



COHIBA

**BĪSTAMO VIELU KONTROLE
BALTIJAS JŪRAS REĢIONĀ**

**VADLĪNIJAS RŪPNIECĪBAS UZNĒMUMIEM
ŪDENS VIDEI BĪSTAMO VIELU PĀRVALDĪBAI**

COHIBA

PUBLIKĀCIJA

Baltijas Vides Forums

Autori:

Hanna Andersson, Zviedrijas Vides Pētniecības Institūts

Zita Dudutyte, Baltijas Vides Forums - Lietuva

Joachim Heidemeier, Vācijas Federālā vides aģentūra

Janusz Krupanek, Industriālo teritoriju ekoloģijas institūts, Polija

Ülle Leisk, Tallinas tehnoloģiju institūts

Frank Marscheider-Weidemann, Fraunhofera sistēmu un inovāciju pētniecības institūts, Vācija

Cindy Mathan, Vācijas Federālā vides aģentūra

Jukka Mehtonen, Somijas Vides institūts - SYKE

Eve Menger-Krug, Fraunhofera sistēmu un inovāciju pētniecības institūts, Vācija

Päivi Munne, Somijas Vides institūts - SYKE

Ulf Nielsen, Dānijas Hidroloģiskais institūts - DHI

Simon Siewert, Vācijas Federālā vides aģentūra

Laura Štance, Baltijas Vides Forums - Lietuva

Felix Tettenborn, Fraunhofera sistēmu un inovāciju pētniecības institūts, Vācija

Jenny Westerdahl, Zviedrijas Vides Pētniecības Institūts

Valters Toropovs, Baltijas Vides Forums - Latvija

Agnese Linde, Baltijas Vides Forums - Latvija

Juris Frīdmanis, Baltijas Vides Forums - Latvija

Heli Nõmmsalu, Baltijas Vides Forums - Igaunija

Šī publikācija tika sagatavota, sadarbojoties ar visiem augstāk minētajiem autoriem
Baltijas Vides Foruma – Latvija vadībā.

Baltijas Vides Forums, Latvija

Antonijas iela 3 - 8, Rīga, LV-1010

Tel. +371 6735 7555

www.bef.lv



Iespiests SIA "Talsu Tipogrāfija"

Rīga, 2012. gada janvāris

ISBN 978-9934-8238-1-7



Vadlīnijas rūpniecības uzņēmumiem

Ūdens videi bīstamo vielu pārvaldībai

Pateicība:

Šī publikācija sagatavota projekta «Bīstamo vielu kontrole Baltijas jūras reģionā» (COHIBA) ietvaros.
Somijas Vides institūts – SYKE ir projekta koordinators.

HELCOM (Helsinku komisijas) Baltijas jūras rīcības plāns (*BSAP*) ir ambicioza programma Baltijas jūras vides laba ekoloģijas stāvokļa atjaunošanai līdz 2021. gadam, un tam piekritušas visas valstis ap Baltijas jūru. Tas paredz arī Baltijas jūras nepiesārņošanu ar bīstamām vielām, no kurām 11 vielas un vielu grupas ir noteiktas par prioritārām.

Šis vadlīnijas lasītāju iepazīstina ar *HELCOM BSAP* noteiktajām prioritārajām bīstamajām vielām, to izcelsmi un īpašībām, kā arī sniedz ieskatu kontroles pasākumos, lai samazinātu šo vielu emisiju. Dokumentā ir 10 nodaļas, kur aprakstītas visas prioritārās bīstamās vielas vai to grupas. Izņēmums ir pesticīds endosulfāns, kas Baltijas jūras austrumu krastā ir lietots ļoti nedaudz vai nemaz nav lietots.

Šo vadlīniju mērķis ir būt par informācijas avotu ražošanas uzņēmumiem, kompetentajām valsts iestādēm (īpaši kontrolējošajām iestādēm) un jebkuram citam interesentam, identificējot *HELCOM BSAP* minētās vielas produktos un procesos, kur iespējama to klātbūtne, lai parādītu to kvantitatīvo emisiju un izplatību valsts mērogā un iepazīstinātu ar to kontroles pasākumiem, galveno uzmanību pievēršot minēto vielu iespējamai aizstāšanai ar mazāk bīstamām ķīmiskām vielām, kā arī salīdzinot aptuvenās izmaksas.

Šis materiāls ir sagatavots projekta «Bīstamo vielu kontrole Baltijas jūras reģionā» (COHIBA) ietvaros, kura mērķis ir identificēt visnozīmīgākos to 11 bīstamo vielu avotus, kuras rada vislielākās bažas, kvantitatīvi noteikt šo izvēlēto vielu emisiju apjomu, kas nonācis Baltijas jūrā, analizētu šo vielu izplatības ceļus ražošanas rezultātā, kā arī piedāvātu no izmaksu viedokļa efektīvas kontroles iespējas, mazinot izmešu daudzumu, un veicinot nacionālo *HELCOM BSAP* ieviešanas programmu izstrādi. Papildinformāciju iespējams atrast projekta tīmekļa vietnē: www.cohiba-project.net

Saturs

POLIHLORDIBENZO-P-DIOKSĪNI UN POLIHLORDIBENZOFURĀNI	4
TRIBUTĪLALVA UN TRIFENĪLALVA	9
POLIBROMDIFENILĒTERI	23
HEKSABROMCIKLODODEKĀNS	31
PERFLUOROKTĀNA SULFONĀTS UN PERFLUOROKTĀNSKĀBE	36
HLORPARAFĪNI AR ĪSU UN VIDĒJI GARU ĶĒDI	47
OKTILFENOLI UN OKTILFENOLA ETOKSILĀTI.....	59
NONILFENOLI UN NONILFENOLU ETOKSILĀTI.....	69
DZĪVSUDRABS	78
KADMIJS.....	90

POLIHLORDIBENZO-P-DIOKSĪNI UN POLIHLORDIBENZOFURĀNI

1. Vispārēja informācija par vielām

Dioksīni pieder ķīmisku vielu grupai ar noteiktām kopīgām ķīmiskām struktūrām un bioloģiskajām īpašībām. Ir vairāk kā simts šo vielu, kas ietilpst trīs ļoti līdzīgās grupās: polihlordibenzo-p-dioksīni (PHDD), polihlordibenzofurāni (PHDF) un daži polihlorbifenili (PHB). Polihlordibenzo-p-dioksīni jeb PHDD un polihlordibenzofurāni jeb PHDF netiek ne ražoti, ne izmantoti ar nolūku. Dioksīni un furāni veidojas degšanas procesos organisko vielu un hlora klātbūtnē, piemēram, kad tiek kremēti ražošanas vai sadzīves atkritumi, kā arī sadeg kurināmais – ogles, naftas produkti vai koksne. Pēdējā laikā nozīmīgāka ir kļuvusi koksnes dedzināšana, jo tā arvien vairāk tiek izmantota apkures vajadzībām. Tāpat šīs radniecīgās vielas var veidoties sadzīves atkritumu kremācijas laikā un dabisku procesu, piemēram, meža ugunsgrēku, rezultātā.

2. Reglamentētais statuss

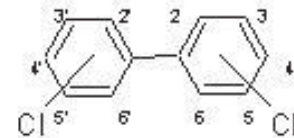
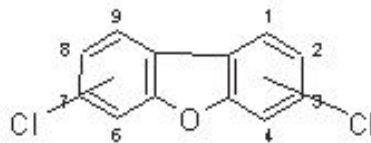
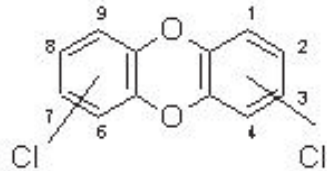
Triju visvairāk izmantoto PHDD/PHDF un PHB atvasinājumu likumīgais statuss

	Eiropas Savienība	Visa pasaule
PHDD/PHDF atvasinājumi	Tiek veikti pasākumi, lai pazeminātu dioksīnu un PHB līmeni vidē un neradītu jaunus dioksīnu avotus.	Lielākajā daļā attīstīto valstu ir pieņemti ļoti daudzi normatīvie akti par piesārņojuma līmeņa kontroli un uzraudzību visos galvenajos vides objektos.
diPHB atvasinājumi	Kontrolēta PHB* iznīcināšana, PHB* saturošu iekārtu attīrīšana vai iznīcināšana un izmantoto PHB iznīcināšana, lai no tiem pilnībā atbrīvotos.	Lielākajā daļā attīstīto valstu ir pieņemti ļoti daudzi normatīvie akti par piesārņojuma līmeņa kontroli un uzraudzību visos galvenajos vides objektos.

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

Dioksīnu toksicitāte ir vērtēta, izmantojot toksicitātes ekvivalences faktoros jeb TEF. TEF raksturo dotā 2,3,7,8-aizvietotā dioksīna toksicitāti salīdzinājumā ar vistoksiskāko radniecīgo vielu 2,3,7,8-THDD (TEF = 1). TEF vērtības apvienojumā ar datiem par ķīmiskajām atliekām iespējams izmantot, lai aprēķinātu ekvivalenti toksiskās koncentrācijas jeb ETK. Ir izstrādātas vairākas TEF shēmas. Agrāk tika

izmantotas starptautiskās TEV vērtības jeb STEF, bet mūsdienās starptautiskā līmenī par standartvērtībām tiek uzskatītas Pasaules Veselības organizācijas jeb PVO aprēķinātās TEF vērtības. Dioksīni un furāni vidē sadalās ļoti lēni, turklāt tie var uzkrāties augos, ar kuru starpniecību šīs vielas uzņem dzīvnieki un ūdens organismi. Dzīvnieku organismā dioksīniem ir tendence uzkrāties taukaudos. Šīs radniecīgās vielas barības ķēdē var koncentrēties tā, ka dzīvnieku organismā to koncentrācija ir augstāka nekā augos, ūdenī un ūdenstilpņu dibena nogulsnes. PHDD/PHDF bioloģiski uzkrājas un koncentrējas dzīvnieku un zivju taukaudos. Ātrums, kādā notiek uzkrāšanās organismā, mainās atkarībā no sugas, ekspozīcijas ilguma un vielas koncentrācijas, kā arī vides apstākļiem. Izteiktā PHDD/PHDF un dl-PHB atvasinājumu, tostarp to metabolītu, uzkrāšanās organismā nozīmē to, ka organismos toksicitāte var izpausties atkarībā no teritorijas un būt saistīta ar sākotnējo piesārņojuma avotu [PVO, 2003.]. Turklāt dioksīni un furāni organismā var saglabāties daudzus gadus.



PHDD un furānu fizikālās un ķīmiskās īpašības

Radniecīgās vielas	Henrija konstantes [Pa × m ³ /mol]	Šķīdība ūdenī 25°C temperatūrā [ng/l]	log K _{ow}	Tvaiku spiediens 25°C temperatūrā [Pa]
Dibenzo-p-dioksīni				
2,3,7,8-THDD	0,71	19,3–320	6,8	6,27 × 10 ⁻⁵
THDD atvasinājumi	0,13–0,71		6,8–7,45	5,79 × 10 ⁻⁵ –6,27 × 10 ⁻⁵
PeHDD atvasinājumi	0,12–1,48	118–664	6,64–7,45	4,31 × 10 ⁻⁶ –1,20 × 10 ⁻⁵
HxHDD atvasinājumi	0,63–1,45	4,42–167	7,30–7,98	2,69 × 10 ⁻⁶ –4,45 × 10 ⁻⁶
HpHDD atvasinājumi	0,76–1,28	2,4 (20°C)	8,00–8,20	1,77 × 10 ⁻⁷
OHDD	0,68	0,4 (20°C)	8,20–8,60	1,19 × 10 ⁻⁷
Dibenzofurāni				
2,3,7,8-THDF	1,40	419	5,82–6,10	2 × 10 ⁻⁸
THDF atvasinājumi	1,46–1,50		5,6–6,79	1,5 × 10 ⁻⁸ –4,0 × 10 ⁻⁸
PeHDF atvasinājumi	0,63–1,45	236–240	6,19–6,92	1,5 × 10 ⁻⁹ –4,3 × 10 ⁻⁹
HxHDF atvasinājumi	0,74–1,01	1,30–17,7	7,0	5,8 × 10 ⁻¹¹ –1,80 × 10 ⁻¹⁰
HpHDF atvasinājumi	1,41–1,42	1,35–1,40	7,40–8,0	3,53 × 10 ⁻¹¹ –5,8 × 10 ⁻¹¹
OHDF	0,192	1,16	8,0–8,8	3,75 × 10 ⁻¹²

