

**Nowe substancje objęte postanowieniami  
Konwencji Sztokholmskiej  
oraz substancje kandydackie**

**Warszawa 2009**

Autorzy:

mgr inż. Aleksandra Bartnik  
mgr inż. Krzysztof Czarnomski

## Spis treści

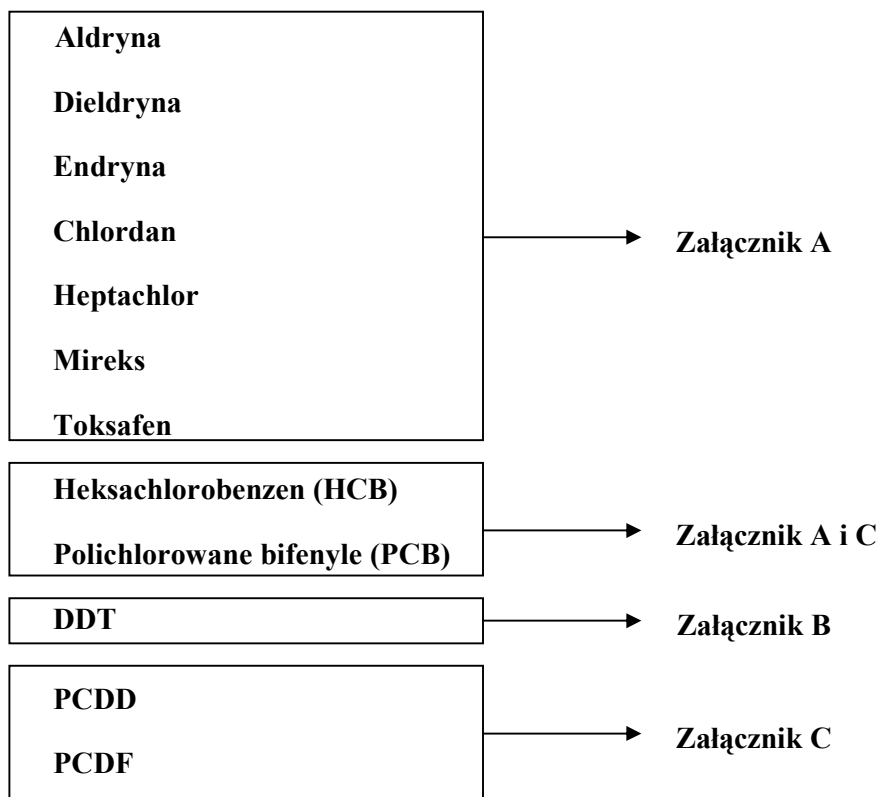
<b>Wprowadzenie</b> .....	<b>4</b>
<b>I. SUBSTANCJE OBJĘTE POSTANOWIENIAMI KONWENCJI ZGODNIE Z USTALENIAMI 4 KONFERENCJI STRON, GENEWA, MAJ 2009 R.</b> .....	<b>9</b>
I. <i>Heksabromobifenyl</i> .....	9
II. <i>α heksachlorocykloheksan (α HCH), β heksachlorocykloheksan (β HCH),     lindan (γ HCH)</i> .....	12
III. <i>Chlordekon</i> .....	16
IV. <i>Eter pentabromodifenyłowy (C-penta BDE)</i> .....	18
V. <i>Eter oktabromodifenyłowy (C-okta BDE)</i> .....	21
VI. <i>Pentachlorobenzen (PeCB)</i> .....	23
VII. <i>Kwas heksafluorooktano-sulfonowy (PFOS)</i> .....	24
<b>II. ZMIANY W ZAŁĄCZNIKACH A I B DO KONWENCJI</b> .....	<b>29</b>
<b>III. SUBSTANCJE ZGŁOSZONE DO OBJĘCIA POSTANOWIENIAMI KONWENCJI SZTOKHOLMSKIEJ</b> .....	<b>34</b>
I. <i>Krótkołańcuchowe parafiny chlorowane</i> .....	34
II. <i>Endosulfan</i> .....	35
III. <i>Heksabromocyklododekan (HBCD lub HBCDD)</i> .....	38

## Wprowadzenie

Konwencja Sztokholmska w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych została uchwalona 22 maja 2001 roku i weszła w życie 17 maja 2004 roku (90 dni po złożeniu przez 50 stron Konwencji dokumentu ratyfikacji, przyjęcia, zatwierdzenia lub przystąpienia do Konwencji). Celem Konwencji jest ochrona zdrowia ludzkiego i środowiska przed substancjami określanymi jako „trwałe zanieczyszczenia organiczne”, poprzez wprowadzenie ograniczeń w produkcji i stosowaniu, eksporcie i imporcie tych substancji, a także przez wprowadzenie zasad gospodarki odpadami je zawierającymi. Każdą ze stron zobowiązano także do redukcji lub eliminacji substancji TZO powstających jako produkty uboczne procesów produkcyjnych (procesów wysokotemperaturowych, w których surowce zawierają lub są zanieczyszczone związkami organicznymi i związkami chlorowców).

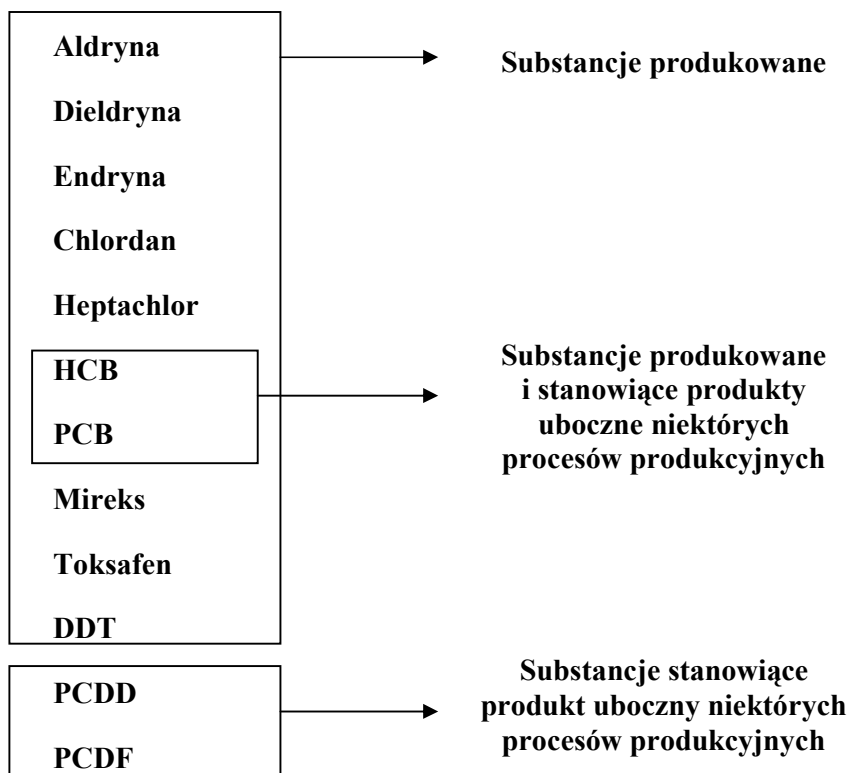
Początkowo postanowieniami Konwencji objęto 12 substancji, tzw. „parszywą dwunastkę”, uznanych wówczas za największe zagrożenie dla środowiska (rys. 1). Wśród nich część była produkowana, część stanowiła produkty uboczne procesów przemysłowych, a część to zarówno substancje wykorzystywane w przemyśle jak i niepożądane produkty uboczne procesów produkcyjnych (rys.2).

**Rysunek 1.** Substancje w załącznikach\* Konwencji Sztokholmskiej



- \* **Załącznik A** – Eliminacja
- Załącznik B** – Ograniczenie
- Załącznik C** – Produkcja niezamierzona

**Rysunek 2. Pochodzenie substancji z „parszywej dwunastki”**



Poza Konwencją Sztokholmską do głównych dokumentów traktujących o trwałych zanieczyszczeniach organicznych należy zaliczyć protokół do konwencji z 1979 r. w sprawie transgranicznego zanieczyszczenia powietrza na dalekie odległości dotyczący trwałych zanieczyszczeń organicznych z czerwca 1998 r. (protokół z Aarhus) i rozporządzenie (WE) NR 850/2004 dotyczące trwałych zanieczyszczeń organicznych i zmieniające dyrektywę 79/117/EWG. Rozporządzenie to wprowadza postanowienia Konwencji Sztokholmskiej i protokołu na obszarze Wspólnoty Europejskiej.

**Tabela 1.** Trwałe zanieczyszczenia organiczne – regulacje prawne (stan na XI.2009 r.)

Lp.	Substancja	Konwencja Sztokholmska					Rozporządzenie (WE) 850/2004				*Protokół do Konwencji z 1979 r.		
		Zał. A Eliminacja		Zał. B Ograniczenie		Zał. C Produkcja niezamierzona	Zał. I Objęte zakazami		Zał. III Redukcja uwolnień	Zał. IV Gospodarka odpadami	Zał. I Substancje do eliminacji	Zał. II Substancje do ograniczenia użytkowania	Zał. III Redukcja emisji
		Część I	Część II (PCB)	Część I (DDT)	Część II (DDT)	Część I	Część A	Część B (*Protokół)					
1	Aldryna	√					√			√			
2	Dieldryna	√					√			√			
3	Endryna	√					√			√			
4	Chlordan	√					√			√			
5	Chlordekon							√		√			
6	Heptachlor	√					√			√			
7	Mireks	√					√			√			
8	Toksafen	√					√			√			
9	HCB	√				√	√		√	√		√	
10	PCB	√	√			√	√		√	√	√		
11	DDT			√	√		√			√	√		
12	PCDD/F					√			√	√		√	
13	WWA								√			√	
14	HxBB							√		√			
15	HCH, w tym lindan							√		√	√		

 Substancje objęte Rozporządzeniem 850/2004 i Protokołem, nie objęte Konwencją Sztokholmską (stan na kwiecień 2009)

Zgodnie z art. 8 Konwencji wnioski o umieszczenie substancji w załączniku A, B lub C do Konwencji mogą składać do Sekretariatu Konwencji jej Strony. Sekretariat sprawdza wniosek pod względem formalnym (czy zawiera wymagane, niezbędne informacje), jeżeli tak – przekazuje go do rozpatrzenia przez Komitet ds. Przeglądu TZO (POPRC – *Persistent Organic Pollutants Review Committee*). Komitet POPRC dokonuje przeglądu wniosku pod względem merytorycznym – ocenia czy zgłoszona substancja spełnia kryteria trwałości, bioakumulacji i toksyczności określone w **załączniku D** (*Wymagania informacyjne i kryteria kwalifikacyjne*) do Konwencji.

Kryteria wymienione w załączniku D:

- **trwałość**: istnieją dowody na to, że okres połowicznego rozkładu substancji:
  - w wodzie wynosi dłużej niż 2 miesiące lub
  - w glebie wynosi dłużej niż 6 miesięcy lub
  - w osadach wynosi dłużej niż 6 miesięcy lub
  - istnieje dowód, że substancja jest w inny sposób dostatecznie trwała, aby rozpatrywać ją w zakresie Konwencji;
- **bioakumulacja**: istnieją dowody na to, że:
  - **współczynnik biokoncentracji (BCF)** w organizmach wodnych przekracza 5000 lub
  - współczynnik podziału oktanol/woda **log K<sub>ow</sub>** przekracza 5;
- **toksyczność**: istnieją dane o:
  - toksycznych i/lub ekotoksycznych właściwościach danej substancji;
  - szkodliwym działaniu danej substancji dla zdrowia ludzkiego lub środowiska, uzasadniające rozpatrzenie jej w zakresie Konwencji.
- istnieją dowody na zdolność substancji do przenoszenia się w środowisku na dalekie odległości.

Jeśli w opinii Komitetu substancja spełnia kryteria, Komitet przeprowadza kolejny przegląd wniosku oraz opracowuje projekt profilu ryzyka, zgodnie z **załącznikiem E** do Konwencji (*Wymagania informacyjne w zakresie profilu ryzyka*), na podstawie zgromadzonych od Stron informacji dotyczących produkcji, sposobów użytkowania i uwolnień (zrzuty, emisje itp.). Na podstawie opracowanego profilu ryzyka Komitet decyduje czy na skutek przenoszenia badanej substancji na dalekie odległości w środowisku oddziałuje ona znacząco negatywnie na zdrowie człowieka i/ lub środowisko i czy tym samym uzasadnione jest podjęcie w jej sprawie działań w skali globalnej, jeżeli tak – komitet POPRC występuje do wszystkich Stron i obserwatorów o *informacje z zakresu problematyki społeczno-gospodarczej (załącznik F)*, takie jak wykonalność i koszt obniżenia ryzyka powodowanego przez daną substancję, rozwiązania alternatywne, pozytywne i negatywne skutki środków kontrolnych dla społeczeństwa, implikacje w zakresie odpadów, edukacja społeczeństwa, możliwość monitoringu substancji w środowisku itp. Na tej podstawie opracowywana jest ocena w zakresie zarządzania ryzykiem. W oparciu o profil ryzyka oraz ocenę w zakresie zarządzania ryzykiem Komitet może wydać zalecenie o rozpatrzenie objęcia danej substancji postanowieniami Konwencji na Konferencji Stron, na której, zgodnie z art. 21 Konwencji, poprawki do załączników są przegłosowywane jednomyślnie lub większością trzech czwartych głosów, jeśli stanowisko Stron, mimo podjęcia wszelkich starań, nie jest jednogłośne.

