы (*Leuciscus idus*) составляет > 100 мг/л. Вещество Enthone подвержено быстрому разложению и имеет низкую токсичность. Однако более подробные данные об этих веществах отсутствуют.

## V. Сравнительная оценка ПФОС и возможных альтернатив

219. Сравнительная оценка ПФОС и возможных альтернатив с учетом технических, социально-экономических, экологических соображений, а также факторов здравоохранения и безопасности является весьма сложной задачей, требующей значительно большего объема данных и информации, отличающейся от общедоступной. Зачастую имеется значительно больше информации о ПФОС, чем о возможных альтернативах, которые могут представлять собой недавно разработанные вещества, защищаемые патентами и коммерческой тайной. По этой причине строгие критерии отбора неприемлемы; информация об альтернативах будет еще более скудной и будет иметь еще меньшую научную ценность, поскольку большая ее часть будет нерезецируемой.

220. Кроме того, при наличии достаточной информации можно провести субъективную оценку кратковременных экономических перспектив и аспектов практической осуществимости, сопоставив их с долгосрочными экономическими перспективами и аспектами безопасности. Ни одна из альтернатив не будет совершенной и лишеной опасностей, однако они должны быть, как минимум, менее опасными, чем ПФОС. Именно так обстоит дело, например, с фторированными альтернативами с фторированными алкильными цепями короче C<sub>8</sub>. Они менее токсичны и менее способны к биоаккумуляции, но все же обладают неопределенной стойкостью в окружающей среде.

221. Вполне вероятно, что составы на основе C<sub>6</sub> не являются достаточно безопасными. Это иллюстрируется аналогичным ПФОС периодом полураспада сульфоната перфторгексана в крови человека. Кроме того, химические вещества с фторированными цепями длиннее C<sub>8</sub>, как представляется, более токсичны и склонны к биоаккумуляции, чем ПФОС.

222. По информации, представленной Советом по фтору в 2011 году, недавно опубликованное рецензируемое научное исследование показало, что перфторгексановая кислота (ПФГК), потенциальный продукт разложения составов на основе C<sub>6</sub>-фтортеломеров, сильно отличается по биологическим свойствам от C<sub>6</sub>-перфторгексанового сульфоната (ПФГС). Так, ПФГК быстро выводится из различных видов с очень коротким периодом полураспада в плазме, тогда как ПФГС характеризуется чрезвычайно продолжительным периодом полураспада.

223. Помимо этого, при оценке технических свойств, пригодности для использования и долговечности альтернатив для каждого отдельного вида применения, при оценке необходимо учитывать социально-экономические факторы, включая долговременные издержки, связанные с последствиями для окружающей среды и здоровья, различия между отраслями, предприятиями (в том числе по размеру), странами и регионами; важность продукта; экономические ограничения; и социальные издержки. Положение с наличием альтернатив, как представляется, одинаково во всем мире, так как поставщиками являются в основном крупные международные компании.

224. Полезные с экономической точки зрения данные также, вероятно, будут скудными. В целом, весьма небольшой объем информации о ценах альтернатив приведен в опросе Дании<sup>94</sup>, хотя производителям альтернативных продуктов были адресованы конкретные просьбы о представлении такой информации. Однако полученная информация позволяет предположить,

94 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](http://www.mst.dk/Udgivelses/Publications/2005/06/87-7614-668-5.htm).

что в целом альтернативы имеет цену, аналогичную соединениям, родственным ПФОС. Одна из компаний упомянула, что цена альтернатив намеренно сохраняется на том же уровне, что и цена родственных ПФОС соединений. Хотя установить точные цены было невозможно, было обнаружено, что нефторированные альтернативы в секторе покрытий и красок являются более дешевыми.

225. Недавно полученная информация показывает, что некоторые альтернативы могут иметь сопоставимую друг с другом цену, но при этом быть более дорогими, чем производные ПФОС. Некоторые примеры цен на лабораторные химические вещества приведены в таблице 7. Показатели чистоты и оптовых цен на материалы могут быть ниже приведенных в таблице.

**Таблица 7. Цены на отдельные основные полифторированные лабораторные химические вещества<sup>95</sup>**

Химическое вещество	№ КАС	Молекулярная масса	Цена в евро за 100 г
Перфторбутановый сульфонилфторид (ПФБСФ)	375-72-4	303,09	136
Перфторбутановая сульфоновая кислота (ПФБС)	59933-66-3	300,10	1800
Перфтороктановая сульфоновая кислота (ПФОС)	1763-23-1	500,13	1122
Перфтороктановый сульфонилфторид (ПФОСФ)	307-35-7	502,12	92
Фтортеломерный спирт 6:2	647-42-7	364,10	130
Фтортеломерный спирт 8:2	678-39-7	464,12	187
Фтортеломерный спирт 10:2	865-86-1	564,14	1440
Метил нонафторбутиловый эфир	163702-07-6	250,06	745

226. Хотя из таблицы следует обратное, фторированные альтернативы на основе  $C_6$  зачастую могут быть более дорогими, чем фторированные альтернативы на основе  $C_8$ , которые подлежат поэтапной ликвидации и, следовательно, считаются устаревшими.