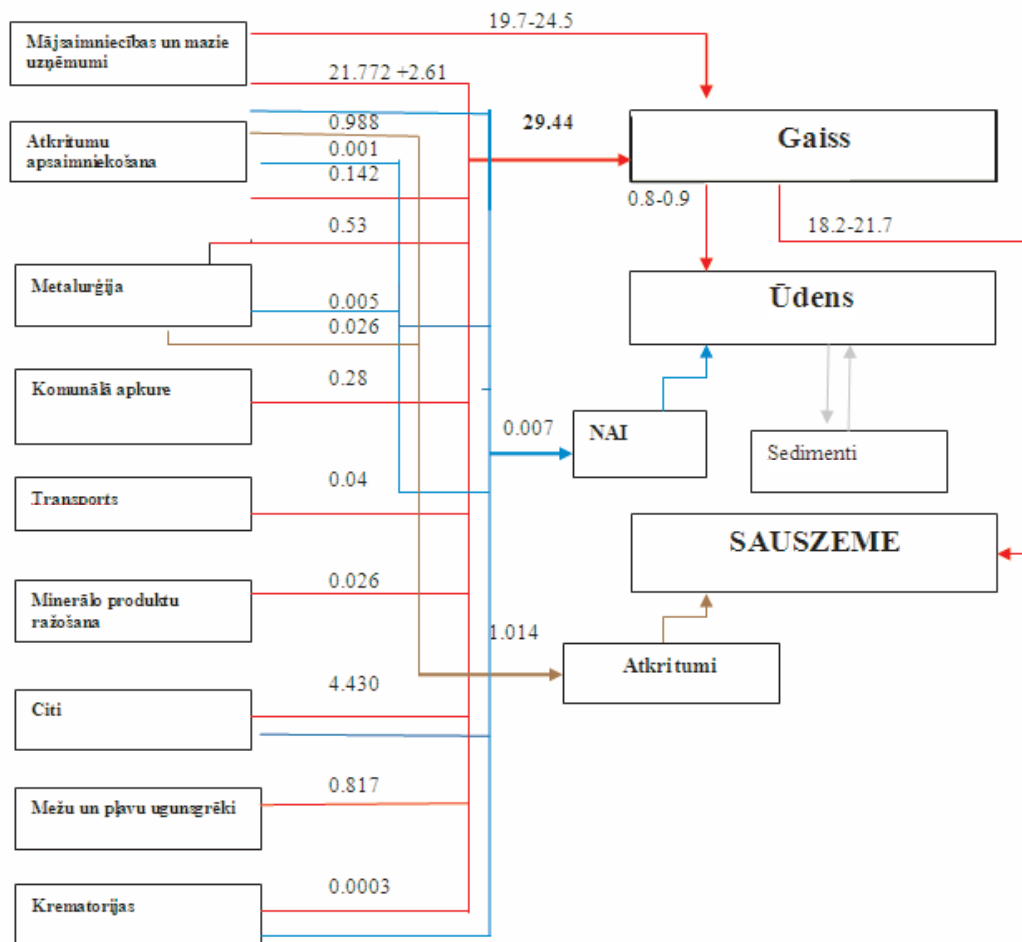
4. Izmantošana

Polihlordibenzo-p-dioksīni jeb PHDD un polihlordibenzofurāni jeb PHDF netiek ražoti vai izmantoti ar nolūku, tomēr tie ir citu hlora savienojumu (piemēram, hlora saturošu koksnes konservantu un herbicīdu, kā arī papīra ražošanā izmantojamo hlora saturošo koksnes masas balinātāju) ražošanas blakusprodukti. Tāpat PHDD un PHDF atvasinājumi veidojas atkritumu, fosilā kurināmā un koksnes degšanas procesos, kā arī metālu kausēšanas laikā. Tie var veidoties arī dabisku procesu, piemēram, meža ugunsgrēku, laikā. PHB radniecīgās vielas, tostarp dioksīnam līdzīgie PHB atvasinājumi, ir ražoti kā daudzi komerciāli produkti un izmantoti ļoti daudzos ražošanas procesos, īpaši kā plastifikatori, izolācijas materiāli un ugunsizturīgi materiāli.

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti un izplatīšanās ceļi

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais PHDD un PHDF atvasinājumu daudzums Latvijā (kg/gadā) ¹



PHDD un furāni veidojas atkritumu, fosilā kurināmā un koksnes degšanas procesos, atkritumu kremācijas un ražošanas procesu, piemēram, metālu kausēšanas, laikā. Mūsdienās galvenais minēto vielu rašanās avots ir mājokļu apkure un atklāta degšana. PHDD un furāni, ko emitē vietējie avoti, atbrīvojas tuvu zemei, un to ietekme ir lokāla. Degšanas procesu dēļ dioksīni un furāni plaši izplatās vidē, bet dioksīnam līdzīgie PHB atvasinājumi izplatās, piemēram, neatbilstoši rīkojoties ar atkritumiem, kā arī pēc noplūdes no lielām kondensācijas iekārtām un hidrauliskajām sistēmām.

Punktveida avoti

PHDD un furānus emitē atkritumu sadedzināšanas iekārtas (gan rūpnieciskās, gan municipālās), dzelzs un tērauda lietuves, enerģijas ražošanas iekārtas, krāsaino metālu lietuves un ķīmiskās rūpniecības iekārtas. Vislielāko emisiju rada mazās dedzināšanas iekārtas, tostarp medicīnas atkritumu sadedzināšanas krāsnis, siltuma ražošana cietā kurināmā dedzināšanas iekārtās, kā arī atkritumu apstrāde un otrreizējā pārstrāde, piemēram, vara ekstrakcija.

Difūzie avoti

Saskaņā ar Stokholmas konvenciju un plānu rīcībai Baltijas jūrā (HELCOM) galvenie avoti, kas izraisa dioksīnu emisiju 25 ES valstu gaisā, ir

- dedzināšana dzīvojamajā sektorā;
- atklāta atkritumu degšana (dedzināšana atkritumu poligonos);
- ar koksnes konservēšanu saistīts vides piesārņojums.

¹ Vietas plūsmu raksturojošās skaitliskās vērtības ir reprezentatīvas, un tās aprēķinātas, pamatojoties uz pieejamajiem nacionālajiem statistikas un emisijas ziņojumiem, kā arī analītiskajiem datiem par vielu patieso koncentrāciju dažādos vides elementos (piemēram, gruntsūdeņos, nogulsnēs, notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nogulsnēs u. c.). Skaitliskās vērtības ir aprēķinātas saskaņā ar ļaunāko attīstības scenāriju, tādēļ ir diezgan liela iespēja, ka patiesie skaitļi ir mazāki.

HELCOM valstīs ir nozīmīgas atšķirības, turklāt ir lielas neskaidrības par to, kā dažādu kategoriju avoti palielina kopējo emisiju.

Uzkrāšanās vidē

PHDD un furāni uzkrājas vidē, un to pussabrukšanas periods ir no 60 gadiem augsnē līdz 300 gadiem dziļajās ūdenstilpju nogulsnēs. Baltijas jūrā vistoksiskāko dioksīnu (tostarp THDD) koncentrācijai dažādos Baltijas jūras barības ķēdes posmos – fitozooplanktonā un parastajās mīdijās – ir raksturīga maza bioakumulācija. Baltijas jūras dienvidrietumu daļā un Dānijas teritoriālajos ūdeņos vidējā dioksīna koncentrācija svaigās siļķēs ir 2–2,5 ng/PVO-ETK/kg. Turpretim Baltijas valstu teritoriālajos ūdeņos un Somu līcī šo vielu koncentrācija ir aptuveni divas reizes augstāka, bet Botnijas jūrā un Botnijas līča dienviddaļā tā ir četras reizes augstāka. Tas īpaši ir attiecināms uz rajoniem, kuros ķīmijas uzņēmumi, koksnes masas rūpnīcas vai papīrfabrikas daudzus gadus ir ieplūdinājušas lielu dioksīnu daudzumu.

Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Dioksīni, furāni un dioksīnam līdzīgie PHB atvasinājumi ir konstatēti visas pasaules vides elementos, tostarp gaisā, ūdenī, ūdenstilpju dibena nogulsnēs, florā un faunā. PHDD un PHDF augsnē, ūdenstilpju dibena nogulsnēs un ūdensvados galvenokārt ir saistīti ar cietām daļiņām un organiskām vielām. 96% PHDD atvasinājumu vidē ir nonākuši no gaisa un pēc tam uzkrājušies augos, augsnē un ūdenī (UMID, 2011.). Vairāk nekā 90% dioksīnu un dioksīnam līdzīgo PHB atvasinājumu vidē atrodas ūdenstilpju dibena nogulsnēs un augsnē. Tādēļ augsne ir nozīmīgs izgulsnējumu un emisijas avots. Dioksīni un furāni vidē sadalās ļoti lēni, turklāt tie var uzkrāties augos, ar kuru starpniecību šīs vielas uzņem dzīvnieki un ūdens organismi. PHDD/PHDF bioloģiski uzkrājas un koncentrējas dzīvnieku un zivju taukaudos. Turklāt dioksīni un furāni organismā var palikt daudzus gadus. PHDD, PHDF un dioksīnam līdzīgie PHB atvasinājumi ir ļoti stabilas vielas, kas intensīvi absorbējas uz atmosfērā, augsnē un ūdenstilpju nogulsnēs esošajām daļiņām, kā arī uzkrājas audos. Izteiktā dioksīnu, furānu un dl-PHB atvasinājumu absorbcija augsnē un ūdenstilpju nogulsnēs nozīmē to, kas šajos vides objektos to spēja pārvietoties ir maznozīmīga. PHB radniecīgas vielas vidē ir pilnīgi visur – to pēdas ir bijušas pat arktisko rajonu gaisā, ūdenī un dzīvajos organismos [Skaare et al., 2002, Sagerup et al., 2009].

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats

6.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

6.1.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

Rūpnieciskie avoti ir degšanas procesi enerģijas ražošanas laikā, metālapstrādes procesi un atkritumu dedzināšana. Pārsvārā tās ir iekārtas, kas pakļautas IED (iepriekš IPPC) nosacījumiem. Spēkā esošās un ierosinātās ES regulas pagaidām nav attiecināmas uz enerģijas avotiem ar jaudu, kas mazāka par 1 MW. Ekonomisko un tehnisko pārmaiņu dēļ rūpnieciskie procesi tiek nepārtraukti uzlaboti. Pilnībā ieviešot spēkā esošos BAT standartus un turpmākos uzlabojumus, joprojām tiek ierobežots enerģijas ražošanas potenciāls, atkritumu kremācijas procesi un metalurģiskā rūpniecība.

Progress attiecībā uz prasību ievērošanu, izmantojot BAT pieeju, kā arī potenciāla izmešu daudzuma samazināšana ir atkarīga no sākotnējās situācijas un specifiskajiem apstākļiem konkrētajā ražotnē. Vislielākais stāvokļa uzlabošanas potenciāls ir iekārtām, kas nenodrošina izmešu daudzuma samazināšanas pasākumus, kā arī mazefektīvām iekārtām, piemēram, multiciklonu iekārtām (to efektivitāte ir 50%). Papildu samazinājumu iespējams nodrošināt; 5–50 MW jaudas iekārtās vienstadijas elektrostatisks filtra jeb ESF vai auduma filtra izmantošana nodrošina samazinājumu par 93% un 99,7%, divstadiju ESF izmantošana – samazinājumu par 96%, bet lielās enerģijas ražošanas iekārtās, izmantojot 2–3 stadiju ESF un mitros dūmgāzu atsērošanas filtrus, ir sasniegta 99% efektivitāte (Karvosenoja, 2007.). Salīdzinājumā ar esošajām izmaksām, kas saistītas ar to, lai atbilstoši izmantotajai tehnoloģijai gaisā samazinātu izmešu daudzumu, ar uzlabotām izmešu daudzuma samazināšanas metodēm saistītās papildu izmaksas ir mazas līdz vidēji lielas. Tās ir šādas: 380–480 eiro par 1 Mg 2,5 μm lielu putekļu daļiņu, izmantojot 2–3 stadiju ESF un mitros dūmgāzu atsērošanas filtrus, 260–2300 eiro par 1 Mg putekļu (1 g STEF), cietā kurināmā sadedzināšanas iekārtās ar 5–50 MW jaudu, izmantojot vienstadijas ESF, un 220–13 000 eiro iekārtām

ar jaudu, kas mazāka par 50 MW. Ziņots, ka auduma filtru uzstādīšanas izmaksas ir 330–2900 eiro par 1 Mg putekļu. Rūpnieciskajos procesos ESF/ESF un gāzes skalotņu/auduma filtru izmaksas, kas saistītas ar izmešu daudzuma samazināšanu, ir 17–1500 eiro par 1 Mg putekļu (1 g STEF) (Karvosenoja, 2007.).

6.2. Kontrole pašvaldības līmenī

Lai samazinātu izmešu daudzumu, ko rada individuālie krāšņu īpašnieki, ir izšķiroši svarīgi atbalstīt namīpašniekus, sabiedriskās organizācijas un uzņēmējus, uzlabojot energoefektivitāti un māsaimniecību ekoloģiskos parametrus. Ekonomiski stimulējošas ir reģionālās/nacionālās un lokālās energoefektivitātes programmas (rekonstrukcija, apkures katlu maiņa papildus ēkas siltumizolācijai un saules paneļu uzstādīšana). HELCOM dalībvalstīs ir tādi piemēri kā atbalsts namīpašniekiem, veicinot saules paneļu uzstādīšanu un krāšņu nomaiņu pret augsti efektīvām iekārtām.

6.2. Kontrole māsaimniecības līmenī

Jāsamazina izmešu daudzums, ko rada individuālās māsaimniecības gan viengimenes, gan daudzdzīvokļu namos, kuros ir apkures katli ar 10–100 kW jaudu, vidēji lielās enerģijas ražotnes ar 100 kW līdz 1 MW jaudu, ko izmanto mazie un vidējie uzņēmumi, un privātuzņēmumiem, sabiedriskajām organizācijām vai mājokļu apsaimniekotājiem piederošas centrālapkures iekārtas ar jaudu < 1 MW. Mazefektīvas krāsnis, nekvalitatīvs kurināmais un atkritumu kremācija iekārtās rada izteiktu PHHD un furānu emisiju². Izmešu daudzums jāsamazina, rekonstruējot un modernizējot apkures katlus, mājokļu infrastruktūru, piemēram, centrālapkures sistēmas un dūmgāzu attīrīšanas ierīces, kā arī nomainot kurināmo pret tā sauktajiem atjaunojamajiem enerģijas avotiem. Ir daudzi tehniski risinājumi, kas saistīti ar cieto kurināmo, tā sadedzināšanas iekārtām, apstākļiem sadegšanas kamerā un dūmgāzu attīrīšanu.

Individuālajās māsaimniecībās, kurās ir apkures katli ar 10–100 kW jaudu (gan viengimenes, gan daudzdzīvokļu namos), kā arī vidēji lielās enerģijas ražotnēs degšanas procesā radušos atlieku emisijas daudzuma samazināšanos iespējams panākt, mainot/uzlabojot dažas dedzināšanas iekārtas:

- optimizējot degšanas procesus (izolējot dūmvadus, novēršot noplūdi, nodrošinot termokatalīzi un uzstādot siltumenerģijas akumulatorus). Būtībā labas uzturēšanas principi ir zināmi;
- ieviešot nelielas krāsnis augsti efektīviem kurināmā veidiem – retoršu un apkures katlus ar pretplūsmas sistēmu, kā arī automātiskas, augsti efektīvas sistēmas (BIPRO, 2009.). Šīs modernās krāsnis ir komerciāli pieejamas pie daudziem konkurējošajiem ražotājiem;
- īstenojot tehniskus pasākumus, kas palīdz samazināt gaisā nonākušo izmešu daudzumu: putekļu filtri, kas spēj strādāt vidēji lielās un mazās iekārtās, līdz šim tomēr tiek reti izmantoti un nav plaši pieejami.