W dniach 4 – 8 maja 2009 w Genewie odbyła się 4 Konferencja Stron Konwencji Sztokholmskiej, na której najważniejszym punktem była dyskusja nad objęciem postanowieniami Konwencji nowych substancji, których rozpatrzenie zalecił POPRC. Ostatecznie uzgodniono, że wszystkie zgłoszone przez Komitet substancje stanowią TZO i należy je włączyć do Konwencji (więcej informacji odnośnie 4 Konferencji Stron w raporcie końcowym na stronie Konwencji <http://chm.pops.int/> ). Substancje przyjęte do Konwencji na 4 Konferencji Stron oraz ich główne zastosowanie przedstawiono w tabeli 2.

**Tabela 2.** Substancje przyjęte do Konwencji Sztokholmskiej przez 4 Konferencję Stron

Lp.	Substancja	Główne zastosowania	Załącznik do Konwencji
1	Heksabromobifenyl (HBB)	antypiren*	A
2	Eter heksabromodifenyłowy Eter heptabromodifenyłowy	antypireny	A
3	Eter tetrabromodifenyłowy (C-tetra BDE)	antypiren	A
4	Eter pentabromodifenyłowy (C-penta BDE)	antypiren	A
5	$\gamma$ heksachlorocykloheksan ( $\gamma$ HCH - lindan)	insektycyd	A z wyłączeniami
6	$\alpha$ heksachlorocykloheksan ( $\alpha$ HCH)	produkt uboczny przy produkcji lindanu, pestycyd	A
7	$\beta$ heksachlorocykloheksan ( $\beta$ HCH)	produkt uboczny przy produkcji lindanu, pestycyd	A
8	Chlordekon	pestycyd	A
9	Pentachlorobenzen (PeCB)	pestycyd	A i C
10	Kwas perfluorooktano-sulfonowy (PFOS) i jego sole	szerokie zastosowanie	B z wyłączeniami
11	Fluorek sulfonyłu perfluorooktanu (PFOSF)	półprodukt dla syntezy PFOS	B z wyłączeniami

\* Substancja obniżająca palność

Obecnie POPRC rozpatruje 3 substancje:

- endosulfan
- heksabromocyklododekan (HBCD)
- krótkołańcuchowe parafiny chlorowane (SCCP)



W sprawie HBCD i SCCP Sekretariat Konwencji rozpoczął zbieranie informacji wyszczególnionych w załączniku E do Konwencji, zaś w sprawie endosulfanu o informacji z załącznika F.

## I. SUBSTANCJE OBJĘTE POSTANOWIENIAMI KONWENCJI ZGODNIE Z USTALENIAMI 4 KONFERENCJI STRON, GENEWA, MAJ 2009 R.

### I. Heksabromobifenyl

HBB należy do szerokiej grupy polibromowanych bifenyli (z ang. *PBBs*). Terminy „polibromowane bifenyle” lub „polibromobifenyle” odnoszą się do grupy bromowanych węglowodorów formowanych przez podstawienie atomów wodoru w cząsteczce bifenylu atomami bromu.

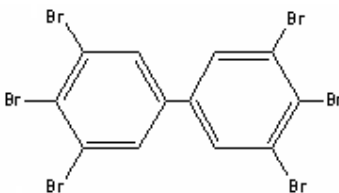
Nazwa wg CAS<sup>1</sup>: hexabromo -1,1'-bifenyl

Synonimy: hexabromobifenyl,  
bifenyl,  
hexabromo1,1'- bifenyl,  
hexabromoHBB

Nazwy handlowe: FireMaster<sup>(R)</sup> BP-6  
FireMaster<sup>(R)</sup> FF-1

Numer w rejestrze CAS: 36355-01-8<sup>2</sup>

Struktura:



Wzór chemiczny: C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>6</sub>

Komitet POPRC na swoim pierwszym spotkaniu w listopadzie 2005 roku stwierdził, na podstawie zebranych i przeanalizowanych danych, że heksabromobifenyl spełnia kryteria kwalifikacyjne wg załącznika D.

<sup>1</sup> CAS – *Chemical Abstracts Service* – największa na świecie baza danych substancji chemicznych, własność *American Chemical Society* (ACS)

<sup>2</sup> Numer CAS dla grupy polibromowanych bifenyli

## Produkcja i zastosowanie

Produkcja komercyjna HBB rozpoczęła się w latach 70. XX wieku.

### **USA**

- wyprodukowało ok. 6 milionów kg PBBs, z czego 88% stanowił heksabromobifenyl
- tylko trzy komercyjne PBB były produkowane – heksabromobifenyl, octabromobifenyl i dekabromobifenyl
- produkcję heksabromobifenylu wstrzymano w 1975 roku, octabromobifenylu i dekabromobifenylu w 1979 roku (wyprodukowane octabromobifenyl i dekabromobifenyl wyeksportowano do Europy)
- ponowne rozpoczęcie produkcji wymaga zgody EPA<sup>3</sup>
- nie ma informacji o imporcie lub eksporcie PBBs (ewentualnie import do celów laboratoryjnych).

### **Wielka Brytania**

- 2 firmy handlujące lub produkujące dekabromobifenyl,
- w 1977 roku wstrzymano produkcję

### **Niemcy**

- PBBs produkowano do połowy 1985 roku

### **Francja**

- Zarejestrowano jedną firmę, która produkowała dekabromobifenyl do 2000 roku

### **Europa**

- zanotowano eksport PBBs (bez heksabromobifenylu) w latach 2003 – 2006, żadnych substancji PBBs nie importowano w tym okresie.

### **Rosja**

- brak danych

Na podstawie zgromadzonych informacji przypuszcza się, że w większości krajów zaprzestano produkcji i stosowania heksabromobifenylu. Nie wyklucza się jednak, że może być on produkowany w krajach rozwijających się

Heksabromobifenyl był stosowany jako antypiren w:

1. wyrobach z tworzyw sztucznych dla budownictwa,
2. powłokach kabli i lakierach stosowanych w przemyśle elektronicznym,
3. piankach poliuretanowych wykorzystywanych w produkcji mebli i tapicerki samochodowej.

Dla wszystkich tych zastosowań istnieją rozwiązania alternatywne. W niektórych zastosowaniach bromowane antypireny mogą być zastąpione przez inne antypireny o niezmienionej bazie polimerowej, materiały plastikowe (polimery bazowe) w elektronice mogą być zastąpione polisulfonem, eterem polisulfonowym czy poliaryloketonami

---

<sup>3</sup> EPA – *Environmental Protection Agency* – Agencja Ochrony Środowiska w USA

(np. polisulfoniany, poliaryloheteroketon i kwasy sulfonowe polieterów). Niektóre wyroby mogą być zastąpione innymi (np. tworzywa sztuczne - wełną).

## Alternatywy

### **1. ABS**

Halogenowe lub niehalogenowe organiczne związki fosforu mogą być substytutem HBB w ABS. Jednocześnie halogenowe związki organofosforowe zawierające fosforan tris-chloropropylowy (TCPP), fosforan tris-chloroetyowy, oraz fosforan tris dichloropropylowy (TDCPP) wymagają badań na właściwości kancerogenne, toksyczne, toksyczne na reprodukcję, genotoksyczne, ekotoksyczne oraz trwałość w środowisku.

Niehalogenowe organiczne związki fosforu (substytuty antypirenów stosowanych w piankach HIPS<sup>4</sup> oraz plastikach poliwęglanowych) zawierają powszechnie stosowane substancje, takie jak (TPP) fosforan trifenylowy, (TCP) fosforan trikrezylu, (RDP) fosforan rezorcyno-bis-dwufenylu oraz ester kwasu 2-hydroxymetylo-carbonylo-etylo-metylo fosforowego (Pyrovatex®), ale również one wzbudzają niepokój ze względu na informacje o toksycznym działaniu (np. na organizmy wodne) ale jednocześnie dane są niewystarczające dla sformułowania ostatecznych wniosków.

### **2. Przemysł elektroniczny**

Triwodorotlenek aluminium jest najczęściej stosowanym alternatywnym antypirenem. Niestety potrzeba dużych ilości (do 50%) tej substancji, co może wpływać na właściwości materiału wyjściowego. Jednocześnie zaletą triwodorotlenku jest jego brak w łańcuchach pokarmowych i bardzo małe prawdopodobieństwo szkodliwych efektów.

Podobnie ma się sytuacja z wodorotlenkiem magnezu, jednak w jego przypadku efekty środowiskowe dotychczas nie zostały zbadane.

### **3. Pianki poliuretanowe**

Polifosforan amonowy (APP) jest stosowany jako antypiren w piankach poliuretanowych oraz w powłokach z laminatów, odlewanych żywicach, środkach uszczelniających lakierach i klejach. W piankach elastycznych stosuje się 4-10%, w sztywnych 20-45% APP. Substancja często jest stosowana w kombinacjach z wodorotlenkiem aluminium i melaminą. Metabolity nie wykazują toksyczności ostrej wobec ludzi, natomiast dotychczas nie przeprowadzono badań na toksyczność chroniczną, teratogenność, mutagenność i kancerogenność APP.

Środowiska producentów i dystrybutorów pianek nie biorą jednak pod uwagę APP przy produkcji pianek na dużą skalę, głównie ze względu na jego trwałość i pogarszanie właściwości pianek.

## Koszty

Generalnie koszt użycia alternatyw nie jest wyższy niż koszt użycia bromowanych antypirenów, ale zazwyczaj w procesie produkcyjnym trzeba użyć większej ilości tych

---

<sup>4</sup> HIPS – polistyren (PS) modyfikowany dodatkiem kauczuku butadienowego

substancji dla uzyskania materiału o pożądanych właściwościach. Ceny substancji alternatywnych nie są generalnie wyższe od stosowanych obecnie, ale ich zużycie jest większe. Jednocześnie wycofanie w dużym stopniu HBB z rynku świadczy o tym, że cena zamienników nie jest czynnikiem hamującym ich wykorzystanie.

Materiały zawierające trójwodorotlenku aluminium, ze względu na jego niską cenę, mogą być tańsze niż te zawierające bromowane antypiereny, natomiast materiały z wodorotlenkiem magnezu mogą być znacznie droższe. Należy pamiętać, że mimo że alternatywy są w komercyjnym użyciu nie znaczy to, że są szeroko, globalnie dostępne.

Dodatkowe koszty dla zakładów mogą wynikać z wprowadzenia przepisów dotyczących identyfikacji, zbiórki, demontażu i utylizacji zużytego sprzętu.

Ogólnie koszty można obniżyć przez masową produkcję substancji alternatywnych oraz przez wdrożenie stosowanych regulacji, jako metod ochrony zdrowia ludzkiego i środowiska.

## ***II. $\alpha$ heksachlorocykloheksan ( $\alpha$ HCH), $\beta$ heksachlorocykloheksan ( $\beta$ HCH), lindan ( $\gamma$ HCH)***

$\alpha$  heksachlorocykloheksan i  $\beta$  heksachlorocykloheksan są dwoma z pięciu stałych izomerów w technicznym HCH, chloroorganicznym pestycydzie stosowanym niegdyś w rolnictwie.