227. Альтернативы, особенно на начальном этапе, могут быть более дорогими при приобретении или в использовании; однако такое возможное кратковременное увеличение стоимости может стать приемлемым побочным эффектом ликвидации весьма опасного и стойкого химического вещества. Цены на заменители в долгосрочной перспективе снизятся при условии роста рынка и усиления конкуренции.

228. Необходимость или принцип "общего блага" также могут стать факторами, определяющими возможность продолжения или поэтапного прекращения применения даже при отсутствии явных приемлемых альтернатив. Естественно, ПФОС имеет полезные области применения, однако, как представляется, в каждой из них имеются осуществимые альтернативы.

## VI. Выводы, рекомендации и дальнейшая работа

### A. Низкое поверхностное натяжение – ключевой фактор

229. В дополнение к стабильности, ключевым фактором характеристик фторсодержащих является их чрезвычайно низкое поверхностное натяжение, которое в настоящее время несопоставимо с другими ПАВ. ПФОС является оптимальным веществом в отношении этого свойства. Однако ввиду соображений, связанных с окружающей средой и здоровьем, поверхностно-активные вещества без содержания фтора могут использоваться в качестве альтернативы при отсутствии потребности в таком низком поверхностном натяжении. Принимая во внимание относительно высокие цены фторсодержащих ПАВ, переход на альтернативы может в некоторых случаях принести и экономические выгоды.

### B. Наличие заменителей ПФОС

230. Фторированные или нефторированные альтернативы существуют практически во всех современных видах применения ПФОС. Хотя альтернативы могут быть немного более дорогими и менее эффективными, они, как правило, являются менее опасными. В Японии

95 ABCR 2006–2007 catalogue: Fluorochemicals. Karlsruhe, Germany.

сохранены только три основных вида применения ПФОС: 1) травители для полупроводников; 2) резисты для полупроводников; и 3) фотопленки для промышленных целей<sup>96</sup>.

231. Наиболее распространенными из используемых альтернатив ПФОС являются фтортеломеры, которые представляют собой прекурсоры ПФКК. Ранее предпочтение часто отдавалось C<sub>8</sub>-фтортеломерам; однако было доказано, что они разлагаются на ПФОК, которые также имеют опасные свойства. По этой причине крупные мировые производители фторированных химических веществ согласились с программой Агентства по охране окружающей среды Соединенных Штатов по поэтапной ликвидации C<sub>8</sub>-фтортеломеров до 2015 года. В результате произошел переход к менее опасным C<sub>6</sub>-, C<sub>4</sub>- и C<sub>3</sub>-перфторалкильным химическим веществам.

### **С. Необходимость более приемлемых альтернатив**

232. В некоторых областях применения не содержащие фтора химические вещества не были внедрены в качестве альтернатив; в качестве примеров можно привести силиконы, алифатические спирты и сульфосукцинаты. Возможной причиной может быть то, что определенный вид применения или продукт уже не является необходимым, или что процесс может быть изменен, с тем чтобы исключить потребность в ПФОС, как это произошло в фотографической промышленности и хромировании.

### **Д. Необходимость стимулов**

233. Существует необходимость создания стимулов для разработки безопасных, экономически и технологически доступных альтернативных веществ и процессов, а также определения движущие факторы для их разработки. Международные требования, применяемые ко всем Сторонам Стокгольмской конвенции и подлежащие осуществлению в рамках национального законодательства, являются одним из таких стимулов. Разработка национального законодательства является важным инструментом продвижения стимулов для выявления и применения альтернативных веществ и процессов. Откладывать разработку национального законодательства до появления идеальной альтернативы было бы нерационально, так как производители могут не разрабатывать альтернативы, если они не обязаны делать это.

### **Е. Комплексная оценка**

234. Сравнительная оценка ПФОС и возможных альтернатив с учетом технических, социально-экономических, экологических соображений, а также факторов здравоохранения и безопасности является весьма сложной задачей, требующей значительно большего объема данных и информации, отличающейся от общедоступной. Зачастую имеется значительно больше информации о ПФОС, чем о возможных альтернативах, которые могут представлять собой недавно разработанные вещества, защищаемые патентами и коммерческой тайной. Кроме того, информация об альтернативах зачастую будет иметь низкое научное качество и будет нерецензируемой. Может возникнуть необходимость в создании механизма для постоянного обновления информации, касающейся замещающих свойств и опасности альтернатив. Такой механизм должен функционировать в соответствии с пунктом 1 b) статьи 9 Конвенции в отношении обмена информацией об альтернативах стойким органическим загрязнителям.