Turklāt visās Baltijas jūras reģiona valstīs ir iespējams ražot augstas kvalitātes kurināmo.

Salīdzinājumā ar mazefektīvām iekārtām, kas plaši tiek izmantotas, piemēram, Polijā, māsaimniecību līmenī iespējams ar tehniskām metodēm efektīvi (līdz pat 95%) samazināt izmešu daudzumu.

Izmaksas main ās atkarībā no tehniskajiem risinājumiem un apstākļiem³. Mājokļu apkures sistēmu mainība ir lēna, un ir tikai daži, relatīvi dārgi tehniskie risinājumi. Salīdzinājumā ar vienkāršām krāsnis, kas rada daudz kvēpu (šādas krāsnis maksā 400–500 eiro), jaunām iekārtām nepieciešamās investīcijas ir 1000–2000 eiro. Jāpieskaita maksa par papildierīcēm, uzstādīšanu un apkalpošanu (20%). Jāpiebilst, ka modernas iekārtas kurināmā patēriņu var samazināt pat par 40%, bet siltumizolācija – vēl par 30%. Efektivitāte attiecībā uz izmešu daudzuma samazināšanos ir aptuveni 3–8 eiro par 1 μg (140 μg STEF uz vienu māsaimniecību). Pasākumu izmaksas, kas saistītas ar izmešu daudzuma samazināšanu gaisā, ir līdzīgas, piemēram, investīcijas, kas nepieciešamas ESF uzstādīšanai, ir 20 eiro/kWh, un putekļu daudzuma samazināšanas izmaksas ir no 420 eiro (ja efektivitāte ir 80%) līdz 15 000 eiro (ja efektivitāte ir 95%) uz 1 mg putekļu (mg STEF).

² Uz šīm iekārtām neattiecas ne IPPC, ne IED direktīva.

³ Jāpiebilst, ka attiecībā uz kompleksām modernizācijas shēmām (ja tiek modernizētas ēkas un/vai biomasa izmantota uz vietas) investīcijas ir pievilcīgas no ekonomikas viedokļa un no enerģijas ekonomijas viedokļa atmaksājas dažos gados. Polijā ar siltumizolāciju saistītās izmaksas ēkai 100 m² platībā ir aptuveni 8000 eiro, bet ekonomija par ikgadējiem apkures izdevumiem ir 50%, turklāt vienlaikus samazinās PHHD/furānu emisija.

TRIBUTILALVA UN TRIFENILALVA

1. Vispārēja informācija par vielām

Organiskie alvas savienojumi ir vielas, kuru struktūrā dažādas organiskās funkcionālās grupas ir saistītas ar alvas atomu. Atkarībā no funkcionālo grupu skaita organiskos alvas savienojumus iespējams saukt par divaizvietotiem (struktūrā ir divas funkcionālās grupas), trīsaizvietotiem (struktūrā ir trīs funkcionālās grupas) utt. Trīsaizvietotie organiskie alvas savienojumi vēsturiski tiek lietoti kā biocīdi un pesticīdi. Organiskie alvas savienojumi tiek lietoti koksnes konservācijai, kā pretapaugšanas vielas kuģu krāsu sastāvā, pretsēnīšu iedarbībai tekstilrūpniecībā un industriālajās ūdensapgādes sistēmās, piemēram, dzesēšanas torņu un kameru ūdens sistēmās, koksnes masas un papīrfabrikas sistēmās, kā arī alusdarītavās. Visvairāk šīs vielas ir izmantotas pretapaugšanas krāsās, ar kurām kuģu korpusi tiek krāsoti kopš 20. gadsimta 60. gadiem. Līdz 20. gadsimta 70. gadiem lielākā daļa jūras kuģu korpusu bija krāsoti ar krāsām, kuru sastāvā ir tributilava jeb TBA. Tomēr mūsdienās lielākā daļa šo izmantojuma veidu ir aizliegti.

TBA kā piemaisījums var būt daudzos citos alvas savienojumos, piemēram, monobutilalvas un dibutilalvas savienojumos, un šādi tas var nonākt daudzās patēriņa precēs, piemēram, T kreklos ar PVH apdruku, konditorejas izstrādājumos, kas cepti uz cepampapīra ar silikona pārklājumu, PVH plēvē iesaiņotos pārtikas produktos, higiēniskajos biksiņu ieliktnišos, kāju aerosolos, PVH cimdos, PVH materiāla sandalēs, sieviešu higiēnas produktos, autiņbiksītēs, zobu protēžu veidnēs, divdaļīgajās silikona veidnēs utt. (*RPA, 2007.*).

Trifenilalva jeb TFA galvenokārt tiek izmantota kā lauksaimniecības fungicīds un pesticīds (parasti tiek saukta par fentīnu), tomēr tā ir arī pretapaugšanas krāsu sastāvā. Tīra TFA tiek izmantota reti, jo tiek lietota kombinācijā ar citām vielām (*HELCOM, 2009.*).

Pirms dažiem gadiem gandrīz visi trīsaizvietoto organisko alvas savienojumu, piemēram, tributilalvas jeb TBA un trifenilalvas jeb TFA, lietošanas veidi ES tika ierobežoti vai aizliegti.

TBA bieži tiek konstatēta Baltijas jūras zivīs. TBA līmenis zivīs (piemēram, asaros un siļķēs) dažkārt pārsniedz paredzamo koncentrāciju (15 mg/kg slapjās masas), kas neietekmē cilvēka veselību, īpaši Somu un Gdaņskas līcī. Visā Baltijas jūrā TBA līmenis jūras dibena nogulsnes ir augstāks par paredzamo līmeni, kas neietekmē dibena iemītniekus. TBA rada risku jūras videi, īpaši organismiem, kas atrodas trofiskā tīkla apakšējos līmeņos, piemēram, jūras dibena nogulšņu faunai. Iespējams arī jūras produktu radīts risks cilvēka veselībai. TBA līmenis Baltijas jūrā (gan ostās, gan rajonos, kas bijuši maz pakļauti antropogēnai ietekmei) dažkārt ir paaugstināts, un ir iespējama gan hroniska, gan akūta ekotoksiska ietekme (*Mehtonen, 2010.*).

Iespējams, attiecībā uz jūras vidi TBA un TFA ir klasificējamās kā gan noturīgas, bioakumulatīvas un toksiskas, gan ļoti noturīgas un ļoti bioakumulatīvas, gan arī tādas, kas bojā endokrīno sistēmu (*RPA, 2007.*). Tributilalva, kas ir ūdens izraisītais bis(tributilalvas) oksīds (visvairāk izmantotā trīsaizvietotā organiskā alvas savienojuma) transformācijas produkts, atbilst noturības, bioakumulatīvātes un toksicitātes kritērijiem. Turklāt bis(tributilalvas) oksīds tributilalvas savienojumu bīstamības klasifikācijas dēļ atbilst T kritērijam attiecībā uz cilvēka veselību. Bis(tributilalvas) oksīds tiek uzskatīts par noturīgu, bioakumulatīvu un toksisku vielu (*ECHA, 2008.*).

Ir zināms, ka šī viela ir kaitīga daudziem ūdens organismiem, arī mikroskopiskajiem ūdensaugiem, mīkstmiešiem, zivīm un dažiem bezmugurkaulniekiem (skatīt nākamo tabulu):

Tributilalvas (TBA) kaitīgā ietekme uz vidi	
Ūdens un dibena nogulsnes	Ūdenī gaismas ietekmē (fotolīzes rezultātā) un mikroorganismu iedarbības (biodegradācijas) rezultātā TBA var noārdīties par mazāk toksisko dibutilalvu un monobutilalvu. Vielās sadalīšanās pusperiods ir no dažām dienām līdz dažām nedēļām, tomēr tad, ja TBA ir uzkrājusies jūras dibena nogulsnēs un ir pilnīgi izslēgta skābekļa iedarbība, TBA sadalīšanās pusperiods var būt vairāki gadi. Tādēļ ir risks, ka ūdeņi ar lielu nogulšņu daudzumu, piemēram, ostās un upes grīvās, vairākus gadus var būt piesārņoti ar TBA.
Ūdens organismu čaulu anomālijas	Kalcija metabolisma traucējumu dēļ TBA izraisa jūras austeru čaulas biezuma palielināšanos.
Sterils dzimums	Aprakstīts, ka jūras gliemežu mātītēm attīstās tēviņiem raksturīgas dzimum pazīmes. Sterils dzimums aprakstīts 72 sugu jūras dzīvniekiem. Lai <i>Nucella lapillus</i> attīstītos dzimum pazīmju pārmaiņas, kas izraisa sterilitāti, nepieciešamās TBA koncentrācija ir tikai 2,4 ng/l.
Jūras zīdītājdzīvnieki	ASV un Āzijas dienvida austrumos, kā arī Adrijas un Melnajā jūrā vaļu, delfīnu un roņu dzimtas dzīvnieku organismā ir konstatētas TBA pēdas. TBA tiek uzņemta ar barības ķēdes starpniecību.
Vājāka pretestība infekcijām	Pētījumu rezultāti ir apstiprinājuši, ka TBA vājina zivju, piemēram, plekstu un pārējo planktonu, kas dzīvo tuvu jūras dibenam un ir pakļautas relatīvi lielas TBA koncentrācijas iedarbībai, īpaši ap zonām ar dūņainām nogulsniem, spēju pretoties infekcijām.
Toksiska mikstmiešiem	TBA ir ārkārtīgi toksiska mikstmiešiem. Divvāku moluskiem TBA iedarbīgā koncentrācija jeb IK_{50} ir 1000 reīzu mazāka nekā jebkuras citas jūras vidē nonākušas toksiskas vielas iedarbīgā koncentrācija.

TBA ir toksiska arī cilvēkam. Tā ietekmē cilvēka imūnsistēmu un stimulē gēnus, kas izraisa taukaudu šūnu augšanu un aptaukošanos. Tributilalvas savienojumi ir vidēji vai ļoti noturīgas organiskas piesārņojuma vielas, kas bioloģiski koncentrējas līdz jūras plēsīgo dzīvnieku barības ķēdes līmenim.

2. Reglamentētais statuss

Šajā nodaļā apskatīti spēkā esošie starptautiskie, ES, HELCOM un nacionālie normatīvie akti attiecībā uz TBA un TFA. Sīkāka informācija sniegta 3A pielikumā.

Pašlaik visi iespējamie TBA un TFA lietojuma veidi ir labi reglamentēti, t. i., ierobežoti vai aizliegti.

ES direktīvas un regulas

Direktīva par tirdzniecības un lietošanas ierobežojumiem (76/769/EEK)

Pirmie ierobežojumi attiecībā uz pretapaugšanas krāsām tika noteikti 1989. gadā (saskaņā ar Direktīvu 89/677/EEK), un pēc tam tie tika pielāgoti atbilstoši tehniskajam progresam (piemēram, ar Direktīvu 1999/51/EEK un 2002/62/EEK), tomēr bija nepieciešams laiks līdz 2003. gadam, kad TBA lietošana uz visiem kuģiem tika nopietni ierobežota. ES Regula Nr. 782/2003 no 2003. gada 1. jūlija aizliedza organiskos alvas savienojumus saturošu krāsu lietošanu visu ES reģistrēto kuģu pretapaugšanas sistēmās, bet no 2008. gada 1. janvāra – uz visiem kuģiem, kas ienāk ES ūdeņos.

Regula (EK) Nr. 1907/2006, kas attiecas uz ķīmikāliju reģistrēšanu, vērtēšanu, licencēšanu un ierobežošanu (REACH)

Pašlaik aizliegums izmantot organiskos alvas savienojumus noteikts XVII pielikumā ES Regulai Nr. 1907/2006, kas ir attiecināma uz ķīmikāliju reģistrēšanu, vērtēšanu, licencēšanu un ierobežošanu (REACH) un ir tieši piemērojama visās ES dalībvalstīs. Tā grozījumi ir noteikti ar Regulu Nr. 552/2009. Organiskos alvas savienojumus **nav atļauts izmantot** kā biocīdus brīvas piesaistes krāsu sastāvā. Turklāt

tos nav atļauts laist tirgū vai izmantot kā pretapaugšanas vielas: a) uz visiem kuģiem, ko paredzēts izmantot jūrās, piekrastēs un grīvās, kā arī iekšzemes ūdensceļos un ezeros; b) būros, pludiņos, tiklos un jebkurās citās ierīcēs vai aprīkojumā, kas tiek izmantots zivju vai vēžveidīgo audzēšanai; c) jebkurās pilnīgi vai daļēji iegremdējamajās ierīcēs vai aprīkojumā, kā arī rūpnieciskām vajadzībām izmantojamo ūdeņu attīrīšanai.

Nākamie grozījumi *REACH* Nr. 276/2010 noteica stingrus ierobežojumus attiecībā uz alvorganisko savienojumu izmantošanu patēriņa precēs. Pēc 2010. gada 1. jūlija trīsaizvietotos alvorganiskos savienojumus, piemēram, tributilalvu un trifenilalvu, nav atļauts izmantot precēs, kurās (vai to daļā) šo vielu koncentrācija lielāka par to, kas ekvivalenta 0,1% alvas masas. Šim aizliegumam neatbilstošas preces pēc šī datuma aizliegts laist tirgū, izņemot preces, kas pirms šī pēdējā termiņa jau tiek izmantotas ES. No 2012. gada 1. janvāra līdzīgi aizliegumi tiks ieviesti arī attiecībā uz dibutilalvas savienojumiem maisījumos un precēs, kā arī dioktilalvas savienojumiem dažās precēs.