### **$\alpha$ HCH**

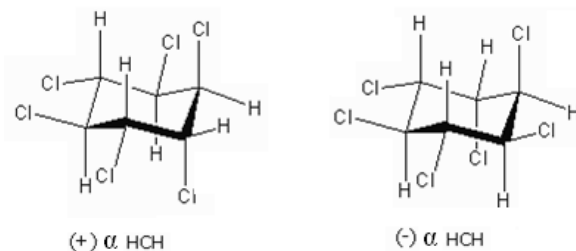
Nazwa chemiczna:  $\alpha$  heksachlorocykloheksan

Synonimy: 1,2,3,4,5,6 - heksachlorocycloheksan,  
Heksachlorocycloheksan,  
Izomer  $\alpha$ ,  
(1 $\alpha$ , 2 $\alpha$ , 3 $\beta$ , 4 $\alpha$ , 5 $\beta$ , 6 $\beta$ )-1,2,3,4,5,6- heksachlorocycloheksan,  
 $\alpha$  -1,2,3,4,5,6- heksachlorocycloheksan,  
 $\alpha$  BHC,  
 $\alpha$  HCH,  
 $\alpha$  lindan,  
heksachlorocycloheksan  $\alpha$

Numer CAS: Racemat: 319-84-6  
(+)  $\alpha$  HCH: 11991169-2  
(-)  $\alpha$  HCH: 119911-70-5

Wzór chemiczny:  $C_6H_6Cl_6$

Struktura:



## $\beta$ HCH

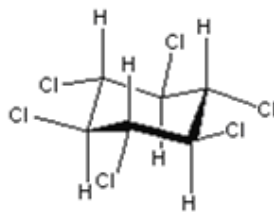
Nazwa chemiczna:  $\beta$  heksachlorocykloheksan

Synonimy:  $\beta$  1,2,3,4,5,6- heksachlorocykloheksan,  
 $\beta$  heksachlorobenzen,  
 $\beta$  BHC  
 $\beta$  HCH  
 $\beta$  izomer  
 $\beta$  lindan  
heksachlorocykloheksan  $\beta$   
trans –  $\beta$  – heksachlorobenzen

Numer CAS: 319-85-7

Wzór chemiczny:  $C_6H_6Cl_6$

Struktura:



$\beta$  HCH

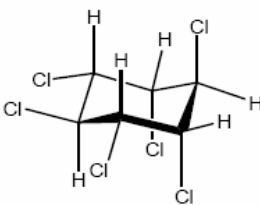
## $\gamma$ HCH

Nazwa chemiczna: Lindane,  $\gamma$  heksachlorocykloheksan

Numer CAS: 58-89-9

Wzór chemiczny:  $C_6H_6Cl_6$

Struktura:



$\gamma$  HCH

Komitet POPRC na ostatnim spotkaniu w listopadzie 2006 roku stwierdził, na podstawie zebranych i przeanalizowanych danych, że  $\alpha$  HCH,  $\beta$  HCH,  $\gamma$  HCH, spełniają kryteria kwalifikacyjne z załącznika D.

## Produkcja i zastosowanie

$\alpha$  HCH i  $\beta$  HCH są częściami składowymi technicznego HCH, stosowanego jako insektycyd, lub chemiczny półprodukt przy produkcji wzbogaconego  $\gamma$  HCH – lindanu. Ostatnio nie ma informacji o produkcji technicznego HCH, wciąż natomiast produkowany jest lindan. Produkcja 1 tony lindanu generuje do 8 Mg  $\alpha$  HCH i  $\beta$  HCH.

HCH powstaje w procesie fotochemicznego chlorowania benzenu, w którym otrzymywanych jest pięć głównych izomerów HCH. W zależności od różnic technicznych w procesie produkcji otrzymywane są różne ilości poszczególnych izomerów –  $\alpha$  HCH (55 - 80%),  $\beta$  HCH (5 - 14%),  $\gamma$  HCH (8 - 15%),  $\Delta$  HCH (6 - 10%) i  $\epsilon$  HCH (1 - 5%).

Techniczny HCH wprowadzono na rynek w latach 20. XX wieku, jako obiecującą, niedrogą alternatywę dla DDT. Ponieważ właściwości owadobójcze pogarszają się w kolejności  $\gamma$  HCH >  $\alpha$  HCH >  $\beta$  HCH z czasem techniczny HCH został zastąpiony lindanem (> 99%  $\gamma$  HCH). Od 2000 roku techniczny HCH praktycznie przestał być stosowany na świecie. Techniczny HCH oraz lindan produkowane były w wielu krajach Europy – Czechach, Hiszpanii, Francji, Niemczech, Polsce, Bułgarii czy Wielkiej Brytanii. Poza tym, według badań IHPA<sup>5</sup>, substancje te były produkowane w Australii, Brazylii, Chinach, Indiach, USA czy Rosji. Szacuje się, że w latach 1950 – 2000 zużyto ok. 600tys. Mg lindanu. Obecnie pestycyd ten produkowany jest prawdopodobnie wyłącznie w Indiach i Rosji (niektóre źródła wymieniają wyłącznie Indie). Produkcja w Indiach wynosi ok. 200 Mg rocznie.

Dane o ilości wyprodukowanego i użytego technicznego HCH różnią się w zależności od źródła. Za lidera uważa się Chiny, poza tym najwięcej HCH użytkowały Związek Radziecki, Indie, Francja czy Stany Zjednoczone. W Europie głównymi użytkownikami były Niemcy, Włochy, Francja, Węgry czy Hiszpania. W latach 70. w większości krajów zachodnich oraz w Japonii wprowadzono zakaz użytkowania technicznego HCH, ale np. w Rosji był stosowany do lat 90. W Indiach stosowanie tej substancji w rolnictwie zostało zakazane, natomiast dopuszczone jest wykorzystanie do celów medycznych (zwalczanie wszy głowowej i świerzbu).

Lindan był szeroko stosowany jako środek owadobójczy (np. do zwalczania szarańczy), poza tym służył użyźnianiu gleby, obróbce drewna oraz środek przeciw pasożytom ludzi (świerzb i wesz głowowa) i zwierząt.

$\alpha$  HCH i  $\beta$  HCH stanowią produkty uboczne procesu produkcji lindanu, nie mają zarejestrowanych zastosowań. Nie ma procesów alternatywnych dla zastąpienia produkcji lindanu. Zastosowanie pozostałości po produkcji lindanu do syntezy innych substancji, np. trichlorobenzenu czy kwasu solnego, nie wydaje się rozwiązaniem technicznie możliwym i ekonomicznym i nie było prowadzone od lat 70. XX wieku. Istnieją przesłanki świadczące o tym, że Chiny i Rosja utylizują  $\alpha$  HCH powstający podczas produkcji lindanu w procesie produkcji pentachlorofenolu (PCP) z heksachlorobenzenu (HCB).

---

<sup>5</sup> IHPA – *International HCH and Pesticides Association* – Międzynarodowe Stowarzyszenie ds. HCH i Pestycydów

## Alternatywy

### **1. Medycyna**

Zamiennikami lindanu stosowanymi w medycynie dla zwalczania pasożytów są Pyrethrum/Piperonyl butoxide, Permethrin, Malathion czy Bioallethrin. Nie wszystkie substancje jednak przynoszą pożądany efekt. Istnieją także nie-chemiczne metody zwalczania świerzbu i wszy głowowej – do leczenia wszawicy stosuje się gorące powietrze lub czesanie na mokro, w leczeniu świerzbu i walki z roztoczymi wspomina się o pozytywnym efekcie olejków eterycznych. Za wysoko skuteczne uważa się olejki z drzewa herbacianego, pastę wyprodukowaną z *Azadirachta indica* i *Curcuma long* czy środek odstraszący owady, zawierający olej kokosowy i jojoba.

Trudno ogólnie określić trudności w wycofaniu lindanu, np. w Tajlandii stosowane substancje alternatywne nie są tak skuteczne, jak on sam, podczas gdy w RPA lindan w ogóle nie jest stosowany, ze względu na tańszy zamiennik – 25% benzoesan benzylu.

### **2. Rolnictwo**

Zamiennikami lindanu stosowanymi w rolnictwie są:

- Dla ochrony zbóż – Permethrin (często wymieniany), *Acetamiprid* Clothianidin, Imidacloprid, Thiamethoxam, Tefluthrin,
- Dla ochrony żywego inwentarza – Amitraz, Carbaryl, Coumaphos, Cyfluthrin, Cypermethrin, Diazinon, Dichlorvos

Do nie-chemicznych metod stosowanych w rolnictwie zalicza się:

- płodozmian (z zastosowaniem lucerny, soi i koniczyny),
- wybieranie pod uprawę obszarów, na których był prowadzony monitoring pod względem występowania larw,
- pozostawienie pola przez kilka lat odłogiem, dla samoistnego wyginiecia larw,
- sianie odpornych upraw, takich jak kasza czy len,
- sianie w odpowiednim terminie (gdy larwy są głębiej w glebie i sadzonki mają większe szanse na przetrwanie).

### **3. Ochrona drewna**

Dla ochrony drewna, poza lindanem, stosuje się kwas cyklopropanokarboksylowy, *Clothianidin* *Flufenoxuron*, *Etofenprox*, *Cypermethrin*, *Dazomet* czy *Thiamethoxa*.

## Koszty

Na przykładzie Republiki Czeskiej – brak konkretnych danych o wielkości zanieczyszczenia heksachlorocykloheksanem, stąd jedynie szacuje się, że na rekultywację terenów zanieczyszczonych rząd czeski będzie musiał przeznaczyć dziesiątki milionów euro.

Gospodarka odpadami i pozostałymi zapasami oraz rekultywacja terenów zanieczyszczonych mogą być kosztowne, stąd pomoc finansowa i/ lub techniczna dla krajów rozwijających się może być potrzebna. Mimo to koszty właściwej gospodarki tymi odpadami są niższe niż rekultywacja terenów nimi zanieczyszczonych. Dodatkową zachętą byłyby wdrożone bodźce finansowe.

Znaczne koszty mogą wynikać z potrzeby stosowania środków kontroli w przypadku gospodarki odpadami i zasobami HCH oraz rekultywacji terenów zanieczyszczonych (w przypadku np. Szwajcarii dotyczy to ok. 3000 miejsc). Istniejące zasoby oraz nieprawidłowe postępowanie z ubocznymi produktami procesu wytwarzania lindanu (przez niedostateczne rozpoznanie zagrożenia przez nie powodowanego) są źródłem dużych ilości odpadów uwalnianych do środowiska. Do zanieczyszczeń generujących spore koszty prowadzi również brak środków kontroli podczas procesu produkcyjnego oraz nielegalny transport i składowanie. Dla przykładu – rząd Holandii na oczyszczenie terenów wschodnich zanieczyszczonych HCH wydał ok. 27 mln euro.

IHPA szacuje, że istnieje 1,6 – 4,8 milionów ton pozostałości HCH, które trzeba zutylizować. Wielkość ta różni się od aktualnych szacunków podawanych w innych źródłach, wynoszących 55 tys. Mg dla Afryki i 500 tys. Mg dla Europy Wschodniej.

### **III. Chlordekon**

Chlordekon był produkowany (w odpowiedniej temperaturze i przy odpowiednim ciśnieniu) z heksachlorocyklopentadienu i trójtlenku siarki przy użyciu katalizatora pięciochlorku antymonu. Produkt reakcji był hydrolizowany przy użyciu roztworu zasady i zneutralizowany kwasem. Chlordekon był ekstrahowany przez odwirowanie lub filtrację, a następnie suszenie.

Pestycyd ten (stosowany również jako akarycyd i środek grzybobójczy) posiada bliską budowę chemiczną do mireksu, także pestycydu, objętego już postanowieniami Konwencji Sztokholmskiej (w załączniku A).

Nazwa chemiczna CAS: 1,1a,3,3a,4,5,5,5a,5b,6-decachloro-octahydro-1,3,4-metheno-2H-cyclobuta-[cd]-pentalen-2-one

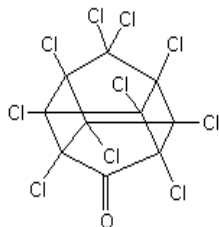
Synonimy: Decachloropentacyklo-[5,2,1,0<sup>2,6</sup>,0<sup>3,9</sup>,O<sup>5,8</sup>]-decan-4-on,  
Decachlorooktahydro-1,3,4-meteno-2H,5H-cyclobuta-[cd]-pentalen-2-on,  
Dekachloroaketon

Nazwy handlowe: GC- 1189  
Kepone®  
Merex  
ENT 16391  
Curlone

Numer CAS: 143-50-0

Wzór chemiczny: C<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>O

Struktura





Mimo braku silnych dowodów na przenoszenie chlordekonu na dalekie odległości stwierdzono dowody na jego transport pewnymi ścieżkami. W związku z tym Komitet POPRC stwierdził na drugim spotkaniu w 2006 roku, że substancja ta spełnia kryteria kwalifikacyjne z załącznika D.

### Produkcja i zastosowanie

Chlordekon został opatentowany w 1952 roku i wprowadzony komercyjnie w USA w 1958 roku pod nazwami Kepone® i GC-1189 (jego produkcji zaprzestano w 1976 r.). Rozcieńczony chlordekon (80% zawartości składnika aktywnego) eksportowano do Europy, szczególnie Niemiec, w latach 1951 – 1975. Pozostałymi odbiorcami była Azja, Ameryka Łacińska i Afryka.

Na rynku francuskim obrót chlordekonem (nazwa handlowa „Curlone”) prowadzono w latach 1981 – 1993. Autoryzacja Curlone została cofnięta w 1990 r., ale użycie kontynuowano do 1993 roku.

### Alternatywy

Substancje alternatywne dla chlordekonu zgłosiły Kanada i USA, żadna z nich nie jest jednak rekomendowana przez Komitet POPRC jako bezpieczna. W USA chlordekon zastępowany jest np. etopropem, oksamylem, cyflutrinem, bifenitrimem, kwasem borowym czy diazinonem, we Francji aldikarbem, fosforanem izofenu czy fosforanem fenamu (Isophenphos Phenamiphos)

Użycie chlordekonu można również zastąpić nie chemicznymi, rolno-ekologicznymi metodami zapobiegania i ograniczania atakowania plonów przez szkodniki – poprzez stosowanie odpowiedniego nawożenia, stosowanie Dobrej Praktyki Rolniczej<sup>6</sup> (np. płodozmianu), w tym Dobrej Praktyki Higienicznej<sup>7</sup> (np. stosowanie pułapek feromonowych). Metody te stosowane są z sukcesami w wielu krajach.