235. Имеющиеся полезные экономические данные также могут быть ограниченными и предвзятыми. Однако даже скудная информация, полученная на сегодняшний день, показывает, что альтернативы в целом сопоставимы по цене с родственными ПФОС веществами. В частности, в секторе производства покрытий и красок нефторированные альтернативы имеют меньшую стоимость. Более высокая стоимость альтернативы не всегда представляет проблему, однако в некоторых случаях проблемой для отрасли может стать высокая стоимость отказа от применения небольших количеств ПФОС.

### **Ф. Необходимость увеличения объема общедоступных данных об альтернативах**

236. В настоящее время имеется значительно меньше общедоступной информации об альтернативах, чем о ПФОС. Большая часть информации содержится в патентной литературе, а свойства фактически используемых химических веществ зачастую не раскрываются. Это

96 Выступление Такаси Фукусима, министра экономики, торговли и промышленности Японии на национальном рабочем совещании по новым стойким органическим загрязнителям и осуществлению Стокгольмской конвенции в Китае, Пекин, 1–2 июля 2010 года.

подтверждает необходимость осуществления пункта 1 статьи 9 по обмену информацией в отношении альтернатив стойким органическим загрязнителям.

237. Химические вещества со структурами, схожими с внесенными в Конвенцию веществами ПФОС, могут вызывать аналогичные озабоченности. Это следует учитывать при оценке альтернатив.

238. Необходима активизация усилий по изучению токсикологических и экологических свойств альтернатив, с тем чтобы сделать полученную информацию общедоступной и надежной путем публикации в рецензируемых научных журналах.

239. Необходим стратегический комплексный подход к испытаниям для ускорения подготовки данных, необходимых для понимания вопросов и проблем, связанных с различными видами альтернатив. По данным Агентства по охране окружающей среды Соединенных Штатов, испытания могут проводиться с соблюдением научных стандартов без необходимости испытаний каждого альтернативного химического вещества для каждого конечного вида применения.

## **G. Необходимость улучшения коммуникации в производственно-сбытовой цепи**

240. Важно, чтобы вопросы, касающиеся ПФОС в качестве всемирно признанного стойкого органического загрязнителя, включая медицинские и экологические риски, были в полной мере известны поставщикам и субъектам отраслей. Производители должны иметь более глубокие знания об использовании ПФОС в процессах, продуктах и изделиях. Важно также предоставлять информацию клиентам и потребителям, с тем чтобы они могли формировать обоснованные выводы о возможной необходимости изменения продуктов или процессов. Отрасли, которые активно ведут поэтапный отказ от применения крайне опасных химических веществ, таких как ПФОС, вероятно, смогут воспользоваться будущими рыночными преимуществами.

## **H. Необходимость расширения международного сотрудничества**

241. ПФОС и его заменители параллельно изучаются и оцениваются органами многих стран. Более широкое международное сотрудничество может позволить сэкономить ресурсы и ускорить эти процессы. Параллельный процесс уведомления о новых химических веществах ОЭСР представляет собой один из примеров полезного подхода (к новым химическим веществам), который необходимо учитывать при развитии международного сотрудничества в области оценки потенциальных заменителей ПФОС и других полифторированных химических веществ, вызывающих озабоченность.

## **I. Другие использованные источники**

1. 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.
2. Perfluorinated substances and their uses in Sweden. 2006. [www.kemi.se/upload/Trycksaker/Pdf/Rapporter/Report7\\_06.pdf](http://www.kemi.se/upload/Trycksaker/Pdf/Rapporter/Report7_06.pdf)
3. PFOA in Norway. 2007. Survey of national sources, Report 2354, SFT. [www.sft.no/publikasjoner/2354/ta2354.pdf](http://www.sft.no/publikasjoner/2354/ta2354.pdf)
4. 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](http://www.ec.gc.ca/ceparegistry/documents/regs/g2-14212_rias1.pdf)
5. 2007 OECD workshop on perfluorocarboxylic acids (PFCAs) and precursors report 2007. [www.oilis.oecd.org/oilis/2007doc.nsf/LinkTo/NT00002AB6/\\$FILE/JT03229256.PDF](http://www.oilis.oecd.org/oilis/2007doc.nsf/LinkTo/NT00002AB6/$FILE/JT03229256.PDF)
6. Fluorosurfactants Conference. June 2008. <http://pft.fh-fresenius.de/>
7. 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](http://www.oecd.org/document/58/0,en_2649_34375_2384378_1_1_1_1,00)
8. Shuji Tamura presentation. 2008. "Substitution and alternatives". POPRC4, October 2008.
9. Ryo Usami presentation: 2008. "Case study on PFOS". POPRC4, October 2008.
10. Presentations at the International Workshop on Managing Perfluorinated Chemicals and Transitioning to Safer Alternatives, 12–13 February 2009, Geneva, Switzerland.

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

---

97

[www.unece.org/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2006/Overview%20of%20existing%20information%20on%20PFOS%20emissions%20and%20pat..pdf](http://www.unece.org/env/lrtap/TaskForce/popsxg/2006/Overview%20of%20existing%20information%20on%20PFOS%20emissions%20and%20pat..pdf)