Atbilstoši *REACH* nosacījumiem TBAO ir identificēta arī kā noturīga, bioakumulatīva un toksiska viela.

Direktīva 98/8/EK par biocīdo produktu laišanu tirgū)

Biocīda organisko alvas savienojumu izmantošana ar Direktīvu 98/8 EK tika ierobežota, bet kopš 2006. gada 1. septembra ES tā ir aizliegta.

Direktīva 96/61/EK par piesārņojuma integrētu novēršanu un kontroli (IIPC))

IIPC neparedz nekādus specifiskus ierobežojumus attiecībā uz organisko alvas savienojumu nonākšanu vidē. Tomēr organiskie alvas savienojumi ir iekļauti piesārņotāju sarakstā, par kuriem jāziņo Eiropas Piesārņojošo vielu emisiju reģistram (*EPER*), ja ūdenī pārsniegta organisko alvas savienojumu izmešu sliekšņa vērtība (50 kg/a).

Direktīva 2000/60/EK, ar ko izveido sistēmu Kopienas rīcībai ūdens resursu politikas jomā (WFD)

Ar šo direktīvu tributilalvas savienojumi tiek iekļauti prioritāro bīstamo vielu (*PHS*) sarakstā. *WFD* 16. panta 6. punkts nosaka, ka *PHS* nopludināšana, emisija un zudumi jāpārtrauc vai pakāpeniski jāsamazina 20 gadu laikā pēc šim mērķim paredzēto pasākumu ieviešanas. Dalībvalstīm arī tiek prasīts veikt pasākumus *WFD* noteiktā mērķa – «laba stāvokļa» ūdenstilpēs – sasniegšanai līdz 2015. gadam.

Direktīva 2008/105/EK par vides kvalitātes standartiem (*VKS*), paredzot grozījumus citās direktīvās, attiecībā uz organiskajiem alvas savienojumiem kā ikgadējo vērtību nosaka 0,0002 µg/l un kā maksimālo koncentrāciju nosaka 0,0015 µg/l, ko nav atļauts pārsniegt, nodrošinot atbilstību «labam stāvoklim» ūdenstilpēs.

Bīstamo vielu un preparātu klasifikācija, iepakojšana un marķēšana (Direktīvas 67/548/EEK un 1999/45/EK)

Šīs direktīvas I pielikumā ir harmonizēta tributilalvas un trifenilalvas savienojumu klasifikācija.

Abi šie savienojumu veidi ir klasificēti kā bīstami videi, ļoti toksiski ūdens organismiem, un tie var izraisīt ilgstošu nevēlamu ietekmi ūdens vidē (N, R50–53).

Augu aizsardzības līdzekļu laišana tirgū (Direktīva 91/414/EEK)

Regula Nr. 2076/2002 no 2004. gada aizliedz TBAO izmantošanu. Saskaņā ar Komisijas Lēmumiem 2002/478/EK un 2002/479/EK TFA hidroksīdu un acetātu ES vairs nav atļauts izmantot kā pesticīdus.

Starptautiskie un reģionālie normatīvie akti

Starptautiskā Jūras organizācija (IMO) ir lēmusi starptautiskā līmenī aizliegt visas TBA/TFA savienojumus saturošās pretapaugšanas krāsas. Tas nozīmē, ka no 2003. gada 1. janvāra ne uz viena kuģa nav atļauts izmantot vai atkārtoti izmantot organiskos alvas savienojumus, kas darbojas kā kuģa pretapaugšanas sistēmas biocīdi, un no 2008. gada 1. janvāra visu kuģu korpusu pārklājumi, kas satur TBA/TFA saturošu pretapaugšanas krāsu, ir jānoņem vai paliekoši jāpārklāj ar citu materiālu. Šis lēmums arī nosaka inspekciju noteikumus un pienākumus, tām pārbaudot šo prasību ievērošanu.

OSPAR

OSPAR (Oslo un Parīzes konvencijā) ir sniegti divi ieteikumi attiecībā uz tributilalvas savienojumiem: PARCOM (Parīzes komisijas) ieteikums Nr. 87/1 attiecībā uz tributilsavienojumiem, kā arī PARCOM ieteikums Nr. 88/1 attiecībā uz pasākumiem, lai samazinātu organisko alvas savienojumu daudzumu, kas sasniedz ūdens vidi ar tādu darbību starpniecību, kuras saistītas ar kuģubūvi.

Turklāt organiskie alvas savienojumi ir iekļauti OSPAR sarakstā ar prioritārai rīcībai pakļautām ķīmikālijām. Šī lēmuma mērķis būs no 2020. gada pārtraukt organisko alvas savienojumu noplūdināšanu, emisiju un zudumus.

HELCOM

2007. gada novembrī HELCOM Baltijas jūras rīcības plānā TBA ir atzīta par «tādu bīstamo vielu, kas īpaši apdraud Baltijas jūras vidi». Tas nozīmē, ka valstīm jāveic pasākumi, lai atbrīvotos no piesārņojuma ar organiskajiem alvas savienojumiem un līdz 2012. gadam nodrošinātu labu vides stāvokli. Ar TBA ir saistīti arī trīs HELCOM ieteikumi: Nr. 20/4 par pretapaugšanas krāsām, Nr. 31E/1, kas īsteno HELCOM uzdevumu attiecībā uz bīstamajām vielām, (aizstāj Nr. 19/5) un Nr. 13/1 attiecībā uz izsmeltā piesārņojuma iznīcināšanu.

Roterdamas konvencija

2008. gadā Pušu Konferencē tika saskaņots Konvencijas III pielikumā iekļautais visu tributilalvas savienojumu saraksts un pieņemts vadlīniju dokuments, saskaņā ar kuru šī ķīmikāliju grupa tagad ir pakļauta iepriekš norunātajai procedūrai (PIC).

Stokholmas konvencija

Ir arī ieteikts organiskos alvas savienojumus iekļaut Stokholmas Konvencijas noturīgo organisko piesārņotāju sarakstā, bet nekādi turpmāki konkrēti lēmumi vēl nav pieņemti.

Valstīm specifiskas prasības

Daudzas Eiropas valstis ir ieviesušas nacionāla līmeņa pasākumus organisko alvas savienojumu tirdzniecības, izmantošanas un ietekmes kontrolei. Tomēr daudzus no šiem pasākumiem aizstāj jaunākie ES normatīvie akti. Dažas valstis (Zviedrija un Somija) ir ieviesušas vispārējus ierobežojumus saistībā ar pretapaugšanas krāsu izmantošanu uz kuģiem.

Brīvprātīgas vienošanās

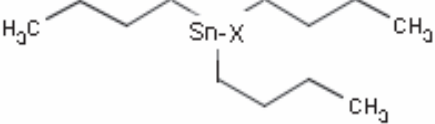
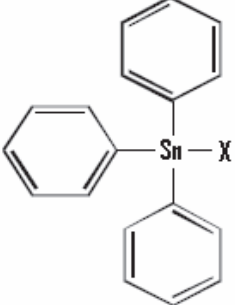
Organisko alvas savienojumu izmantošana absorbējošajos higiēnas produktos

Eiropas Vienreizējai lietošanai paredzēto un neausto materiālu apvienības (EDANA) biedri brīvprātīgi ir piekrituši nodrošināt, ka no 2000. gada izejmateriāli, kas saskaras ar lietotāju, saturēs < 2 mg/t TBA un < 10 mg/t katra atsevišķā organiskā alvas savienojuma (EDANA, 2007). Šīs maksimālās vērtības attiecas uz koncentrāciju izmantojamajos izejmateriālos, bet ne gatavajos higiēnas produktos. Tomēr ir svarīgi piebilst, ka TBA ir šo izstrādājumu piesārņotājs un ka viela nav pievienota ar nolūku. Lai gan higiēnas preču ražotāji un piegādātāji to kontrolē, joprojām pastāv aizdomas, ka organiskie alvas savienojumi šajos izstrādājumos galvenokārt nonāk piesārņojuma dēļ (piemēram, no ražotnēs esošajiem PVH putekļiem).

Organisko alvas savienojumu izmantošana silikonu saturoša cepampapīra sastāvā

Ziņojumā par ieteicamajām darbībām (RAR) teikts, ka Eiropas Silikonu centra (CES) biedri pēc neformālas brīvprātīgas vienošanās no 2002. gada ir pakāpeniski samazinājuši organisko alvas savienojumu izmantošanu, ražojot cepampapīru ar silikona pārklājumu (RPA, 2005). Lai gan RAR ir minēts, ka saskaņā ar 2003. gadā notikušās paraugu ņemšanas rezultātiem ar silikonu klātais cepampapīrs, kas satur organiskos alvas savienojumus, ticis importēts no valstīm ārpus ES (RPA, 2005), šā ziņojuma mērķu sasniegšanai CES ir apstiprinājis, ka silikona ražošanas uzņēmumi visā pasaulē ir pakāpeniski samazinājuši šādu organisko alvas savienojumu izmantošanu (CES, 2007).

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

Struktūrformula																																									
CAS numurs	<table border="0"> <tr><td>Tributilalva</td><td>TBA</td><td>688-73-3</td></tr> <tr><td>Tributilalvas benzoāts</td><td>TBAB</td><td>4342-36-3</td></tr> <tr><td>Tributilalvas hlorīds</td><td>TBAH</td><td>1461-22-9</td></tr> <tr><td>Tributilalvas fluorīds</td><td>TBAF</td><td>1983-10-4</td></tr> <tr><td>Tributilalvas linoleāts</td><td>TBAL</td><td>24124-25-2</td></tr> <tr><td>Tributilalvas metakrilāts</td><td>TBAM</td><td>2155-70-6</td></tr> <tr><td>Tributilalvas naftenāts</td><td>TBAN</td><td>85409-17-2</td></tr> <tr><td>Tributilalvas oksīds</td><td>TBAO</td><td>56-35-9</td></tr> </table>	Tributilalva	TBA	688-73-3	Tributilalvas benzoāts	TBAB	4342-36-3	Tributilalvas hlorīds	TBAH	1461-22-9	Tributilalvas fluorīds	TBAF	1983-10-4	Tributilalvas linoleāts	TBAL	24124-25-2	Tributilalvas metakrilāts	TBAM	2155-70-6	Tributilalvas naftenāts	TBAN	85409-17-2	Tributilalvas oksīds	TBAO	56-35-9	<table border="0"> <tr><td>Triphenilalva</td><td>TFA</td><td>668-34-8/892-20-6</td></tr> <tr><td>Triphenilalvas acetāts</td><td>TFAA</td><td>900-95-8</td></tr> <tr><td>Triphenilalvas hlorīds</td><td>TFAH</td><td>639-58-7</td></tr> <tr><td>Triphenilalvas fluorīds</td><td>TFAF</td><td>379-52-2</td></tr> <tr><td>Triphenilalvas hidroksīds</td><td>TFAH</td><td>76-87-9</td></tr> </table>	Triphenilalva	TFA	668-34-8/892-20-6	Triphenilalvas acetāts	TFAA	900-95-8	Triphenilalvas hlorīds	TFAH	639-58-7	Triphenilalvas fluorīds	TFAF	379-52-2	Triphenilalvas hidroksīds	TFAH	76-87-9
Tributilalva	TBA	688-73-3																																							
Tributilalvas benzoāts	TBAB	4342-36-3																																							
Tributilalvas hlorīds	TBAH	1461-22-9																																							
Tributilalvas fluorīds	TBAF	1983-10-4																																							
Tributilalvas linoleāts	TBAL	24124-25-2																																							
Tributilalvas metakrilāts	TBAM	2155-70-6																																							
Tributilalvas naftenāts	TBAN	85409-17-2																																							
Tributilalvas oksīds	TBAO	56-35-9																																							
Triphenilalva	TFA	668-34-8/892-20-6																																							
Triphenilalvas acetāts	TFAA	900-95-8																																							
Triphenilalvas hlorīds	TFAH	639-58-7																																							
Triphenilalvas fluorīds	TFAF	379-52-2																																							
Triphenilalvas hidroksīds	TFAH	76-87-9																																							
Uzliesmošanas spēja	Tributilalvas oksīds ir uzliesmojošs, tomēr neveido eksplozīvus maisījumus ar gaisu.																																								
Empīriskā formula	$C_{12}H_{27}Sn-X$ $(C_4H_9)_3Sn-X$	$C_{18}H_{15}SnX$ $(C_6H_5)_3Sn-X$, kur X ir anjons vai funkcionālā grupa ar negatīvu lādiņu, piemēram, hlorīda, hidroksi- vai acetāta jons.																																							
Pazīstamākie sinonīmi	<p>Rūpniecībā nozīmīgi tributilalvas atvasinājumi ir tributilalvas oksīds (TBAO), tributilalvas benzoāts (TBAB), tributilalvas linoleāts (TBAL), tributilalvas metakrilāts (TBAM), tributilalvas fluorīds (TBAF), tributilalvas hlorīds (TBAH), tributilalvas fosfāts un tributilalvas naftenāts (TBAN).</p> <p>Prečzīmes un preparātu nosaukumi <i>Biomet, Antifouling Alusea, Antifouling Alusea Classic, Antifouling Alusea Turbo, Antifouling Seaconomy, Antifouling Seamate, ABC#1 Antifouling, AF Seaflo Mark 2-1, AF Seaflo Z-100 LE-Hs-1, C-clean6000, Intersmooth Hisol BF0270/950/970 sērija, Intersmooth, Interswift, Hempel's Antifouling Nautic HI 76900, Hempel's Antifouling Nautic SP- ACE, Sigmaplane HB, Sigmaplane HA, Sigmaplane TA (UZMANĪBU! Šis nav pilns saraksts.)</i></p>	Triphenilstannāns, triphenilstannilhidrīds, triphenilalva un triphenilalvas hidrīds																																							
Stāvoklis istabas temperatūrā	<table border="0"> <tr><td>TBA</td><td>n. n.</td></tr> <tr><td>TBAB</td><td>Caurspīdīgs šķidrums dzeltenā krāsā</td></tr> <tr><td>TBAH</td><td>n. n.</td></tr> <tr><td>TBAF</td><td>Kristāli</td></tr> <tr><td>TBAL</td><td>n. n.</td></tr> <tr><td>TBAM</td><td>n. n.</td></tr> <tr><td>TBAN</td><td>Dzeltenbrūns šķidrums</td></tr> <tr><td>TBAO</td><td>Šķidrums</td></tr> </table>	TBA	n. n.	TBAB	Caurspīdīgs šķidrums dzeltenā krāsā	TBAH	n. n.	TBAF	Kristāli	TBAL	n. n.	TBAM	n. n.	TBAN	Dzeltenbrūns šķidrums	TBAO	Šķidrums	Cietas, bezkrāsainas vielas																							
TBA	n. n.																																								
TBAB	Caurspīdīgs šķidrums dzeltenā krāsā																																								
TBAH	n. n.																																								
TBAF	Kristāli																																								
TBAL	n. n.																																								
TBAM	n. n.																																								
TBAN	Dzeltenbrūns šķidrums																																								
TBAO	Šķidrums																																								