### Koszty

Nie zarejestrowano potrzeby szczególnych wyłączeń dla tego pestycydu. Podejrzewa się, że niektóre kraje mają zapasy przeterminowanego chlordekonu, które wymagają utylizacji, ale żadne informacje na ten temat nie zostały dostarczone do Sekretariatu Konwencji.

Według Kanadyjskiego Urzędu do spraw Rejestracji Pestycydów<sup>8</sup> alternatywy dla chlordekonu są skuteczne. Koszty ich użycia w stosunku do użycia chlordekonu nie są znane. Należy wziąć pod uwagę, że ewentualny wyższy koszt użycia alternatyw może się zwrócić w cyklu życia produktu, np. przez polepszenie pewnych cech lub zwiększenie jego trwałości. Dodatkowo rozpoczęcie masowej produkcji substancji alternatywnych obniżyłoby ich ceny.

Dodatkowe koszty mogą wynikać z utylizacji pozostałych zasobów i z rozpoznanych źródeł niezamierzonej produkcji. Podejrzewa się jednak, że nie będą one znaczące.

---

<sup>6</sup> Dobra Praktyka Rolnicza – *Good Agricultural Practice* (GAP)

<sup>7</sup> Dobra Praktyka Higieniczna – *Good Hygiene Practice* (GHP)

<sup>8</sup> Kanadyjski Urząd ds. Rejestracji Pestycydów – *Pest Management Regulatory Agency* (PMRA)

#### IV. Eter pentabromodifenyłowy (C-penta BDE)

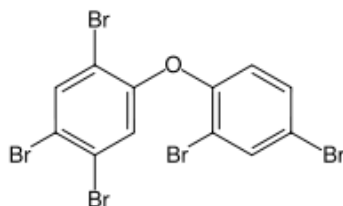
Akronim PBDE (często skracany do BDE) jest używany jako ogólne określenie polibromowanych difenyli, obejmujących grupę kongenerów bromowanych eterów difenyli.

Komersyjny C-penta BDE jest mieszaniną bromodifenyłowych kongenerów eteru, bromowanych substancji obniżających palność (*Brominated Flame Retardants* – BFRs), w której głównymi składnikami (o największej koncentracji wagowej) są eter 2,2',4,4'-tetrabromodifenyłowy (BDE-47, numer CAS 40088-47-9) i eter 2,2',4,4',5-pentabromodifenyłowy (BDE-99, numer CAS 32534-81-9).

Numer CAS: 32534-81-9

Wzór chemiczny:  $C_{12}H_5Br_5O$

Struktura:



Komitet POPRC uznał eter pentabromodifenyłowy za TZO w 2005 roku i przystąpił do sporządzania profilu ryzyka.

#### Produkcja i zastosowanie

C-penta BDE był produkowany w Izraelu, Japonii, USA i Unii Europejskiej. Według danych BSEF<sup>9</sup> od 1970 sprzedano 100 tys. Mg C-penta BDE. Jednocześnie zapotrzebowanie maleje, przy nierównomiernym ogólnym zapotrzebowaniu na substancje z grupy PBDE.

**Tabela 3.** Zapotrzebowanie na substancje z grupy PBDE i eter pentabromodifenyłowy.

Rok	C-penta BDE		PBDE	
	Suma	W tym Europa	Suma	W tym Europa
1999	8500	210	204,325	-
2001	7500	150	203,740	-
2002	-	-	237,727	-
2003	-	-	223,482	-

W krajach Unii, gdzie C-penta BDE był wykorzystywany w produkcji poliuretanów, rozpoczęto wycofywanie w 1997 roku, zakaz wprowadzono dopiero w 2004 (stosowania w sprzęcie elektrycznym i elektronicznym zaprzestano w 2006 roku). Od 2001 w kilku innych krajach dobrowolnie podjęto kroki w celu wycofania tej substancji z rynku. W Chinach zakaz produkcji wprowadzono w 2007 roku. W USA dobrowolnie zaprzestano produkcji w 2005 roku, ale substancja wciąż jest w użyciu i prawdopodobnie będzie do momentu wyczerpania

<sup>9</sup> BSEF – *Bromine Science and Environmental Forum*

zapasów. Zużyty sprzęt elektryczny kraje rozwinięte eksportowały do rozwijających się krajów azjatyckich, takich jak Chiny, Indie czy Pakistan, gdzie przeprowadzano ich recykling w celu odzyskania wartościowych metali, który to proces mógł (i może) prowadzić do uwolnień penta BDE do środowiska.

Główne zastosowania eteru pentabromodifenylowego jako antypirenu:

- urządzenia elektryczne i elektroniczne (EE) – komputery, sprzęt biurowy, urządzenia domowe i inny sprzęt zawierający plastikowe osłonki przewodów, elementy osłonowe wykonane ze sztywnej pianki poliuretanowej,
- transport – samochody, pociągi, samoloty, statki – tekstylne i plastikowe wykończenie wnętrza, komponenty elektryczne,
- materiały budowlane – piankowe wypełniacze, płyty izolacyjne, izolacje piankowe, panele ściennie i podłogowe.
- meble – meble tapicerowane, pokrycia mebli, materace, elastyczne elementy wykonane z pianek,
- tekstylia – zasłony, dywany, namioty, plandeki, ubrania robocze, odzież ochronna,
- opakowania – materiały opakowaniowe z pianki poliuretanowej.

Od 1999 Około 95-98% C-PentaBDE było wykorzystywane w produkcji pianek poliuretanowych (pianka PUR zawiera 10-18% tej substancji). Pianki stosowane są głównie w przemyśle meblowym i tapicerskim (wyposażenie domów), w przemysłach motoryzacyjnym i lotniczym. W UE 60% C-penta BDE wykorzystywane było w przemyśle tekstylnym.

Według analityków rynku firmy konsultingowej popyt na antypireny będzie rósł o 4,4% na rok, osiągając w 2009 roku 2,1 miliona ton. Wzrost będzie się wiązał głównie ze wzrostem zapotrzebowania w krajach rozwijających się – krajach azjatyckich, Ameryce Łacińskiej i Europie Wschodniej. Największy wzrost zapotrzebowania będzie obserwowany w przemyśle elektrycznym i elektronicznym oraz na rynku budowlanym. Część materiałów będzie zastępowana tańszym i lżejszym plastikiem, w stosunku do którego, przy wielu jego zastosowaniach, wymagane jest ograniczenie właściwości palnych, aby mogły być spełnione wymagania norm bezpieczeństwa pożarowego.

### Alternatywy

Bromowane substancje o właściwościach zapobiegających lub tłumiących zapłon materiału uważane są za najbardziej skuteczne, ale ze względu na właściwości toksyczne i bioakumulację intensywnie szuka się również skutecznych zamienników. Dziesiątki azjatyckich, europejskich (np. IKEA) i amerykańskich firm ogłosiło w 2005 roku, że wyprodukowały lub pracują nad wyprodukowaniem sprzętu elektrycznego i elektronicznego nie zawierającego C-penta BDE. Podejrzewa się, że część stosowanych dla C-PentaBDE zamienników również wpływa niekorzystnie na środowisko. Niektórzy twierdzą, że jedynymi istotnymi substytutami dla C-penta BDE są tetrabromobenzoesany (TBBE) i chlorowane alkilowe estry kwasu fosforowego, w szczególności fosforan tris-2-chloroizopropylowy (TCCP).

## 1. PUR

EPA zidentyfikowała 14 substancji będących alternatywą dla C-penta BDE w elastycznych piankach PUR o niskiej gęstości, które są kompatybilne z urządzeniami wykorzystywanymi w produkcji pianek i tym samym opłacalne. Część z nich jest także stosowana w produkcji innych rodzajów pianek. Z tych 14 substancji melamina, fosforan tris(1,3-dichloro-2-propylowy) (TDCPP lub TCCP) i polifosforan amonowy (APP) uważane są za bardziej dostępne i bardziej ekologiczne. Antypireny na bazie melaminy są stosowane w Europie w produkcji pianek PUR o wysokiej gęstości, TDCPP jest stosowany zarówno w piankach PUR o wysokiej jak i niskiej gęstości. APP stosowany jest w elastycznych i sztywnych piankach poliuretanowych, jak i w produkcji laminowanych blach, odlewach żywicznych, uszchelek czy klejów. Nie jest jednak rozpatrywany do produkcji na większą skalę.

Do nie-chemicznych zamienników zalicza się technologie barierowe (stosowane najczęściej w produkcji materacy, rzadziej w produkcji mebli tapicerowanych), pianki impregnowane grafitem (ograniczone użycie komercyjne), obróbkę powierzchniową.

## 2. Sprzęt elektryczny i elektroniczny

Pod koniec 2005 roku wiele dużych zakładów wycofało z procesów produkcyjnych substancje PBDE. Obecnie produkuje się podzespoły elektroniczne nie zawierające bromu, antypireny do obwodów drukowanych na bazie fosforu, ogniotrwałe tworzywa sztuczne, materiały bezhalogenowe i przewody niskiego napięcia. Pewne źródła podają, że alternatywy w postaci boranu cynku, wodorotlenku magnezu i elastycznego grafitu powinny być bezpieczne.

Przewidywany jest wzrost kosztów ze względu na konieczność dostosowania się do przepisów unijnych dotyczących użytkowania substancji niebezpiecznych w urządzeniach EE.

## 3. Tekstylia

Do alternatyw dla C-penta BDE w przemyśle tekstylnym zalicza się wodorotlenek glinu, trójtlenek antymonu, boraks, octan cyrkonu czy melaminę (część z nich, np. trójtlenek antymonu i boraks, nie jest bezpieczna dla środowiska). Dostępne są także ogniotrwałe materiały, takie jak wełna czy poliester. Część zakładów obawia się, że wycofanie C-penta BDE sprawi, że otrzymywane tekstylia będą charakteryzowały się gorszą jakością i trwałością.

### Koszty

Na podstawie zebranych przez Sekretariat danych można stwierdzić, że C-penta BDE został wycofany lub jest w trakcie wycofywania z produkcji. Koszt zastąpienia tej substancji będzie różny dla poszczególnych zakładów. Generalnie koszty zakupu zamienników będą podobne lub nieco niższe, chociaż w niektórych przypadkach wzrosną ze względu na konieczność użycia większego wsadu zamiennika. Ponieważ większość zakładów w krajach rozwiniętych i rozwijających się zaprzestała produkcji C-penta BDE takie przypadki powinny zdarzyć się rzadko.

Kraje będą musiały ponieść koszty wprowadzenia systemów pomiarów emisji C-penta BDE z odpadów (prawdopodobnie będą one znacznie wyższe w krajach rozwijających się, gdzie systemy pomiarowe są mniej zaawansowane). Poza technologiami służącymi ograniczaniu emisji oraz przepisami dotyczącymi ich użytkowania, należałoby rozważyć modernizację zakładów utylizacji odpadów. Koszty wprowadzenia takich rozwiązań nie są znane. Przyszłe koszty przekwalifikowania zakładów produkujących C-penta BDE na inne antypierny także nie są znane, głównie ze względu na fakt, że większość zakładów już się przekwalifikowała.

## V. Eter oktabromodifenyłowy (C-okta BDE)

Komercyjny C-okta BDE to mieszanina izomerów:

- eteru pentabromodifenyłowego  $\leq 0.5\%$
- eteru heksabromodifenyłowego  $\leq 12\%$
- eteru heptabromodifenyłowego  $\leq 45\%$
- OktaBDE  $\leq 33\%$
- eteru nanobromodifenyłowego  $\leq 10\%$
- eteru dekabromodifenyłowego  $\leq 0.7\%$

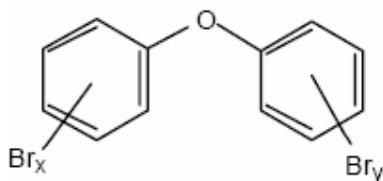
Nazwa IUPAC: eter difenyłowy  
pochodna oktabromowa (eter oktabromodifenyłowy)

Synonimy: tlenek oktabromodifenyłowy  
tlenek oktabromodifenyłowy  
oktabromowa pochodna  
pochodna oktabromowa fenoksybenzenu

Numer CAS: 32536-52-0

Wzór chemiczny:  $C_{12}H_2Br_8O$

Struktura:



### Produkcja i zastosowanie

C-okta BDE był produkowany w Norwegii, Kanadzie, Francji, USA, Japonii, Wielkiej Brytanii i Izraelu, od 2004 zaprzestano produkcji na terenie UE, USA i nie ma informacji o tym, by był produkowany w krajach rozwiniętych. Uważa się, że niewiele (jeśli w ogóle) zakładów produkuje ten antypiren od momentu zakończenia produkcji przez głównego dostawcę z Ameryki Północnej.