Iztvaikošana		Zems tvaiku spiediens 50°C temperatūrā un pie spiediena < 2 mPA
Šķīdība ūdenī	Nešķīst ūdenī 25°C temperatūrā. Šķīst benzolā un toluolā.	TFA savienojumi ir lipofili un maz šķīst ūdenī, parasti daži mg/l pie neitrāla pH.
Reaģētspēja vai noārdīšanās produkti	Ūdenī gaismas ietekmē (fotolīzes rezultātā) un mikroorganismu iedarbības (biodegradācijas) rezultātā TBA var noārdīties par mazāk toksisko dibutilalvu un monobutilalvu. Vielas sadalīšanās pusperiods ir no dažām dienām līdz dažām nedēļām, tomēr, ja TBA ir uzkrājusies jūras nogulsnēs un ir pilnīgi izslēgta skābekļa iedarbība, TBA sadalīšanās pusperiods var būt vairāki gadi. Tādēļ ir risks, ka ūdeņi ar lielu nogulšņu daudzumu, piemēram, ostās un upes grīvās, vairākus gadus var būt piesārņoti ar TBA.	
Toksikoloģiskā un ekotoksikoloģiskā informācija	Ūdensorganismu čaulu anomālijas	Kalcija metabolisma traucējumu dēļ TBA izraisa jūras austeru čaulas biezuma palielināšanos.
	Sterils dzimums	Aprakstīts, ka jūras gliemežu mātītēm attīstās tēviņiem raksturīgas dzimum pazīmes. Sterils dzimums aprakstīts 72 sugu jūras dzīvniekiem. Lai Nucella lapillus attīstītos dzimum pazīmju pārmaiņas, kas izraisa sterilitāti, nepieciešamās TBA koncentrācijas ir tikai 2,4 ng/l.
	Jūras zīdītājdzīvnieki	ASV un Āzijas dienvidaustrumos, kā arī Adrijas un Melnajā jūrā vaļu, delfīnu un roņu dzimtas dzīvnieku organismā ir konstatētas TBA pēdas. TBA tiek uzņemta ar pārtikas ķēdes starpniecību.
	Vājāka pretestība infekcijām	Pētījumu rezultāti ir apstiprinājuši, ka TBA vājina zivju, piemēram, plekstu un pārējo plakanzivju, kas dzīvo tuvu jūras dibenam un ir pakļautas relatīvi lielās TBA koncentrācijas iedarbībai, īpaši zonās ar dūņainām nogulsnēm, spēju pretoties infekcijām.
	Toksiska mikstmiešiem	TBA ir īpaši toksiska mikstmiešiem. Attiecībā uz divvāku moluskiem TBA iedarbīgā koncentrācija jeb IK_{50} ir 1000 reižu mazāka nekā jebkuras citas jūras vidē nonākušas toksiskas vielas iedarbīgā koncentrācija. ⁴
		TBA ir toksiska arī cilvēkam. Tā ietekmē cilvēka imūnsistēmu un stimulē gēnus, kas izraisa taukdaudu šūnu augšanu un aptaukošanos ⁵⁶⁷ . Tributīlvas savienojumi ir vidēji vai ļoti noturīgas organiskas piesārņojuma vielas, kas bioloģiski koncentrējas līdz jūras plēsīgo dzīvnieku barības ķēdes līmenim.

4 His E, Beiras R, Seaman MNL (1999). «The assessment of marine pollution: bioassays with marine embryos and larvae». Advances in marine biology 37: 1–178.

5 R oterdamas konvencijas par procedūru, saskaņā ar kuru starptautiskajā tirdzniecībā dodama iepriekš norunāta piekrišana attiecībā uz dažām bīstamām ķīmiskām vielām un pesticīdiem, Sekretariāts (2006. g. novembrī). «Draft Decision Guidance Document for Tributyltin Compounds». ANO Vides programma

6 Staff (03.12.2008.) «Persistent Pollutant May Promote Obesity». Science daily.

7 Dan Minchin, Eberhard Stroben, Jörg Oehlmann, Barbara Bauer, Colm B. Duggan and Michael Keatinge (1996). «Biological indicators used to map organotin contamination in Cork Harbour, Ireland». Marine Pollution Bulletin 32: 188.

4. Izmantošana

Komerčiāli izmantojamie organiskie alvas savienojumi ir raksturīgi ar daudzām organiskajām funkcionālajām grupām molekulas struktūrā. Četraizvietotie savienojumi tiek izmantoti tikai kā citu organisko savienojumu sintēzes starpprodukti. Trīsaizvietotie organiskie alvas savienojumi tiek izmantoti kā biocīdi, pesticīdi un starpprodukti citu ķīmikāliju ražošanai. Vienaizvietotie un divaizvietotie organiskie alvas savienojumi parasti tiek apskatīti kopā un izmantoti kā PVH stabilizatori, katalizatori un stikla pārklājumos.

Galvenie organisko trīsaizvietoto alvas savienojumu lietojuma veidi.

	Izstrādājumi	Vielas
Biocīdi	Pretapaugšanas krāsas	Tributilalvas (TBA) un trifenilalvas (TFA) savienojumi.
	Koksnes konservanti	Šajos izstrādājumos visbiežāk izmantotie TBA savienojumi ir <i>TBA</i> naftenāts un <i>TBA</i> oksīds.
	Pesticīdi daudziem pārtikas graudaugiem un krāšņumaugiem	Organiskie trīsaizvietotie alvas savienojumi: trifenilalvas, tricikloheksilalvas un trineofenilalvas savienojumi
	Citi biocīdie lietojuma veidi ir izmantošana ūdens dzesēšanas sistēmās, koksnes masas rūpnīcās un papīrfabrikās, alusdarītavās, ādu apstrādē un tekstilfabrikās. Tiek uzskatīts, ka daudzi organiskie alvas savienojumi tiek izmantoti riteņbraucēju īsbiksēs, nealergēnos spilvenos, apavu starpzolēs un aerosolos «atlēta pēdas» ārstēšanai (ES tas vairs nav atļauts, jo Direktīvā par biocīdajiem produktiem organiskie trīsaizvietotie alvas savienojumi nav minēti. Tomēr apstrādātus materiālus, kas satur šīs vielas, joprojām var importēt no valstīm ārpus ES).	TBA savienojumi
PVH stabilizatori	Stabilizatori PVH, kas paredzēti pārtikas, nepārtikas un farmaceitisko produktu iepakojšanai, būvmateriāliem (izmantojot kā plēvju, lokšņu, cauruļu un profilu materiālu), PVH sandalēm un cimdiem, T kreklu apdrukai ar PVH, saspiežamām PVH pudelēm, PVH maisiem, bērnu baseiniem, cietajām PVH plēvē un grīdu/sienu pārklājumiem no PVH materiāla.	Mono- un/vai di- metilalva, butilalva, oktilalva un dodecilalva (pēdējā nav apstiprināta).

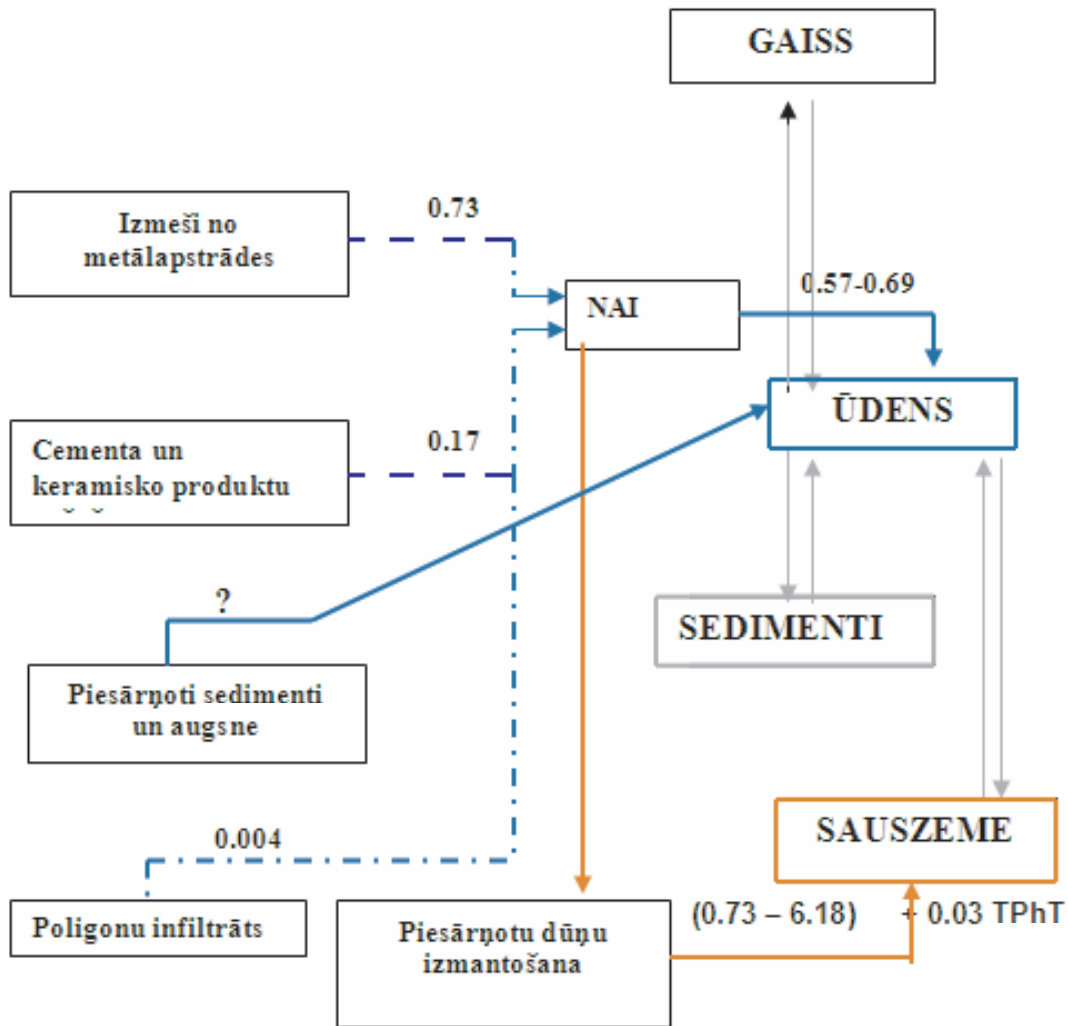
	Izstrādājumi	Vielas
Pārklājumi stiklam	Organiskie alvas savienojumi tiek izmantoti ķīmisko tvaiku izgulsnēšanas procesos, lai uz stikla radītu alvas dioksīda (SnO ₂) slāni un aizsargātu pudeļu ārpusi. Šie izstrādājumi uz alvas oksīda bāzes tiek izmantoti saules gaismas kontrolei un siltuma zudumu samazināšanai.	Mono- vai dibutilalvas savienojumi (monobutilalvas hlorīds jeb MBAH)
Katalizatori	Kā esterifikācijas reakciju katalizatori, poliolefinu antioksidanti silikonu ražošanai, elektroizgulsnēšanai, poliuretāna izstrādājumos.	Organiskie vienaizvietotie un/vai divaizvietotie alvas savienojumi

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti un izplatīšanās ceļi

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais TFA/TFA daudzums Latvijā (kg/gadā)

- > Izstrādājumu plūsma
- > Emisija āra gaisā
- - -> Emisija iekštelpu gaisā
- > Emisija virsmas ūdeņos
- - -> Emisija notekūdeņos
- > Emisija uz zemes



Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

TBA savienojumi viegli saistās ar cietajām daļiņām un piesārņo nogulsnes (*Feenestra et al.* 2009., p 16). Tātad absorbcija un desorbcija ir atkarīga no nogulšņu stāvokļa un nogulsnēs bioloģiskā noārdīšanās ir ievērojami lēnāka nekā ūdenī (*HELCOM*, 2009., p 19). Tā kā spēkā ir atbilstošas regulas un izmantot TBA pretapaugšanas krāsu sastāvā ir aizliegts, pastāv vienots uzskats, ka TBA koncentrācija virsmas ūdeņos strauji samazinās. Tomēr pēc ilggadējas TBA kā biocīdas vielas izmantošanas pretapaugšanas krāsu sastāvā ir risks, ka nogulsnes, īpaši kuģubūvētavās un ostās, satur daudz TBA. Jūras ostās un kuģubūvētavās TBA koncentrācija samazinās lēni, jo vairāk TBA ir saistīta ar nogulsnēm. Atkārtotas šo piesārņoto nogulšņu suspendēšanas dēļ var atbrīvoties daudz TBA, ūdenī radot augstu šīs vielas koncentrāciju.

Tā kā TBA tik viegli absorbējas nogulsnēs, augsta tās koncentrācija var ievērojami ietekmēt ūdenstilpju faunu un floru. Vairākās ES valstīs jūras produktos (izņemot zivis) ir konstatēta liela organisko alvas savienojumu koncentrācija (*EFSA*, 2004.; citēts *RPA*, 2005.), un “visās jūrās TBA līmenis divvāku gliemju organismā bija tik augsts, ka šie gliemji dzīvniekiem radīja nozīmīgu nevēlamu blakusparādību risku» (*HELCOM*, 2009., p 19). Dānijā veiktajā pētījumā, kura rezultātus citējis *HELCOM*, ir novērots, ka TBA ir konstatējama visā tropisko jūru barības tīklā – no jūraszālēm līdz bezmugurkaulniekiem, zivīm, putniem un zīdītājiem. Turklāt vislielākā vielas koncentrācija ir novērota delfīnu organismā, šķiet, tādēļ, ka vienā barības ķēdes posmā uzkrāšanās dažādu sugu organismos atšķiras. TBA bioakumulācija ir atkarīga no vides pH, un tiek uzskatīts, ka zem pH 6,5 tā ir vāja (*ECHA*, 2008.). TBA zivju vai jūras zīdītāju aknās uzkrājas vairāk nekā muskuļos. Plekstu pētījumos novērots, ka TBA ir uzņemta kopā ar barību. TBA bojā endokrīno sistēmu (tostarp dažu jūras un saldūdens mīkstmiešu endokrīno sistēmu). Jūras vēderkājiem tas var izraisīt sterilā dzimuma rašanos (sievīšie organismi maskulinizējas, un tas izraisa populācijas sterilizāciju) un hermafroditismu (vīrišķajiem organismiem attīstās sievišķie dzimumorgāni; parādība ir gandrīz pilnīgi specifiska parastajiem jūras ēdamgliemežiem).

TBA ir toksiska arī cilvēkam. Tā ietekmē cilvēka imūnsistēmu un stimulē gēnus, kas izraisa taukaudu šūnu augšanu un aptaukošanos. Tributīlālvas savienojumi ir vidēji vai ļoti noturīgas organiskas piesārņojuma vielas, kas bioloģiski koncentrējas līdz jūras plēsīgo dzīvnieku barības ķēdes līmenim.

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats

Tā kā TBA/TFA izmantošana pašlaik ir stingri reglamentēta (aizliegta vai ierobežota), galvenie jaunākie piesārņojuma avoti un atbilstošie pasākumi pārsvarā ir saistīti ar vēsturisko piesārņojumu vai piesārņojumu, kas joprojām iespējams pārejas periodā, kamēr vēl nav stājušies spēkā visi normatīvie akti, t. i., pasākumos galvenā uzmanība tiek pievērsta vides atveseļošanas **paātrināšanai**. Tiek izraudzīti un vērtēti atšķirīgi emisijas samazināšanas pasākumi par katru izvēlēto emisijas avotu. Tabulā dots attiecībā uz TBA/TFA izvēlēto pasākumu pārskats.

Pārskats par analizētajiem pasākumiem un atbilstošie TBA/TFA avoti.

	Pasākums	Avots	Samazināšanas potenciāls
1	Grunts izsmelšana	Atkārtota suspensijas veidošanās piesārņoto nogulšņu izsmelšanas laikā	V-L
2	TBA/TFA saturošo nogulšņu nenogremdēšana jūrā	Izsmeltās piesārņotās nogulsnes	L
3	Stabilizācija un sacietināšana	Izsmeltās piesārņotās nogulsnes	V
4	Attīrīšanas iekārtu nogulšņu neizgāšana uz sauszemes	Attīrīšanas iekārtu nogulsnes	L
5	Kontrolēta uzglabāšana pildizgāztuvēs	Pildizgāztuvēs uzglabājamās attīrīšanas iekārtu nogulsnes, atkritumi/nogulsnes no kuģubūvētavām, noplūde no pildizgāztuvēm, piesārņotas nogulsnes	L
6	Notekūdeņu attīrīšana kuģubūvētavās	Kuģubūvētavu doku notekūdeņi	L

L – liels; V – vidējs

6.1. Grunts izsmelšana

TBA/TFA viegli saistās ar cietajām daļiņām un piesārņo nogulsnes (Feenestra et al., 2009.). Tiek uzskatīts, ka šo vielu sadalīšanās pusperiods aerobās nogulsnēs ir 1–2 gadi, bet anaerobās nogulsnēs tas ir līdz 10 reizēm ilgāks. Pēc ilggadējas TBA kā biocīdas vielas izmantošanas pretapaugšanas krāsu sastāvā nogulsnes, īpaši kuģubūvētavās un ostās, satur daudz TBA. Jūras ostās un kuģubūvētavās TBA koncentrācija samazinās lēni, jo vairāk TBA ir saistīts ar nogulsnēm. **Šādu nogulšņu izsmelšanas laikā atkārtota suspensijas veidošanās** ūdenī var radīt lielu organisko alvas savienojumu koncentrāciju (**0,1% līdz 5%**).

Grunts izsmelšana ir droša un precīza metode, ar kuras palīdzību var atbrīvoties no piesārņotām nogulsnēm. Grunts izsmelšana līdz minimumam samazina atkārtotu piesārņojuma vielu suspensijas veidošanos, ļauj pilnībā atbrīvoties no visām piesārņotajām nogulsnēm, līdz minimumam samazina izsmeltā ūdens daudzumu un mazina pārmērīgu izsmelšanu (pārmērīgu tīro nogulšņu izsmelšanu). Iespējams izmantot divus galvenos smēlēju veidus – **mehāniskos un hidrauliskos** (vai to hibrīdus). Labākai veiktspējai vidē mehāniskie smēlji ir aprīkoti ar dubultām malām, gumijas blīvēm un īpašu ventilācijas sistēmu. Hidrauliskā smēlēja irdinātājs ir aprīkots ar vairogu atkārtotas suspensijas veidošanās kontrolei un ieplūstošā ūdens daudzuma samazināšanai līdz minimumam. Abu tipu smēlji ir aprīkoti ar papildinstrumentiem, piemēram, **monitoriem (video, skaņas utt.)**, lai operatoriem nodrošinātu atgriezenisko saiti, un **globālās pozicionēšanas sistēmu jeb GPS** smelšanas papildu precizitātei. Darba zonās var būt arī **vairākstaciju iekārtas novērojumiem reālajā laikā** – tās pilda agrās brīdināšanas sistēmas funkcijas un smelšanas laikā palīdz kontrolēt jebkuru nozīmīgu atkārtotu nogulšņu suspensijas veidošanos vai to noplūdi ūdenī. Ap smelšanas vietām tiek izvietotas **stingras barjeras, piemēram, kesoni, sanesu vairogi vai sanesu barjeras**, lai atkārtoti suspendētās nogulsnes neaiznestu straume.

Metodes efektivitāte, t. i., TBA koncentrācijas samazināšanās atkarībā no izvēlētās smelšanas metodes, var būt no 50% līdz 100% (Socopse projekts).

Izmaksas galvenokārt ir atkarīgas no nogulšņu atrašanās vietas un stāvokļa, apstrādes metodes utt.

Plašāki darbi ar mērogu saistītā ietaupījuma dēļ ir lētāki. Ar smēlējiem saistīto izmaksu atšķirības ir pietiekami mazas, tāpēc smēlēja izvēlē izdevumu apmērs ir viens no nenozīmīgākajiem apsvērumiem. Vissvarīgākie jautājumi ir saistīti ar fiziskajiem ierobežojumiem smelšanas vietā un smēlēju, kā arī ar alternatīvu apstrādi un atbrīvošanos no nogulsnēm.

Izmaksas ir 13,2–44 eiro par kubikmetru (http://www.dredge.com/pdf/sierra_endorsement.pdf).

Nogulšņu izsmelšana ietekmē jebkurus piesārņotājus, kam ir tendence saistīties ar nogulsnēm, piemēram, smagos metālus, ftalātus, PHB utt. Tā samazina arī pārmērīgu tīro nogulšņu un ūdens izsmelšanu, kas palielina papildu attīrīšanas nepieciešamību un izdevumus. Turklāt tā mazāk traucē dzīvo organismu vidi un mazāka saduļļojuma dēļ mazāk kaitē ūdens faunai.

6.2. TBA/TFA saturošo nogulšņu nenogremdēšana jūrā

HELCOM ir ziņojusi, ka Baltijas jūras reģiona valstis Baltijas jūrā nogremdē aptuveni **10 miljonu tonnu (sausā masa)** izsmeltā materiāla. Piemēram, Somijā ir noteikta TBA koncentrācija nogulšņu nogremdēšanas vietā, un tā mainījās no < 1 līdz 580 µg/kg (pēc TBA sausā svara). Šāda koncentrācija ir daudz augstāka par jūras dibena iemītniekiem prognozēto drošo koncentrāciju (*PNEC*). Vairumā valstu šajos izsmeltajos materiālos tiek kontrolēta smago metālu koncentrācija, tomēr tikai dažās valstīs tiek kontrolēta arī organisko alvas savienojumu koncentrācija. Ziņots, ka trijās valstīs vidējā TBA/TFA koncentrācija (mg TBA vai TFA/t) izsmeltajos materiālos bija attiecīgi **1,2–47 un 0,06 mg tonnā izsmeltā materiāla**. Aprēķināts, ka kopējais iespējamais TBA daudzums, ko Baltijas jūras reģiona valstis Baltijas jūrā izgāzušas kopā ar izsmeltajiem materiāliem, varētu būt 12–470 TBA un 0,6 kg TFA gadā.

Tā kā TBA tiek uzskatīta par ļoti toksisku piesārņotāju (*PNEC* jūras dibena iemītniekiem un vides standartam atbilstošā koncentrācija ūdeņu virspusē ir ļoti zema), tika apsvērtas iespējas nenogremdēt TBA/TFA saturošas nogulsnes. Šādā gadījumā jāizmanto citas utilizācijas metodes. Par alternatīvu metodi tiek uzskatīta uzglabāšana pildizgāztuvēs un sacietināšana/stabilizācija.

Šī TBA/TFA avota ietekmi var samazināt, ja pilnībā tiek pārtraukta izsmeltā materiāla nogremdēšana jūrā.

Tā kā navigācijas vajadzībām smelšana tomēr turpināsies, ar šo pasākumu saistītās izmaksas tika apskatītas, ņemot vērā iespējamās papildizmaksas, ko palielina alternatīvās izsmeltā materiāla utilizācijas metodes. Alternatīvās metodes var būt ļoti dārgas.

Izskatītās alternatīvas nogulšņu nogremdēšanai jūrā bija uzglabāšana pildizgāztuvēs – ļoti dārga metode (150–200 eiro/m³; *Svedberg, Bo et al., 2010.*) – vai, piemēram, lētākā un ilgtspējīgākā (salīdzinājumā ar izgāšanu jūrā vai uz sauszemes) stabilizācija/sacietināšana (20–50 eiro/m³; *Svedberg, Bo et al., 2010.*). Šīs izmaksas ietver arī parastos izdevumus, kas saistīti ar izsmelšanu, transportēšanu utt.

Izsmelto nogulšņu nenogremdēšana jūrā varētu arī ievērojami samazināt citu, ar nogulsnēm (piemēram, smago metālu) saistītu piesārņotāju nonākšanu jūrā. Tomēr alternatīvās metodes noteikti nedrīkstētu radīt citu negatīvu ietekmi uz vidi, piemēram, intensīvu zemes platību izmantošanu pildizgāztuvēm, emisiju gaisā transportēšanas laikā, noplūdi no pildizgāztuvēm un konstrukcijām, ja netiek nodrošināta pareiza kontrole.

6.3. Stabilizācija un sacietināšana ex situ

Piekrastes zonās, ostās un upju grīvās ir daudzi «karstie punkti» ar ļoti piesārņotām nogulsnēm, kas jāizsmel navigācijas nodrošināšanai vai attīrīšanai no piesārņojuma. Šādu piesārņotu nogulšņu uzglabāšana pildizgāztuvēs ir ļoti dārga, turklāt augstās piesārņotāju koncentrācijas dēļ šīs nogulsnes nav iespējams arī izgāzt jūrā.

Metodes lietderība un efektivitāte ir atkarīga no piesārņotāju veida un vietas īpašībām. *Ex situ* stabilizējamo/sacietināmo piesārņotāju mērķgrupa galvenokārt ir neorganiskās vielas, tostarp radionuklīdi. Lielākajai daļai stabilizācijas/sacietināšanas veidu ir raksturīga ierobežota efektivitāte attiecībā uz organiskajām vielām un pesticīdiem (izņēmums ir vitrifikācija, kas iznīcina vairumu organisko piesārņotāju). Tomēr ir novērots, ka *pucolāna/portlandcements* metode (saistībā ar to pēdējo gadu laikā izmēģinājuma un pilna mēroga pētījumos ir testētas jaunas modernu saistvielu/maisījumu formas (bez cementa vai kombinācijā ar to) ar piedevām vai bez tām, ievērojami samazina organisko vielu spēju izdalīties no stabilizētām piesārņotajām nogulsnēm (salīdzinājumā ar pašām nogulsnēm). Gadījumu pētījumos ir novērots, ka ar šīs metodes palīdzību iespējams panākt niecīgu TBA noplūšanas spēju.

Izmaksas ir 100–250 eiro/m³ (Larsson et al., 2011., SMOCS) vai 20–50 eiro/m³ (Svedberg, Bo et al., 2010.).

Šī metode ir ļoti piemērota šādiem piesārņotājiem: smagie metāli, policikliskie aromātiskie ogļūdeņraži (mazā koncentrācijā), PHB (mazā koncentrācijā) un radionuklīdi. Negatīvo ietekmi uz vidi samazina vājinātā piesārņotāju spēja iekļūt un noplūst vidē (salīdzinājumā ar to sākotnējo stāvokli). Lokālu negatīvu ietekmi var radīt paaugstināts vides pH līmenis. Šo izstrādājumu iespējams izmantot kā būvmateriālu, aizstājot citus dabiskos resursus, turklāt nav nepieciešama zeme pildizgāztuvju vajadzībām. Rūpnieciskos blakusproduktus vai atkritumus, piemēram, lidojošus pelnus, izdedžus, ģipša produktus un kaļķus iespējams utilizēt ar saistvielu maisījumiem, tā samazinot nepieciešamību pēc komerciālajām saistvielām un ietaupot ar tām saistītos izdevumus.