W początku 2000 roku światowa produkcja wynosiła poniżej 4000 Mg rocznie, do momentu jej zakończenia spadła do mniej niż 500 Mg.

Z informacji otrzymanych od branży przemysłowej wynika, że eter oktabromodifenylowy jest zawsze używany w połączeniu z trójtlenkiem antymonu. W Europie i na świecie jest stosowany głównie (kolejno 95% i 70%) w termoplastycznym plastiku ABS (wsad 12-18%), poza tym w piankach HIPS, politereftalanie butylenu (PBT) i polimerach poliamidowych.

Kilka krajów zgłosiło, że mogą mieć kłopoty z uregulowaniem prawnym kwestii komercyjnego C-okta BDE.

### Alternatywy

#### **1. ABS**

Część substancji alternatywnych ma właściwości toksyczne, właściwości niektórych są słabo zbadane.

Potencjalnymi alternatywami dla C-okta BDE są tetrabromobisfenol-A (TBBPA), 1,2-bis(pentabromofenoksy)etan, 1,2-bis(tribromofenoksy)etan, fosforan trifenylobizmutu, fosforanu trifenyloвого, fosforan difenyłu i bromowany polistyren. Bisfosforan i jego pochodne stosowane są w niektórych drukarkach i obudowach komputerowych.

#### **2. Tekstylna syntetyczna**

Antypireny są zazwyczaj stosowane w produkcji termoutwardzalnych materiałów, np. żywic poliestrowych, żywic epoksydowych, poliuretanowych. Zamienniki chemiczne dla C-okta BDE obejmują reaktywne składniki fosforu i heksabromocyklododekan HBCD (zgłoszony do rozpatrzenia przez Komitet POPRC pod względem właściwości TZO). Część z zamienników wykazuje niektóre właściwości z załącznika D do Konwencji.

#### **3. Termoplastyczne elastomery**

W termoplastycznych elastomerach jako alternatywy stosuje się bis(tribromofenoksy)etan i eter tribromofenylo-allilowy, jednak ich właściwości nie są dobrze zbadane.

#### **4. Poliolefiny**

W poliolefinach zamiennie stosuje się dibromostyren - polipropylen, dibromostyren i TBBPA. Ich właściwości nie są dobrze poznane, np. dibromostyren „podejrzewa się” o właściwości toksyczne i bioakumulację w organizmach żywych.

### Koszty

Jeśli chodzi o koszty użycia alternatyw (na przykładzie Kanady czy USA) przewidywane koszty wycofania z produkcji C-okta BDE są zerowe, ze względu na zastąpienie tej substancji innymi zawczasu.

Do największych emisji tej substancji dochodzi w trakcie jej składowania. Wyzwaniem w krajach rozwijających się może być pokrycie kosztów prawidłowej gospodarki odpadami zawierającymi C-okta BDE (w tym składowania, recyklingu i demontażu urządzeń) oraz kosztów pomiarów emisji tej substancji w trakcie procesu utylizacji urządzeń ją zawierających.

## VI. Pentachlorobenzen (PeCB)

Pentachlorobenzen (PeCB) należy do grupy chlorobenzenów, gdzie w pierścieniu benzenowym atomy wodoru zastąpione są jednym lub więcej atomem chloru. Chlorobenzeny są neutralne chemicznie, termostabilne (im większa ilość atomów chloru w cząsteczce tym większa stabilność termiczna).

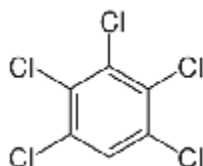
Nazwa IUPAC: pentachlorobenzen

Synonimy: 1,2,3,4,5-pentachlorobenzen;  
pentachlorobenzen;  
PeCB;  
QCB;  
5- chlorobenzen

Numer CAS: 608-93-5

Wzór chemiczny:  $C_6HCl_5$

Struktura:



Na spotkaniu w listopadzie 2006 roku Komitet POPRC stwierdził, że PeCB spełnia kryteria kwalifikacyjne z załącznika D.

### Produkcja i zastosowanie

Z danych z 2002 wynika, że PeCB nie był produkowany w Europie ani w Ameryce Północnej. Żadne informacje dotyczące handlu i zapasów tej substancji nie zostały zgłoszone.

Pentachlorobenzen był składnikiem mieszaniny chlorobenzenów, stosowanej do redukcji lepkości polichlorowanych bifenyli, wykorzystywanych jako nośnik ciepła. PeCB i tetrachlorobenzen (TeCB) mogły się znajdować w nośnikach barwników. PeCB występuje także jako zanieczyszczenie w niektórych herbicydach, pestycydach i fungicydach (np. endosulfanie, atrazynie czy kłopyralidzie). Użycie PeCB jako półproduktu w produkcji pentachloronitrobenzenu (kwintocenu) skończyło się prawdopodobnie przed 2002 rokiem. Substancja ta była sprowadzana jako odczynnik laboratoryjny, mogła być także stosowana jako fungicyd i antypiren.

Obecnie PeCB jest emitowany do środowiska jako produkt uboczny procesów niepełnego spalania. Ze względu na nieliczne źródła informacji trudno jest oszacować emisję na świecie. W bazie US-TRI<sup>10</sup> podaje się, że wielkość rocznej emisji może wynosić 85 tys. kg.

<sup>10</sup> US-TRI – *Toxics Release Inventory* U.S. EPA – odpowiednik europejskiego Rejestru Uwalniania i Transferu Zanieczyszczeń – *Pollutant Release and Transfer Register* (PRTR)

## Alternatywy

Ponieważ obecnie nie ma zapotrzebowania na komercyjny PeCB nie było potrzeby identyfikacji czy wytworzenia zamienników dla tej substancji. Na rynku są dostępne biocydy i pestycydy niezanieczyszczone tą substancją. Jeśli chodzi o produkcję kwintocenu – dostępny jest alternatywny proces produkcji przez chlorowanie nitrobenzenu.

## Koszty

Koszty, które na razie trudno oszacować, mogą wynikać z eliminacji emisji ze źródeł niezamierzonych (produkt uboczny procesów spalania biomasy, odpadów komunalnych i węgla) i potencjalnego składowania pozostałych zapasów kwintocenu. Formowanie się PeCB jako produktu ubocznego w procesach spalania jest związane z formowaniem się HCB i PCDD/F, stąd większość działań podejmowanych w celu ograniczenia emisji dioksyn przyczyni się do znacznej redukcji uwalnianego pentachlorobenzenu. Redukcji można dokonać także przez zastosowanie wytycznych artykułu 5 Konwencji Sztokholmskiej.

## **VII. Kwas pefluorooktano-sulfonowy (PFOS)**

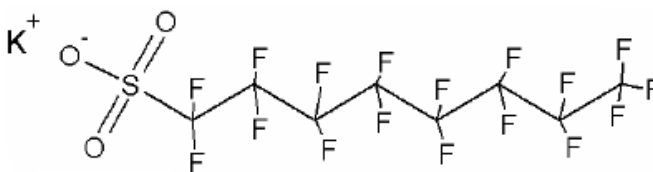
PFOS jest całkowicie fluorowanym anionem, który jest zwyczajowo wykorzystywany w postaci soli lub włączany do większych polimerów. On oraz bliskie mu związki chemiczne (zawierające zanieczyszczenia PFOS lub z których PFOS może powstać) należą do dużej grupy perfluoroalkilowanych sulfonianów. W Unii Europejskiej do PFOS zalicza się wszystkie substancje o wzorze chemicznym  $C_8F_{17}SO_2Y$ , gdzie Y = grupa OH, metal lub sól, halogenek, amid czy inne pochodne, w tym polimery.

Nazwa chemiczna: sulfonian perfluorooktanu (PFOS)

Numer CAS: PFOS, jako anion, nie ma numeru CAS. Macierzystemu kwasowi perfluorooktano-sulfonowemu nadano numer 1763-23-1

Wzór chemiczny:  $C_8F_{17}SO_3^-$

Struktura:



Komitet POPRC na spotkaniu w listopadzie 2005 roku potwierdził podejrzenia, że PFOS spełnia kryteria kwalifikacyjne z załącznika D.

## Produkcja i zastosowanie

PFOS i substancje o podobnej do PFOS budowie chemicznej powstają w procesie elektrochemicznej fluoryzacji (ECF):





Produkt reakcji – fluorek sulfonylu perfluorooktanu PFOSF – jest głównym półproduktem w syntezie PFOS i substancji o podobnej do PFOS budowie. W reakcji ECF powstaje go ok. 35-40%. PFOS jest otrzymywany w wyniku hydrolizy chemicznej lub enzymatycznej PFOSF.

Komersyjny PFOS to mieszanina ok. 70% liniowych i 30% rozgałęzionych zanieczyszczeń pochodnych PFOSF. W latach 19850-2002, do momentu zaprzestania produkcji, wielkość produkcji wyniosła 13,670 Mg.

PFOS był produkowany w Belgii (zakończono w 2003 roku), był lub jest produkowany w Europie, Azji i Ameryce Łacińskiej, lecz zebrane dane nie są dokładne.

Perfluorowane substancje o długich łańcuchach węglowych, w tym PFOS, są zarówno tłuszczu-odpychające jak i wodo-odpychające<sup>11</sup>, dlatego są szeroko stosowane jako środki powierzchniowo czynne. Wysoka trwałość tych substancji sprawia, że wytrzymują wysokie temperatury oraz działanie silnych kwasów i zasad.

Do zastosowań PFOS zalicza się wykorzystanie w:

- Piankach gaśniczych
- Dywanach
- Przemysłe tekstylnym (odzieżowym i skórzanym) i tapicerskim
- Przemysłe papierniczym i opakowaniowym
- Powłokach i dodatkach do powłok (do kilku procent)
- Przemysłowych i domowych środkach czystości
- Pestycydach i insektycydach
- Przemysłe fotograficznym
- Fotolitografii i półprzewodnikach
- Płynach hydraulicznych
- Platerowaniu

Odkąd belgijska firma 3M zaprzestała w 2003 produkcji PFOS użycie tej substancji w przemyśle papierniczym, opakowaniowym, tekstylnym i tapicerskim uległo znacznemu zmniejszeniu.

### Alternatywy, koszty

Bazując na danych zebranych przez Sekretariat Konwencji:

1. Może być brak alternatyw dla zastosowania PFOS w przemyśle fotograficznym, półprzewodnikach, płynach hydraulicznych, insektycydzie mrówkobójczym,
2. Prawdopodobnie są alternatywy do zastosowania przy platerowaniu, w przemyśle elektrycznym i elektronicznym, piankach gaśniczych, ale należy je wdrożyć,
3. Na rynkach w krajach rozwiniętych dostępne są alternatywy dla zastosowań w piankach gaśniczych, przemyśle odzieżowym i skórzanym, przemyśle tapicerskim, papierniczym i opakowaniowym, w dywanach, w powłokach i dodatkach do powłok, w przemysłowych i domowych środkach czystości, w pestycydach i insektycydach.

---

<sup>11</sup> repelenty tłuszczów i wody

## **1. Przemysł fotograficzny, półprzewodniki, płyny hydrauliczne, urządzenia medyczne**

PFOS ma zasadnicze znaczenie przy produkcji:

- powłok o wysokiej złożoności, co zapobiega tworzeniu dużych ilości odpadów w przypadku otrzymywania powłok o nieprawidłowej grubości,
- elektrostatycznych środków kontroli mieszanin stosowanych w powłokach nakładanych na filmy, papier i płyty drukarskie. Jego antystatyczne właściwości są także istotne w zapewnieniu bezpieczeństwa pracowników i użytkowników sieci elektrycznej podczas montażu i wyłączeń elektrostatycznych oraz zabezpieczeniu przed pożarem czy wybuchem urządzeń,
- środków kontroli przyczepności mieszanek stosowanych w powłokach,
- mieszanin przeciwpylowych i kontrolujących tarcie, które stosuje się w powłokach nakładanych na filmy, papier i płyty drukarskie,
- powłok antyodblaskowych i światłoodpornych,
- płynów hydraulicznych stosowanych w urządzeniach stosowanych w samolotach,
- stosowanie zawierających PFOS matryc (PAGs) ma zasadnicze znaczenie dla przemysłu półprzewodników w procesach fotolitograficznych,
- W urządzeniach medycznych PFOS jest stosowany jako skuteczny dyspergator, poza tym odgrywa istotną rolę w produkcji filtrów kolorowych CCD w endoskopach, umożliwiając osiągnięcie właściwości wymaganych dla sprzętu medycznego (np. w produkcji cewników stosowanych w angiografii). Poszukiwania alternatyw dla zastosowań PFOS w medycynie trwają od 2000 roku.

Według przemysłu nie ma równie efektywnych alternatyw, które pozwalałyby na spełnienie wymagań stawianych produktom, którymi można by zastąpić PFOS w wymienionych zastosowaniach.

Uwolnienia PFOS w procesach fotolitograficznych są stosunkowo niewielkie na tle ogólnej emisji, np. w 2002 emisja z sektora fotolitografii wynosiła poniżej 1% całkowitej emisji PFOS na terenie Europy. Ekspozycja pracowników w tym sektorze jest bardzo niska ze względu na duże zautomatyzowanie procesu. Dodatkowo nieodłącznym elementem procedury kontroli jakości jest izolacja chemiczna.

Dotychczasowo oszacowany koszt zastąpienia materiałów z PFOS w przemyśle fotograficznym innymi oszacowano na 20-40 milionów euro przy 83% redukcji substancji pokrewnych PFOS. Wycofanie pozostałych 17% będzie zdecydowanie bardziej kosztowne, ze względu na duże trudności z zastąpieniem PFOF w tych zastosowaniach.

Wynalezienie i wprowadzenie nowej metody uzyskiwania światłoodporności będzie bardzo kosztowne (szacuje się koszt w wysokości 700 milionów dolarów amerykańskich), ze względu na koszty przekwalifikowania zakładów oraz mniejsze przychody w związku z wprowadzeniem na rynek nowego, nieznanego produktu. Ponieważ różne zakłady stosują różne metody dodatkowo istnieje prawdopodobieństwo wystąpienia trudności z wypracowaniem uniwersalnej metody.

## **2. Przemysł elektryczny i elektroniczny, platerowanie, pianki gaśnicze, preparat mrówkobójczy**

PFOS (w platerowaniu) stosowany jest głównie w chromowaniu twardym i dekoracyjnym, ale także np. w powlekanii niklem, kadmem, ołowiem czy cynkiem alkalicznym. Zgodnie

z informacjami płynącymi z przemysłu zastąpienie w powlekanii dekoracyjnym chromu sześciowartościowego mniej niebezpiecznym chromem trzywartościowym wyeliminuje potrzebę użycia substancji pokrewnych PFOS. Potencjalnie przyniesie to zarówno korzyści finansowe (np. poprzez obniżenie kosztów przetwarzania odpadów i monitoringu powietrza), jak i korzyści zdrowotne i środowiskowe w platernictwie. Zastąpienie Cr (VI) Cr (III), według otrzymanych informacji, nie jest jednak możliwe na szeroką skalę w chromowaniu twardym (ze względu na produkt niespełniający wymogów).

Sulfonian perfluorobutanowy (C4 PFAS) jest stosowany jako filtr mgły, (obecnie nieznaną są zamienniki). RPA zakłada, że koszt poprawy wentylacji poprzez zastosowanie ekstrakcji (filtrów ekstrakcyjnych), który to proces jest rekomendowany jako zamiennik dla stosowania substancji pokrewnych PFOS w filtrach mgły, wyniesie 3400 euro rocznie w każdej jednostce produkcyjnej, podczas gdy okres inwestycji wynosi 15 lat. Zakładając kilkaset jednostek w UE całkowity koszt wyniesie 1-2 miliony euro. Również wprowadzenie odpowiednich regulacji prawnych będzie niosło za sobą koszty. Ich wysokość będzie zależała od wielkości zakładu produkcyjnego.

Więcej niż 50 zakładów w Chinach produkuje piankę gaśniczą AFFF, zużywając więcej niż 100 Mg PFOS rocznie. Pianka AFFF była wprowadzona jako alternatywa dla halonu, który prowadzi do ubożenia warstwy ozonowej.

Alternatywy dla fluorosurfaktantów opartych na PFOS stosowanych w piankach gaśniczych są już dostępne lub w trakcie badań, są to, fluorosurfaktanty oparte na silikonie, węglowodorce, pianki gaśnicze bez dodatku fluoru czy fluorosurfaktanty nie oparte na PFOS. Właściwości i efektywność i zamienników musi być zbadana. Na podstawie danych zebranych o piankach bez dodatku fluoru nie stwierdzono ich trwałości ani bioakumulacji w organizmach żywych.

Pianki gaśnicze bez dodatku fluoru są ok. 5-10% droższe niż pianki z dodatkiem fluorosurfaktantów, głównie tych opartych na PFOS. Cenę obniżyłaby masowa produkcja i tym samym koszt ich użycia tych substancji byłby porównywalny. Głównym problemem byłoby wówczas zapasy i odpady zawierające PFOS.

Szacuje się, że koszt zastąpienia i destrukcji pianek z PFOS wyniesie ok. 6 tys. euro/ Mg.

PFOS jest stosowany jako dodatek do smarów, poza tym jest szeroko stosowany w produkcji części elektrycznych i elektronicznych, głównie jako dodatek w środkach uszczelniających i klejach. Dla PFOS w tych zastosowaniach są już alternatywy lub pracuje się nad nimi. Natomiast trudno będzie o zamienniki dla zastosowania w kolorowych drukarkach i kopiarkach. Właściwości pasa determinują konstrukcję kopiarki czy wielofunkcyjnej drukarki. Wkład PFOS wynosi do 100 ppm.

Fluorek sulfonylu perfluorooktanu PFOSF jest stosowany w produkcji sulfluramid, aktywnego składnika w środku mrówkobójczym, który rozkłada się do PFOS. Szacuje się, że w Brazylii rocznie produkuje się go ok. 30 Mg. W środku mrówkobójczym stosuje się go w stężeniu 0,3%, roczna produkcja środka wynosi 10tys. Mg. Produkcja sulfluramid jest niemożliwa bez użycia PFOS.

Obecnie w przynętach na mrówki stosuje się sulfluramid, fipronil i chloropiryfos. Fipronil i chloropiryfos wykazują wyższą toksyczność ostrą w stosunku do ssaków, organizmów

wodnych, ryb i pszczół niż sulfluramid, jednak narażenie społeczności lokalnej i środowiska na sulfluramid nie jest dobrze poznane.

Badano kilka mechanicznych, chemicznych i biologicznych metod zwalczania mrówek niszczących liście (np. trzciny cukrowej, soi czy kukurydzy). Metodą szeroko stosowaną jest przynęta w postaci granulatu, oferująca w porównaniu z innymi kilka istotnych zalet – niski koszt, wysoka wydajność przy jednoczesnej redukcji zagrożenia dla zdrowia ludzkiego i środowiska podczas aplikacji, działanie na jeden konkretny gatunek, mała koncentracja składnika aktywnego, brak potrzeby użycia specjalistycznego sprzętu do aplikacji.

W 2006 roku na terenie Unii wprowadzono restrykcje odnośnie wprowadzania na rynek i stosowania kwasu perfluorooktano-sulfonowego PFOS, jego soli i fluorku sulfonylu perfluorooktanu PFOSF – dopuszczony jest handel i stosowanie w ilości 0,005% masy. Dodatkowo półprodukty i wyroby nie mogą zawierać więcej niż 0,1% tych substancji w swojej masie.

## II. ZMIANY W ZAŁĄCZNIKACH A I B DO KONWENCJI

### Załącznik A ELIMINACJA Część I

<b>Substancja chemiczna</b>	<b>Działalność</b>	<b>Szczególne wyłączenie</b>
Alfa heksachlorocykloheksan CAS nr 319-84-6	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Brak
Beta heksachlorocykloheksan CAS nr 319-85-7	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Brak
Chlordekon CAS nr 143-50-0	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Brak
Heksabromobifenyl CAS nr 36355-01-8	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Brak
Eter heksabromodifenyłowy Eter heptabromodifenyłowy	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Artykuły użytkowane zgodnie z postanowieniami część IV niniejszego Załącznika
Lindan CAS nr 58-89-9	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Farmaceutyk dla kontroli wszy głowowej i świerzbu w drugim etapie leczenia
Pentachlorobenzen CAS nr 608-93-5	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Brak
Eter tetrabromodifenyłowy (C-tetra BDE) i eter pentabromodifenyłowy (C-penta BDE)	Produkcja	Brak
	Stosowanie	Artykuły użytkowane zgodnie z postanowieniami część IV niniejszego Załącznika

Na 4 Konferencji Stron zdecydowano o włączeniu nowej części, części IV, do załącznika A do Konwencji.

W uwagach do załącznika A, w punkcie (iv) po słowach „z wyjątkiem użytkowania polichlorowanych bifenyli w artykułach będących w użytkowaniu, zgodnie z postanowieniami części II niniejszego załącznika” zostanie dodane „i wykorzystania eteru heksabromodifenyłowego i eteru heptabromodifenyłowego zgodnie z postanowieniami części IV niniejszego załącznika” oraz „i wykorzystania eteru tetrabromodifenyłowego i eteru pentabromodifenyłowego zgodnie z postanowieniami części IV niniejszego załącznika”.

#### Część IV

#### Eter heksabromodifenyłowy i eter heptabromodifenyłowy

1. Strona może zezwolić na recykling artykułów, które zawierają lub mogą zawierać eter heksabromodifenyłowy i eter heptabromodifenyłowy oraz na stosowanie i końcowe

unieszkodliwianie artykułów wytworzonych z uzyskanych w recyklingu materiałów pod warunkiem, że:

- (a) recykling i końcowe unieszkodliwianie prowadzone są w sposób przyjazny środowisku i nie prowadzą do użycia eteru heksabromodifenylowego i eteru heptabromodifenylowego do celu, do jakiego pierwotnie były wykorzystywane;
- (b) strona podejmie kroki w celu zapobiegnięcia eksportowi artykułów, w których zawartość eteru heksabromodifenylowego i eteru heptabromodifenylowego przekracza dopuszczalny poziom/ koncentrację w artykułach do eksportu, stosowania, importu lub produkcji na terytorium Strony, i
- (c) Strona powiadomiła Sekretariat o zamiarze skorzystania z tego wyłączenia.

2. Na szóstym posiedzeniu, a następnie na co drugim posiedzeniu zwyczajnym, Konferencja Stron oceni postępy, jakie Strony podjęły w celu ostatecznego wyeliminowania eteru heksabromodifenylowego i eteru heptabromodifenylowego z artykułów i dalszą potrzebę szczególnych wyłączeń. Szczególne wyłączenia wygasają najpóźniej w 2030 roku.

#### Eter tetrabromodifenyłowy i eter pentabromodifenyłowy

1. Strona może zezwolić na recykling artykułów, które zawierają lub mogą zawierać eter tetrabromodifenyłowy i eter pentabromodifenyłowy oraz na stosowanie i końcowe unieszkodliwianie artykułów wytworzonych z uzyskanych w recyklingu materiałów pod warunkiem, że:

- (a) recykling i końcowe unieszkodliwianie prowadzone są w sposób przyjazny środowisku i nie prowadzą do użycia eteru tetrabromodifenyłowego i eteru pentabromodifenyłowego do celu, do jakiego pierwotnie były wykorzystywane;
- (b) strona podejmie kroki w celu zapobiegnięcia eksportowi artykułów, w których zawartość eteru tetrabromodifenyłowego lub eteru pentabromodifenyłowego przekracza dopuszczalny poziom/ koncentrację w artykułach do eksportu, stosowania, importu lub produkcji na terytorium Strony, i
- (c) Strona powiadomiła Sekretariat o zamiarze skorzystania z tego wyłączenia.

2. Na szóstym posiedzeniu, a następnie na co drugim posiedzeniu zwyczajnym, Konferencja Stron oceni postępy, jakie Strony podjęły w celu ostatecznego wyeliminowania eteru tetrabromodifenyłowego i eteru pentabromodifenyłowego z artykułów i dalszą potrzebę szczególnych wyłączeń. Szczególne wyłączenia wygasają najpóźniej w 2030 roku.