Metode ir pilnīgi izstrādāta un izmantojama, turklāt tehniski droša. Tomēr ir nepieciešamas rūpīgi izstrādātas laboratoriskas pārbaudes, lai novērtētu metodes piemērotību konkrētajai vietai.

Ierobežojumi

- Vides apstākļi var (teorētiski) ietekmēt piesārņotāju ilgtermiņa imobilizāciju.
- Daži procesi izraisa nozīmīgu tilpuma palielināšanos (līdz divām reizēm salīdzinājumā ar sākotnējo tilpumu).
- Daži atkritumu veidi nav savienojami ar dažādiem procesiem. Parasti ir nepieciešami apstrādes iespēju pētījumi.
- Liela/ļoti liela organisko vielu koncentrācija (> 10% masas) var traucēt cementēšanos/sacietēšanu.
- Attiecībā uz daudzām piesārņotāju un procesu kombinācijām nav pierādīta ilgtermiņa (> ~ 30 gadu) efektivitāte.
- Šī metode nevājinās neviena piesārņotāja noplūšanas spēju.

Izstrādājumu nav iespējams izmantot kā būvmateriālu, kas aizstāj citus dabiskos resursus, krastmalām, ēku pamatiem, auto stāvlaukumu pamatnēm un piesārņotu cietu materiālu/nogulšņu uzglabāšanas vietu pārklāšanai vai tvērtēm. Nav nepieciešama zeme pildizgāztuvēm. Iespējams lētāk utilizēt rūpnieciskos blakusproduktus, piemēram, lidojošus pelnus, izdedžus, ģipša produktus un kaļķus, šim nolūkam neizmantojot pildizgāztuves.

6.4. Attīrīšanas iekārtu nogulšņu neizgāšana uz sauszemes

Butilalvas savienojumi, piemēram, TBA, TFA un MBA, ir visai izplatīti organiskās alvas savienojumi ūdens attīrīšanas iekārtu nogulsnēs. Vislielākā koncentrācija konstatēta attīrīšanas iekārtās ieplūstošajos notekūdeņos un **nogulsnēs**, bet izplūstošajā ūdenī tā ir mazāka. Tas apstiprina, ka ūdens attīrīšanas iekārtas parasti efektīvi attīra no organiskajiem alvas savienojumiem, kas no notekūdeņiem pāriet nogulsnēs. TFA notekūdeņos (pat neattīrītos), kas nonākuši ūdens attīrīšanas iekārtās, nav konstatēta.

Notekūdeņu nogulšņu utilizācija augsnes uzlabošanai (mēslošanai) izraisīs organisko alvas savienojumu atkārtotu nonākšanu vidē. Ar augsnes uzlabotāju starpniecību TBA var nonākt augsnē un gruntsūdeņos, tādēļ to var uzsūkt augi un šādā veidā ievadīt barības ķēdē.

Ar TBA/TFA piesārņotu nogulšņu neizgāšana uz sauszemes varētu novērst organisko alvas savienojumu nonākšanu vidē ar augsnes starpniecību. Tomēr tad nogulšņu utilizācijai jāizmanto citas metodes. Kā alternatīva metode tiek apsvērta nogulšņu uzglabāšana pildizgāztuvēs un kremācija.

Ar TBA/TFA piesārņotu nogulšņu neizgāšana uz sauszemes varētu pilnībā novērst organisko alvas savienojumu nonākšanu vidē no šī avota.

Ar šo metodi saistītās izmaksas varētu būt tādas pašas kā palielinātās izmaksas, kas saistītas ar alternatīvajām nogulšņu utilizācijas metodēm, piemēram, kremāciju vai uzglabāšanu pildizgāztuvēs.

Nogulšņu iznīcināšanas izmaksas, eiro par tonnu sausās masas

	ES, 2002.	RPA, 2008.
Lauksaimniecība	110–160	126–185
Kompostēšana	210–250	280
Kremācija	260–350	339–417
Uzglabāšana pildizgāztuvēs	260–350	309

Ūdens attīrīšanas iekārtu nogulsnes satur daudzus citus piesārņotājus, īpaši tos, kam ir tendence saistīties ar daļiņām, piemēram, smagos metālus, alkilfenolus, ftalātus utt., kas pēc piesārņoto nogulšņu izgāšanas uz sauszemes atkal nonāk vidē. Tie var iekļūt augsnē un noplūst gruntsūdeņos, iztvaikot gaisā vai uzsūkties augos, tā nonākot barības ķēdē. Arī šīs alternatīvās metodes var negatīvi ietekmēt vidi. Tādējādi kremācija rada izmešus gaisā (daļiņas, skābās gāzes, siltumnīcas gāzes, smagos metālus, gaistošas organiskās vielas utt.), augsnē (pelnu un dūmgāzu atliekas pildizgāztuvēs, gaisā esošo izmešu nosēšanos) un ūdenī (izmantojot gāzu attīrīšanu ar šķīdumu). Ar pildizgāztuvēm saistītās darbības izraisa emisiju gaisā (galvenokārt siltumnīcas gāzes, piemēram, metānu un oglekļa dioksīdu, kuru daudzums samazinās pēc bioloģisko gāzu savākšanas un sadedzināšanas), augsnē un nogremdēšanas vietu ūdeņos (dažādas vielas, piemēram, jonus, smagos metālus, organiskās vielas un mikroorganismus noplūdušajā materiālā).

Nogulšņu vai no tām iegūto materiālu izkliedēšana sauszemē daļēji aizstāj konvencionālos mēslojuma veidus, jo šie materiāli satur vielas ar lauksaimniecisku vērtību. Tie satur arī organiskās vielas, tomēr tādā formā un koncentrācijā, kas mazāka par to, kura varētu nodrošināt nozīmīgu pozitīvu ietekmi uz augsnes fizikālajām īpašībām. Nogulšņu neizmantošana pastiprina citu mēslojuma veidu vai resursu izmantošanu. Biogāzi iespējams arī savākt un izmantot par kurināmo. To sadedzinot, iespējams ražot enerģiju.

Tomēr šīs alternatīvas var palielināt kopējās notekūdeņu attīrīšanas izmaksas, kas būtu jāsedz no ūdens attīrīšanas iekārtām atkarīgajiem cilvēkiem.

POLIBROMDIFENILĒTERI

1. Vispārēja informācija par vielām

Polibromdifenilēteri jeb PBDE ir organiski broma savienojumi, kas galvenokārt tiek izmantoti nedegošu materiālu sastāvā. Šīs grupas vielām vislielākā nozīme ir tādās rūpniecības nozarēs, piemēram, **būvmateriālu** (īpaši izolējošo putu) **ražošanā, elektrisko un elektronisko iekārtu plastmasas daļu ražošanā un tekstilmateriālu** (īpaši mēbeļrūpniecībā izmantojamo) **ražošanā un apstrādē**.

Šīs vielas ir galvenās sastāvdaļas komerciāli pieejamajos izstrādājumos, kas bieži tiek izmantoti kā nedegoši materiāli mēbeļu putās (pentaBDE), plastmasās televizoru korpusos, sadzīves elektronikā, kabeļu izolācijā, drapēriju un apšuvuma apakšējiem pārklājumiem (dekaBDE), plastmasās personālajiem datoriem un mazajai sadzīves tehnikai (oktaBDE). Šo vielu priekšrocība ir spēja mazināt aizdegšanās risku un degšanas izplatīšanās ātrumu, tā pagarinot iespējamo glābšanās laiku, izceļoties ugunsgrēkam. Lai gan nedegošie materiāli glābj dzīvību un īpašumu, to izmantošana rada nevēlamas sekas. Arvien vairāk tiek iegūti pierādījumi tam, ka PBDE saglabājas vidē un uzkrājas dzīvajos organismos, turklāt toksikoloģisko pārbaužu rezultāti liecina, ka šīm vielām var būt toksiska iedarbība uz aknām, vairogdziedzeri un nervu sistēmas attīstību. Vidē un cilvēka organismā tie nonāk pēc izdalīšanās no plastmasu vai tekstilizstrādājumu sastāvā esošajām ķimikālijām to ražošanas vai apstrādes laikā, novecojoties un novalkājoties patēriņa precēm, kā arī pēc tiešas iedarbības lietošanas laikā (piemēram, no mēbelēm).

Tādēļ daudzas pasaules valstis, kurās tiek ražoti vai izmantoti PBDE, tostarp Eiropas Savienība un ASV, ir ieviesušas dažādus šīs grupas vielu izmantošanas un ražošanas ierobežojumus un aizliegumus, kas jāievēro, rīkojoties ar PBDE saturošiem izstrādājumiem.

Tā kā rūpniecībā, kā arī dažādos izejmateriālos un gatavajos izstrādājumos visvairāk tiek izmantoti jau minētie atvasinājumi (pentaBDE, oktaBDE un dekaBDE), tiem šajā nodaļā ir pievērsta galvenā uzmanība.

2. Reglamentētais statuss

Pārskats par triju visbiežāk izmantoto PBDE atvasinājumu reglamentēto statusu

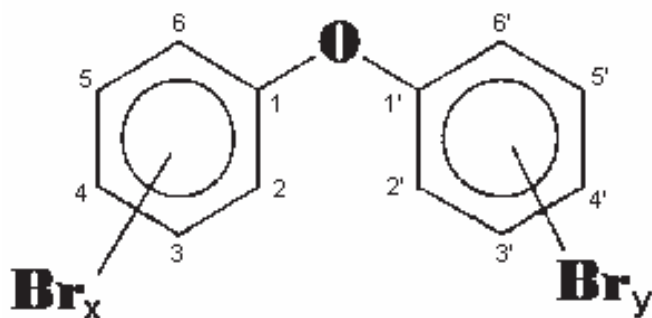
	Eiropas Savienība	ASV un Kanāda	Citas valstis pasaulē
PentaBDE	Kopš 2004. gada izliegts izmantot un laist tirgū, ja koncentrācija izstrādājumā vai preparātā ir lielāka par 0,1%. ⁸ Zviedrijā no 1999. gada aizliegts izmantot jebkurā veidā.	Kopš 2004. gada pakāpeniski tiek samazināta ražošana.	Ķīnā ierobežota izmantošana vairākos elektropreču veidos; ierobežota ražošana saglabājusies tikai Ķīnā un Izraēlā.
OktaBDE	Kopš 2004. gada izliegts izmantot un laist tirgū, ja koncentrācija izstrādājumā vai preparātā ir lielāka par 0,1%. ⁸ Zviedrijā no 1999. gada aizliegts izmantot jebkurā veidā.	Kopš 2004. gada pakāpeniski tiek samazināta ražošana.	Ķīnā ierobežota izmantošana vairākos elektropreču veidos; ierobežota ražošana saglabājusies tikai Ķīnā un Izraēlā.
DekaBDE	Kopš 2008. gada jūlija aizliegts izmantot elektriskajās un elektroniskajās iekārtās. ⁹ Zviedrijā no 2007. gada aizliegts izmantot jebkurā veidā.	Kanādā aizliegts ražot no 2008. gada. ¹⁰ Vairākās ASV pavalstīs ir spēkā izmantošanas un ražošanas ierobežojumi.	Ierobežojumi nav noteikti, tomēr ražošana saglabājusies tikai Ķīnā un Izraēlā

8 Eiropas Parlamenta un Padomes Regula (EK) Nr. 1907/2006 (2006. gada 18. decembrī) par ķīmikāliju reģistrēšanu, vērtēšanu, apstiprināšanu un ierobežošanu (REACH).

9 Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīva 2002/95/EK (2003. gada 27. janvārī) par dažu bīstamu vielu izmantošanas ierobežošanu elektriskās un elektroniskās iekārtās

10 Kanādas vides aizsardzības akts

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības



CAS numurs	PentaBDE: 32534-81-9* OktaBDE: 32536-52-0* DekaBDE: 1163-19-5*
Uzliesmošanas spēja	Ugunsdrošs
Empīriskā formula	PentaBDE: C ₁₂ Br ₅ O OktaBDE: C ₁₂ Br ₈ O DekaBDE: C ₁₂ Br ₁₀ O
Pazīstamākie sinonīmi	<i>Deca-BDPE, Deca-BDE</i> , dekabromdifenilēteris, dekabromdifeniloksīds, bis-pentabromfenilēteris, <i>Bromkal 82-0DE, Berkflam B 10E, BR 55N, FR 300BA, FRP 53</i>
Stāvoklis istabas temperatūrā	Cietas vielas, pulveri
Iztvaikošana	25°C temperatūrā tvaika spiediens nav nozīmīgs
Relatīvais blīvums	3,2 25°C temperatūrā (ūdenim = 1)
Šķīdība ūdenī	Nešķīst ūdenī 25°C temperatūrā. Šķīst benzolā un toluolā
Reaģētspēja vai noārdīšanās produkti	Noārdās par mazāk bromētiem difenilēteriem un, iespējams, bromētiem dioksīniem, fenoliem un dibenzofurāniem, ja bijuši pakļauti UV staru iedarbībai
Smarža	Bez smaržas
Toksikoloģiskā un ekotoksikoloģiskā informācija	PBDE raksturīga maza akūtā toksicitāte – zīdītājiem 2000 līdz > 7000 mg/kg. Tomēr tie ir ļoti bioakumulatīvi, īpaši pentaBDE, kura BKF jeb biokonzentrācijas faktors ūdens organismos ir lielāks par 10 000. Tādēļ ilgstoša iedarbība var izraisīt neirotoksicitāti un neatgriezeniskas endokrīnās sistēmas pārmaiņas. Tomēr pētījumu trūkuma dēļ visa iespējamā iedarbība uz cilvēka organismu vēl nav zināma. Dažādos laboratorijā veiktos pētījumos ar žurkām un zivīm ir novērota spēja izraisīt nozīmīgus aknu bojājumus un palielināt vēža risku.

* Polibromdifēnīlētēri ir vielu grupa, kas sastāv no 209 iespējamām radniecīgām vielām. Tā kā katrai no šīm vielām ir individuāls CAS numurs, šeit minētie numuri ir komerciāli visvairāk izmantotajām radniecīgajām vielām.