Załącznik B  
OGRANICZENIE  
Część I

<b>Substancja chemiczna</b>	<b>Działalność</b>	<b>Szczególne wyłączenie</b>
Kwas perfluorooktano-sulfonowy (CAS nr 1763-23-1) i jego sole oraz fluorek sulfonylu perfluorooktanu (CAS nr 307-35-7)	Produkcja	<p><b>Dopuszczone zastosowanie:</b></p> <p>Zgodnie z częścią III niniejszego załącznika produkcja innych substancji chemicznych, które mogą być wykorzystywane wyłącznie do zastosowań wymienionych poniżej. Produkcja dla zastosowań wymienionych poniżej.</p> <p><b>Szczególne wyłączenie:</b></p> <p>Dopuszczony dla Stron wymienionych w Rejestrze.</p>
	Stosowanie	<p><b>Dopuszczone zastosowanie:</b></p> <p>Zgodnie z częścią III niniejszego załącznika do następujących zastosowań lub jako półprodukt w produkcji chemikaliów dopuszczonych do zastosowań w:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• przemyśle fotograficznym</li> <li>• powłokach światłoodpornych i antyodblaskowych dla półprzewodników</li> <li>• złożonych półprzewodnikach i filtrach ceramicznych</li> <li>• płynach hydraulicznych stosowanych w urządzeniach stosowanych w samolotach</li> <li>• platernictwie twardym w systemach o obiegach zamkniętych</li> <li>• niektórych urządzeniach medycznych (takich jak ETFE, urządzenia medyczne do diagnostyki in vitro i filtry kolorowe CCD w endoskopach)</li> <li>• piankach gaśniczych</li> <li>• przynętach na owady z gatunku <i>Atta spp.</i> i <i>Acromyrmex spp.</i></li> </ul> <p><b>Szczególne wyłączenie:</b></p> <p>Do następujących zastosowań lub jako półprodukt w produkcji chemikaliów dopuszczonych do zastosowań w:</p>

		<ul style="list-style-type: none"> <li>• powłokach stosowanych w półprzewodnikach i</li> <li>• platernictwie twardym</li> <li>• platernictwie dekoracyjnym</li> <li>• częściach elektrycznych i elektronicznych dla niektórych kolorowych drukarek i kopiarek</li> <li>• środkach owadobójczych do zwalczania mrówek i termitów</li> <li>• dywanach</li> <li>• przemyśle skórzanym i odzieżowym</li> <li>• przemyśle tekstylnym i tapicerskim</li> <li>• przemyśle papierniczym i opakowaniowym</li> <li>• powłokach i dodatkach do powłok</li> <li>• przemyśle gumowym i tworzyw sztucznych</li> </ul>
--	--	---

Na 4 Konferencji Stron zdecydowano o włączeniu nowej części, części III, do załącznika A do Konwencji, zatytułowanej „Kwas perfluorooktano-sulfonowy (PFOS) i jego sole oraz fluorek sulfonylu perfluorooktanu (PFOSF)”.

#### Część IV

##### Kwas perfluorooktano-sulfonowy i jego sole oraz fluorek sulfonylu perfluorooktanu

1. Produkcja i stosowanie kwasu perfluorooktano-sulfonowego (PFOS) i jego soli oraz fluorku sulfonylu perfluorooktanu (PFOSF) powinny być wyeliminowane przez wszystkie Strony, z wyłączeniami wymienionymi w części I tego załącznika obowiązującymi Strony, które poinformowały Sekretariat o zamiarze produkcji i/ lub stosowania w dopuszczonych dziedzinach. Ustanawia się, prowadzony przez Sekretariat, rejestr szczególnych wyłączeń, który powinien być ogólnie dostępny. Niewymieniona w rejestrze Strona, która stwierdzi, że potrzebuje stosować PFOS, jego sole lub PFOSF w dopuszczonych zastosowaniach wymienionych w części I, powinna niezwłocznie powiadomić Sekretariat, aby zostać włączoną do rejestru.
2. Strony, które produkują i/ lub stosują te substancje powinny wziąć pod uwagę, w stosownych przypadkach, wskazówki w istotnych częściach ogólnych wytycznych odnośnie najlepszych dostępnych technik i najlepszych praktyk ochrony środowiska, podane w części V załącznika C do Konwencji.
3. Każda Strona, która produkuje i/ lub stosuje te substancje, co 4 lata opracuje raport o postępie w zakresie eliminowania PFOS, jego soli i PFOSF i przekaze te informacje na Konferencji Stron, zgodnie z i w procesie sprawozdawczości na mocy artykułu 15 Konwencji.
4. W celu redukcji i ostatecznego wyeliminowania produkcji i/ lub stosowania tych substancji Konferencja Stron zachęca:



- (a) każdą Stronę stosującą te substancje do podjęcia działań dla ich wyeliminowania, gdy alternatywne substancje i metody staną się dostępne;
- (b) każdą Stronę stosującą i/ lub produkującą te substancje do opracowania i wdrożenia planu działań, jako części Planu Wdrożeniowego opisanego w artykule 7 Konwencji;
- (c) Strony, w ramach ich możliwości, do promowania i rozwoju bezpiecznych chemicznych alternatyw, nie-chemicznych produktów i procesów, metod i strategii dla Stron stosujących te substancje, mając na uwadze indywidualne uwarunkowania w każdym kraju. Wskaźniki opracowane podczas opracowywania alternatyw lub kombinacji alternatyw powinny uwzględniać ryzyko dla zdrowia ludzkiego i konsekwencje dla środowiska.

5. Konferencja Stron dokonuje oceny dalszej potrzeby stosowania tych substancji dla różnych dopuszczonych zastosowań i szczególnych wyłączeń, bazując na dostępnych informacjach naukowych, technicznych, środowiskowych i ekonomicznych, w tym:

- (a) informacjach zawartych w raportach opisanych w paragrafie 3;
- (b) informacjach o wielkości produkcji i stosowania tych substancji;
- (c) informacjach o dostępności, przydatności i możliwości wprowadzenia alternatyw dla tych substancji;
- (d) informacjach o postępie w umożliwianiu bezpiecznego wprowadzenia tych alternatyw.

6. Ocena, o której mowa w poprzednim paragrafie, powinna się odbyć nie później niż w 2015 roku i następnie powtarzać co 4 lata, w połączeniu z regularnym posiedzeniem Konferencji Stron.

7. Ze względu na różnorodne zastosowania w wielu branżach, mogą istnieć inne zastosowania dla tych substancji, których kraje nie są obecnie świadome. Strony, które dowiadują się o innych zastosowaniach, powinny jak najszybciej poinformować o nich Sekretariat.

8. Strona może w każdej chwili prosić o wycofanie z zapisu w rejestrze szczególnych wyłączeń na drodze pisemnego powiadomienia Sekretariatu. Wycofanie nastąpi w terminie określonym w powiadomieniu.

9. Zapisów w punkcie (ii) w części I załącznika B nie stosuje się do tych substancji.

### III. SUBSTANCJE ZGŁOSZONE DO OBJĘCIA POSTANOWIENIAMI KONWENCJI SZTOKHOLMSKIEJ

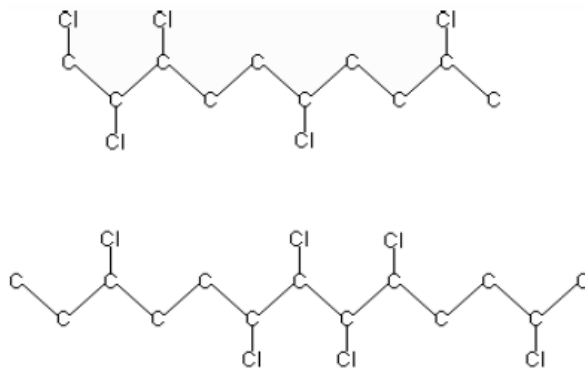
#### I. Krótkałańcuchowe parafiny chlorowane (*short-chained chlorinated paraffins – SCCP*)

Krótkołańcuchowe parafiny chlorowane (chloroalkany, C<sub>10-13</sub>) o stopniu chlorowania wyższym niż 48%(wagowo) zostały zgłoszone do objęcia postanowieniami Konwencji Sztokholmskiej przez Wspólnotę Europejską i jej członków będących stronami Konwencji w lipcu 2006 roku. W tym samym roku Komitet POPRC uznał, że wniosek jest uzasadniony – SCCP spełniają kryteria z załącznika D.

Nazwa: krótkałańcuchowe parafiny chlorowane (SCCP)

Numer CAS<sup>12</sup>: 85535-84-8

Komersyjne SCCP to produkt powstały przez chlorowanie jednego łańcucha węglowodorów, złożonego z n-alkanów, których łańcuchy zawierają 10, 11, 12 i 13 atomów węgla. Przykłady budowy dwóch cząsteczek, które mogą wchodzić w skład produktu SCCP podano poniżej:



Komitet POPRC na swoim drugim spotkaniu (POPRC2) zdecydował, że krótkałańcuchowe parafiny chlorowane spełniają w sposób satysfakcjonujący kryteria wymienione w załączniku D. W związku z tym pod koniec 2009 roku Sekretariat rozpoczął zbieranie danych wyszczególnionych w załączniku E do Konwencji, w celu sporządzenia projektu profilu ryzyka.

#### Produkcja i zastosowanie

W Niemczech zaprzestano produkcji w 1995 roku. Chlorowane parafiny (CPs) o zróżnicowanych długościach łańcucha są wytwarzane w USA, Unii Europejskiej, Rosji, Indiach, Chinach, Japonii, Brazylii i na Słowacji. Zgodnie z danymi przesłanymi przez Brazylię rocznie w tym kraju produkuje się 150Mg SCCP, natomiast produkcja na Słowacji spada – w 2004 roku wyniosła 560 Mg, w 2007 410 Mg. Mimo że w ostatnich latach

<sup>12</sup> Numer CAS komercyjnego produktu SCCP

zanotowano spadek produkcji i popytu na te substancje (np. w Australii w 2002 roku użytkowanie SCCP w stosunku do 1998 roku zmniejszyło się o 80%) na świecie istnieją dowody na to, że wciąż duże ilości SCCP są stosowane i uwalniane w kilku krajach.

SCCP stosowane były/ są w:

- smarach do metali
- plastyfikatorach PVC,
- farbach (dodatek SCCP w granicach 5-15% masy produktu). Ze względu na bardziej restrykcyjne kontrole emisji zaczęto odchodzić od stosowania chlorowanych parafin w tym zastosowaniu na rzecz alternatywnych powłok zawierających bardziej stałe i lotne związki organiczne, takie jak żywice epoksydowe.
- klejach, uszczelniaczach (od ok. 10 do 20% wsadu),
- preparatach tłuszczowych do skór,
- tworzywach sztucznych i gumie (np. wykładziny i akcesoria samochodowe), wsad od jednego do kilkunastu procent,
- antypirenach,
- tkaninach i materiałach polimerowych.

Są uwalniane do środowiska w procesach wmywania, ulatniania, podczas wytwarzania, formowania i użycia produktów zawierających te substancje (np. produkty z polichloru winylu (PVC) czy płyny stosowane w procesach obróbki metali).

Część homologów i izomerów SCCP jest trwała w środowisku, toksyczna, bioakumuluje w tkance tłuszczowej niektórych organizmów żywych i jest przenoszona na oddalone od źródeł uwolnień obszary.

## ***II. Endosulfan***

Endosulfan jest syntetycznym związkiem chloroorganicznym złożonym z dwóch izomerów -  $\alpha$  i  $\beta$ . Jest powszechnie stosowany w rolnictwie jako insektycyd. Został wyprodukowany na początku 1950 roku, jego sprzedaż rozpoczęła się w połowie lat 50. Teraz jest zakazany w przynajmniej 60 krajach.

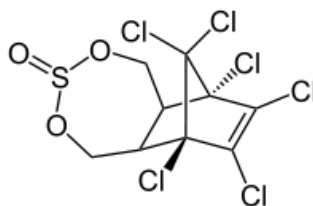
Nazwa zwyczajowa: endosulfan

Nazwy handlowe: Thiodan®,  
Thionex,  
Endosan,  
Farmoz,  
Endosulfan,  
Callisulfan

Numery CAS:	$\alpha$ endosulfan	959-98-8
	$\beta$ endosulfan	33213-65-9
	techniczny endosulfan	115-29-7

Wzór chemiczny:  $C_9H_6Cl_6O_3S$

Struktura:



### Produkcja i zastosowanie

Produkcja, szacowana na 10 tys. Mg w 1984 roku, zwiększyła się znacząco na przestrzeni lat. Za największego producenta i eksportera na świecie uznawane są Indie (roczna produkcja 9900 Mg, eksport 4104 Mg w latach 2007-08), poza tym Niemcy (ok. 4000Mg/ rok), Chiny, Izrael i Korea Południowa.

Endosulfan jest środkiem owadobójczym stosowanym do zwalczania pewnych gatunków mszyc, przylżeńców, chrząszczy, gąsienic, ślimaków, dżdżownic czy much tse-tse. Stosuje się go głównie do ochrony upraw soi, bawełny, ryżu i herbaty, ale ziemniaków, kawy, pieczarek, oliwek, zbóż czy roślin strączkowych. W przeszłości stosowany był, zarówno w przemyśle jak i gospodarstwach domowych, jako środek ochronny do drewna.

**Tabela 4.** Status endosulfanu na podstawie danych przesłanych do Sekretariatu

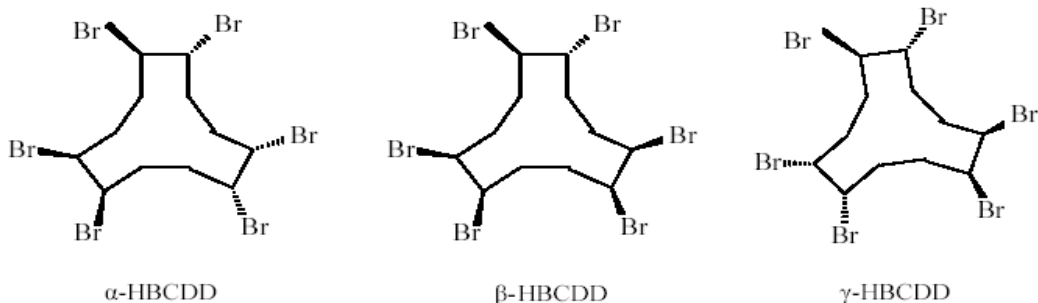
Lp.	Kraj	Produkcja, handel, zasoby	Użytkowanie
1	Albania	Zakaz importu od II.2008 r.	–
2	Australia	Nie jest produkowany, jest importowany techniczny składnik aktywny (np. w 2008 r. 89,9 Mg)	4 zarejestrowane produkty zawierające endosulfan (szerokie spektrum zastosowań)
3	Austria	Nie jest produkowany. Produkt zawierający endosulfan mógł być sprzedawany do końca 2007 roku.	–
4	Bułgaria	Nigdy nie był produkowany	Importowano Thiodan 35 EC I Thionex 35 EC do momentu wprowadzenie zakazu w 1999 r.
5	Kanada	Nie jest produkowany	Był stosowany
6	Kongo		Jest stosowany, w 2002 r. importowano 2300 l
7	Kostaryka	Nie jest produkowany, jest importowany składnik aktywny endosulfanu (np. w 2007 r. ok. 42,5 Mg)	3 zarejestrowane produkty zawierające endosulfan
8	Chorwacja		Zakaz stosowania od 2007 r.
9	Czechy		Zakaz rejestracji od 2001, stosowanie do wyczerpania zapasów do 2003 r.
10	Ekwador	Nie jest produkowany	Jest stosowany jako 35% emulsja.
11	Egipt	Produkcja i stosowanie zakazane od 1996 r.	–

12	Ghana	Nie jest produkowany	Był importowany (np. w 2007 r. 60 tys. l), obecnie jest wycofywany
13	Honduras		7 zarejestrowanych produktów zawierających endosulfan (szerokie spektrum zastosowań), w latach 2007-08 import 97362.5 l
14	Japonia	Nie był produkowany	Produkty zawierające endosulfan stosowane od 1960 r.
15	Litwa	Brak informacji o produkcji, stosowaniu lub wprowadzaniu na rynek.	Brak zarejestrowanych środków ochrony roślin, w których endosulfan jest częścią składową.
16	Macedonia	Nie jest produkowany	Zakaz stosowania chloroorganicznych pestycydów od 1982 r. Brak informacji o stosowaniu przed 1982 r.
17	Mali	Nie jest produkowany, jest importowany, ale dokładne dane nie są znane.	Jest stosowany (szerokie spektrum zastosowań)
18	Mauritius	Był stosowany w przeszłości, obecnie na liście substancji zakazanych do produkcji, importowania, stosowania i przekształcania.	–
19	Nowa Zelandia	Nie jest produkowany, w 2008 cofnięto zezwolenie na import, produkcję i stosowanie (zakaz wszedł w życie I.2009 r.)	Jest stosowany (szerokie spektrum zastosowań)
20	Nigeria	Zakaz importu od 2007 r.	Był stosowany
21	Norwegia		Nie jest stosowany (zakaz od 1999 r.)
22	Peru	Jest produkowany i importowany.	Jest stosowany
23	Rumunia		Jest stosowany
24	Słowacja		Nie jest stosowany
25	Szwajcaria	Nie jest produkowany	Jest stosowany w środkach ochrony roślin (szerokie spektrum zastosowań). Musi być zgłaszany w Federalnym Urzędzie ds. Rolnictwa
26	Togo		Jest stosowany (szerokie spektrum zastosowań)
27	USA		Jest stosowany

Decyzję o tym, że endosulfan spełnia kryteria trwałego zanieczyszczenia organicznego Komitet POPRC podjął pod koniec 2008 roku. Sporządzono projekt profilu ryzyka, a pod koniec 2009 roku Sekretariat rozpoczął zbieranie informacji z zakresu problematyki społeczno-gospodarczej wyszczególnionych w załączniku F do Konwencji

### III. Heksabromocyklododekan (HBCD lub HBCDD)

Heksabromocyklododekan jest bromowanym antypirenem (jednym z trzech najczęściej stosowanych), otrzymywanym w procesie bromowania *cis,trans,trans*-1,5,9-cyklododekatrienu. Techniczny, handlowy HBCD zawiera, zależnie od producenta, ok. 70-95 %  $\gamma$ -HBCD oraz 3-30 %  $\alpha$ - i  $\beta$ -HBCD.



Nazwa zwyczajowa:	heksabromocyklododekan
Nazwa EINECS:	1,2,5,6,9,10- heksabromocyklododekan
Nazwy handlowe:	heksabromocyklododekan; HBCD; Bromkal 73-6CD; Nikkafainon CG 1; Pyroguard F 800; Pyroguard SR 103; Pyroguard SR 103A; Pyrovatex 3887; Great Lakes CD-75PTM; Great Lakes CD-75; Great Lakes CD75XF; Great Lakes CD75PC
Numery CAS:	25637-99-4
Wzór chemiczny:	$C_{12}H_{18}Br_6$
Struktura:	

Komitet na swoim drugim spotkaniu (POPRC2) zdecydował, że HBCD spełnia w sposób satysfakcjonujący kryteria wymienione w załączniku D. W związku z tym pod koniec 2009 roku Sekretariat rozpoczął zbieranie danych wyszczególnionych w załączniku E do Konwencji, w celu sporządzenia projektu profilu ryzyka.

### Produkcja i zastosowanie

HBCD jest stosowany wyłącznie jako antypiren, sam lub w połączeniu z innymi substancjami obniżającymi palność. Według Komisji Europejskiej istnieją 4 kategorie zastosowań HBCD, w zależności od materiału, w którym jest stosowany. Około 90% produkowanego HBCD stosowane jest w zastosowaniach polistyrenu.

**Tabela 5.** Zastosowania HBCD

Lp.	Material	Zastosowanie	Produkty końcowe (przykłady)
1	Spieniany polistyren (EPS)	Izolacja	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Płyty izolacyjne w budownictwie</li> <li>• Materiały opakowaniowe (niewielkie wykorzystanie, niestosowany w pakowaniu żywności)</li> <li>• Płyty izolacyjne w pojazdach transportowych, np. w ciężarówkach i przyczepach kempingowych</li> <li>• Płyty izolacyjne w konstrukcji budynku np. ścian domów, piwnic, sufitów, dachów</li> </ul>
2	Polistyren ekspandowany (XPS)	Izolacja	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Płyty izolacyjne w budownictwie</li> <li>• Płyty izolacyjne w pojazdach transportowych, np. w ciężarówkach i przyczepach kempingowych</li> <li>• Płyty izolacyjne w konstrukcji budynku np. ścian domów, piwnic, sufitów, dachów</li> </ul>
3	Polistyren modyfikowany kauczukiem butadienowym (HIPS)	Części elektryczne i elektroniczne	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Obudowy elektryczne do kaset VCR (<i>Video Cassette Recording</i>)</li> <li>• Sprzęt elektryczny i elektroniczny np. skrzynki rozdzielcze linii elektrycznych</li> <li>• Obudowy magnetowidów</li> </ul>
4	Dyspersja polimeru na bawełnie lub mieszance bawełny i syntetyku	Środki do powlekania tekstyliów	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tkaniny obiciowe materaców łóżkowych</li> <li>• Tapicerowane siedzenia w środkach transportu, draperie, pokrycia ścian</li> <li>• Tekstylia do dekoracji wnętrz, np. rolety, tkaniny stosowane we wnętrzach samochodów.</li> </ul>

Heksabromocyklododekan jest na rynku od ok. 50 lat. Zgodnie z informacjami od przedstawicieli przemysłu HBCD produkowany jest w USA, Azji, Japonii, Izraelu i Europie. Według „Environment Canada” jest także produkowany lub importowany do Kanady. Światowe zapotrzebowanie na rynku na HBCD w 2001 roku wyniosło 16 700 Mg, największym konsumentem była Europa.

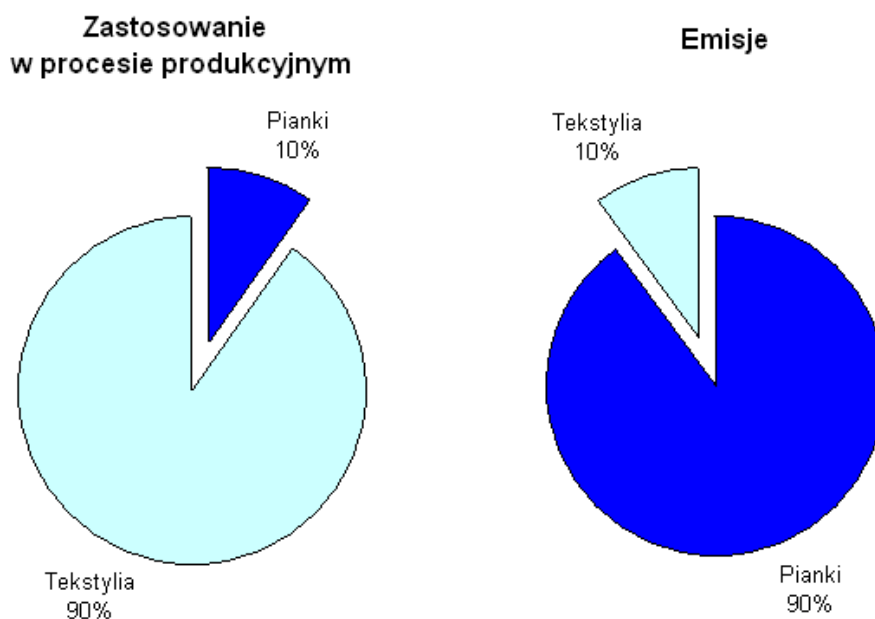
**Tabela 6.** Ilość HBCD w użytkowaniu w 2001 roku

HBCD	Zużycie globalne			
	<b>16700 Mg</b>			
	w tym:			
	Europa	Azja/ Japonia	USA	Inni
	9500	3 900/2 200	2800	2200

W UE heksabromocyklododekan produkowany jest tylko w Holandii. Produkcję w UE szacuje się na 6 tys. Mg rocznie. **Wielkość obrotu** dla UE szacowana jest na podstawie informacji o pewnych zastosowaniach na 9618 Mg/ rok i import 5500 Mg rocznie. Nie ma konkretnych informacji o eksporcie, a także o imporcie produktów już zawierających HBCD.

Według niektórych danych ok. 90% HBCD stosowanych jest do pianek i ok. 10% do tekstyliów, podczas gdy w przypadku emisji ten stosunek jest odwrotny (rysunek 4).

**Rysunek 4.** Udział procentowy w produkcji i emisji HBCD w przemysłach tekstylnym i produkcji pianek



Styropian to najczęściej stosowany materiał izolacyjny w Polsce. Jest wytwarzany przez spienianie granulek polistyrenu do spieniania (EPS), który na rynku polskim funkcjonuje pod nazwą „owipian”. Zgodnie z informacjami od przedstawicieli przemysłu styropianu polistyren



stanowi obecnie 65% wykorzystywanych materiałów izolacyjnych w Polsce, dla ok. 90% z nich wymagana jest właściwość trudnopalności. Z tego względu w procesie produkcyjnym dodawany jest heksabromocyklododekan – w produkcji pianki EPS ok. 1%, w produkcji pianki XPS ok. 2,5%. Rocznie do Polski importowanych jest ok. 500 kg HBCD z Chin.

### Alternatywy

Alternatywne chemikalia oraz metody dla uniknięcia stosowania HBCD są dostępne dla większości jego zastosowań.

Brak jest na rynku zamienników dla HBCD w polistyrenach EPS i XPS, natomiast są materiały alternatywne dla pianek jako takich. Są to mineralne materiały izolacyjne, niewymagające środków zmniejszających palność oraz sztywna pianka poliuretanowa, dla której istnieją alternatywne antypireny.

Dla zastosowań HBCD w tekstyliach są komercyjnie dostępne, bezpieczniejsze dla środowiska zamienniki, takie jak reaktywne składniki w postaci związków fosforu polifosforany amonowe i fosforan diamonowy. Również systemy powłok pęczniejących są podawane jako alternatywa, ale ich szerokie zastosowanie w przemyśle tekstylnym jest wątpliwe.

Są również zamienniki dla HBCD w polistyrenie modyfikowanym HIPS. Najczęściej stosowane są inne bromowane antypireny w połączeniu z trójtlenkiem antymonu. Dla niektórych zastosowań niebromowaną alternatywą jest kopolimer HIPS z tlenkiem polifenylenu (*polyphenylene oxide* PPO) – HIPS-PPO – i antypirenem (np. trifenylofosforanem).

Koszty wycofania HBCD, zwłaszcza z zastosowań w dziedzinach, dla których do tej pory nie znaleziono zamienników, ocenia się na wysokie. Należy także zwrócić uwagę na problem odpadów pianek po demontażu budynków.

Zmniejszenie emisji HBCD do powietrza i ścieków przemysłowych może być uzyskane przez modernizację istniejących systemów zapobiegających zanieczyszczeniom i/ lub poprawę ich efektywności.