4. Izmantošana (kur: ražošanas nozares, procesi un produkti)

		Izstrādājumi	Vielas
Galvenie lietojuma veidi	Būvmateriālu ražošana	Izolējošās putas (galvenokārt poliuretāna)	PentaBDE DekaBDE
	Plastmasu sastāvi	Elektronisko ierīču (televizoru, monitoru utt.) korpusi, kabeļu izolācija, caurules un automobiļu, lidmašīnu, kuģu kontrolierīču paneļi.	OktaBDE DekaBDE
	Tekstilrūpniecība un tekstilapstrāde	Tekstilizstrādājumi un polsterējumi mēbelēm, piemēram, dīvāniem un biroja krēsliem	DekaBDE
Citi lietojuma veidi	Krāsu un laku ražošana	Flotes un rūpnieciskās krāsas konteineru aizsardzībai	PentaBDE DekaBDE
	Gumijas un tās izstrādājumu ražošana	Konveijeru dzensiksnas, izolējošās putu caurules	PentaBDE DekaBDE

Komerčiāli pieejamais pentaBDE visbiežāk tiek izmantots kā nedegošs materiāls elastīgajās poliuretāna putās. Tas Āzijā ir izmantots arī iespīestajās platēs un citur. Stingro ierobežojumu dēļ Eiropas Savienībā, ASV, Kanādā un Japānā vairs nevajadzētu būt pentaBDE ražotnēm, tomēr citur pasaulē varētu būt saglabājusies ražošana ierobežotā apjomā, turklāt šī viela var būt jau lietošanā esošo izstrādājumu sastāvā.

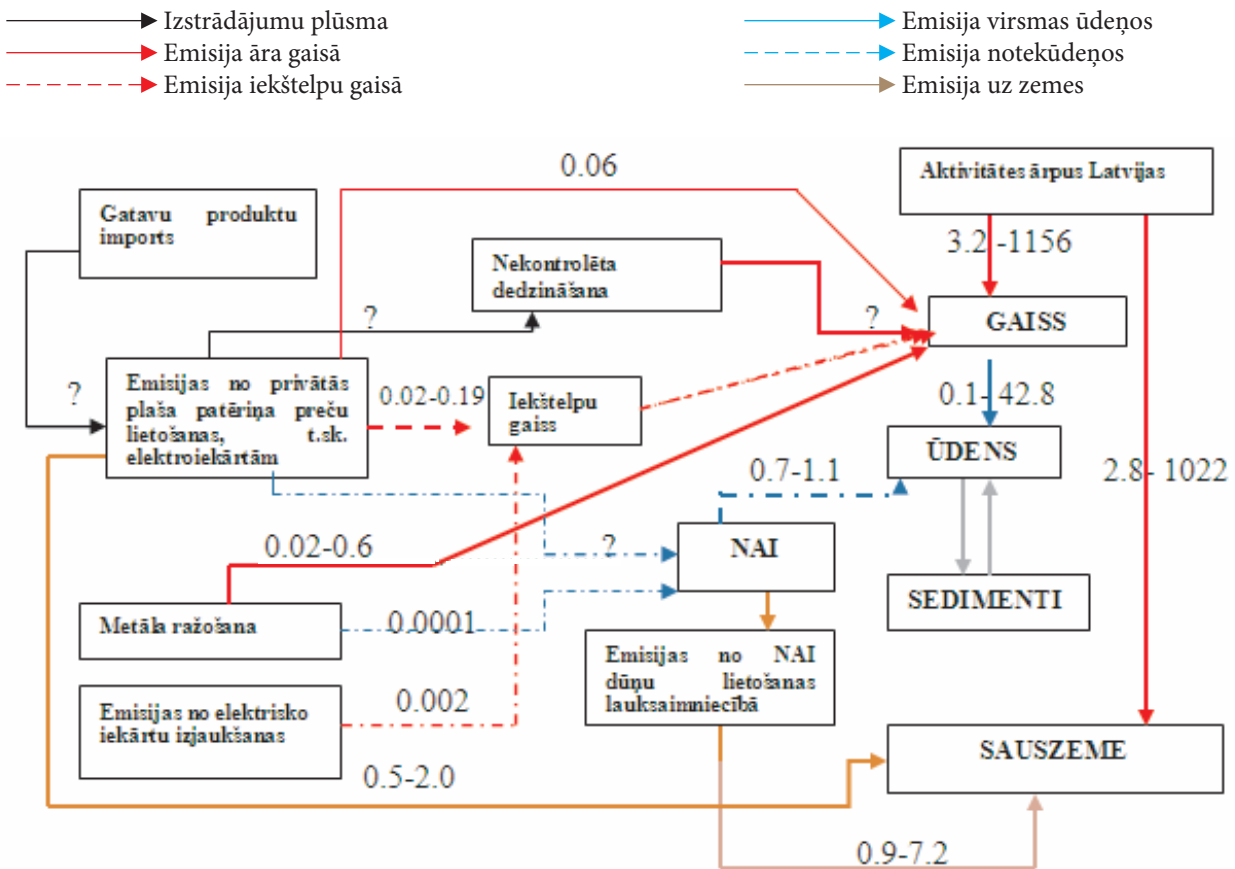
OktaBDE kā nedegošs materiāls kopā ar antimona trioksīdu tiek izmantots elektrisko un elektronisko ierīču korpusos, galvenokārt plastmasas akrilnitrilbutadiēnstirola sastāvā, kā arī triecienizturīgā polistirola jeb *HIPS*, polibutilēntereftalāta un poliamīdu sastāvā. Parasti uz oktaBDE ir attiecināmi 12–15% galaizstrādājuma masas. Tāpat kā pentaDBE, arī šīs PBDE radniecīgās vielas ražošana reglamentētā statusa dēļ ES, ASV un dažās citās valstīs ir pārtraukta. Nav informācijas par oficiālu šīs vielas ražošanu jaunattīstības valstīs.

Komerčiāli pieejamais dekaBDE ir dažādu PBDE radniecīgu vielu tehniskais maisījums. Visbiežāk izmantotā PBDE radniecīgā viela ir ar 209. numuru – dekabromdifenilēteris un nonabromdifenilēteris. Polimēru, galvenokārt triecienizturīgā polistirola, kas tiek izmantots televizoru aizmugures paneļu ražošanai, sastāvā šī viela vienmēr tiek izmantota kopā ar antimona trioksīdu. DekabDE tiek izmantots arī polipropilēna drapējumu un polsterējumu pamatnēs, turklāt to iespējams izmantot dažos sintētiskajos paklājos.

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti un izplatīšanās ceļi

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais DekabDE daudzums Latvijā (kg/gadā)



Punktveida avoti

PBDE gadījumā punktveida emisijas avoti, galvenokārt difūza emisija, noteiktā rajonā apvienojas un rada turpmāku emisiju, piemēram, no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām vai šķidriem infiltrātiem no pildizgāztuvēm. Punktveida emisijas avoti var būt arī dažu veidu ražotnes, piemēram, metalurģijas uzņēmumi un lietotu automobiļu izjaukšanas līnijas.

Difūzie avoti

Tā kā PBDE tiek izmantoti dažādās rūpnieciski ražotās precēs un gatavajos izstrādājumos, vislielākā emisija notiek vai nu tādu plastmasu ražošanā, kuras satur šos nedegošos savienojumus, vai patēriņa preču kalpošanas laikā. Tas nozīmē, ka valstī nebūt nav jāražo PBDE saturoši izstrādājumi, lai dažādos vides elementos būtu paaugstināta šo vielu koncentrācija, jo liela nozīme var būt importētajām precēm. Jāpiemin arī sekundārās emisijas avoti, ko veido lauksaimnieciska kanalizācijas sistēmas nogulšņu izmantošana piedevu vai mēslojuma veidā.

Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Vidē un cilvēka organismā PBDE atvasinājumi nonāk no diviem galvenajiem avotiem – šo bromēto nedegošo materiālu ražošanas un izmantošanas, kā arī to kalpošanas laikā. Tā kā PBDE savu ķīmisko īpašību dēļ nešķīst ūdenī un istabas temperatūrā paliek cietā agregātstāvoklī, vidē tie galvenokārt ir putekļu formā. Tas nozīmē, ka pēc pārvietošanās pa gaisu tie uzkrājas ūdenī un augsnē, kā arī var iekļūt cilvēka organismā. Vairākos zinātniskos pētījumus aprakstos, tostarp Pasaules Dabas fonda ziņojumā, ir

pierādīts, ka šīs vielas var saglabāties organisma taukaudos, turklāt daudzus gadus, un, visticamāk, ka tās iespējams konstatēt lielākās daļas cilvēku organismā.

Dažādu dabisku faktoru iedarbība izraisa PBDE sadalīšanos par vielām ar mazāku skaitu broma atomu molekulas struktūrā, tā palielinot to toksicitāti un bioakumulācijas spēju. Tā, piemēram, maisījums, kas galvenokārt sastāv no oktaBDE, var noārdīties līdz pentaBDE, kam raksturīgas kaitīgākas īpašības, piemēram, lielāks biokoncentrēšanās faktors – parādība, kas raksturīga ar to, ka specifisku ķīmisko īpašību dēļ ar katru barības ķēdes posmu paaugstinās vielas koncentrācija (lielākajā daļā gadījumā tas beidzas ar visaugstāko koncentrāciju tieši cilvēka organismā).

Lēnās noārdīšanās dēļ PBDE atvasinājumi notekūdeņu attīrīšanas iekārtās parasti nenoārdās un ir jāapstrādā formā, kādā tie saņemti ar notekūdeņiem.

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats (vairāk vispārīgs, bet ne saistīts ar nozari)

6.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

6.1.1. Pasākumi «caurules galā»

Tā kā PBDE tiek izmantoti dažādās rūpnieciski ražotās precēs un gatavajos izstrādājumos, vislielākā emisija notiek vai nu tādu plastmasu ražošanas laikā, kuras satur šos nedegošos savienojumus, vai patēriņa preču kalpošanas laikā. Tas nozīmē, ka lielāko PBDE emisiju rada difūzi avoti, ko nav iespējams efektīvi kontrolēt ar pasākumiem «caurules galā», tādēļ visvienkāršākais un efektīvākais kontroles veids ir halogenēto savienojumu aizstāšana. Tomēr, ja ir zināms, ka ražotnes izmeši satur PBDE atvasinājumus, ir vairākas pēc izvēles pieejamas iespējas attīrīšanai «caurules galā».

Pasākumi «caurules galā» galvenokārt ietver dažādas notekūdeņu attīrīšanas metodes. Līdzās tradicionālajām bioloģiskajām un mehāniskajām metodēm citas efektīvākās metodes ir:

- membrānu tipa bioloģisko reaktoru izmantošana;
- absorbcija ceolītos;
- oksidēšana (piemēram, ar ozonu);
- filtrēšana caur smiltīm.

Vēl viens PBDE emisijas kontroles veids ražotnes līmenī ir kontrole pār gaisa piesārņojumu ar cietajām daļiņām. Šo ražošanas procesu laikā radušos daļiņu lieluma dēļ parasti elektrofiltrācija tiek uzskatīta par efektīvāku metodi nekā attīrīšana ciklonu tipa iekārtās.

6.1.2. Aizvietošana un kontrole uzņēmuma līmenī

Tomēr visefektīvākā un ilgtermiņā visekonomiskākā pieeja ir darbs ar PBDE atvasinājumiem to avota vietā – šo vielu aizstāšana ar cita tipa nedegošajām vielām vai ražošanas tehnoloģijas maiņa, kas atrisina problēmas, kuras saistītas ar emisijas kontroli un normatīvajos aktos noteiktajiem ierobežojumiem. Dažos ASV un ES notikušajos pētījumos, kas veikti pēdējo desmit gadu laikā, ir pierādīts, ka starp nedegošām nehalogenētām vielām ir pietiekamas un pieejamas BDE radniecīgajiem savienojumiem alternatīvas vielas, kuras piemērotas visās ražošanas nozarēs un izstrādājumos, īpaši tajos, kuros BDE atvasinājumi visbiežāk tiek izmantoti, – sadzīves elektroniskajās ierīcēs (televizoros, monitoros un mobilajos tālruņos) un tekstilizstrādājumos.

Visekonomiskākie nehalogenētie dekaBDE aizvietotāji *HIPS* ir cita sveķu sistēma un nedegošas vielas uz fosfora bāzes.

Tekstilrūpniecībā aizvietošanas iespējas ietver dažādas metodes – no PBDE atvasinājumu aizstāšanas ar dažādiem nedegošiem materiāliem līdz preces dizaina pārstrādei, lai vispār vairs nebūtu vajadzības izmantot nedegošus materiālus.

Daži visekonomiskākie aizstājēji norādīti nākamajā tabulā.

PBDE lietojuma veids	Alternatīvas
DekaBDE <i>HIPS</i> sastāvā	Polikarbonāta un akrilnitrila-butadiona-stirola (PK/ABS) maisījumi
	Polikarbonāts (PK)
	Triecienizturīga polistirola (<i>HIPS</i>) un polipropilēna oksīda (<i>HIPS/PPO</i>) maisījumi
DekaBDE tekstilizstrādājumos	Nedegoši materiāli uz fosfora bāzes, piemēram, <i>Pyromescent</i>
	Jaukta tipa nedegoši materiāli uz fosfora un halogenēto savienojumu bāzes, piemēram, <i>Pyrozol 6P</i>

Iespējami arī citi aizvietotāji, piemēram, metāls, koks vai ieslēgumi uz polilaktīda bāzes, tomēr cenas un veiktspējas dēļ tie netiek plaši izmantoti.

Izmaksu salīdzinošā tabula

PBDE atvasinājumi, kas tiek izmantoti	Iespējamie aizvietotāji	Aizvietotāju cena (EUR/kg)	Pieejamība ražotājiem
<i>HIPS/PPO</i> , PK/ABS	Rezorcinola bis-difenilfosfāts jeb RDF – nevar būt tiešs tīra <i>HIPS</i> aizvietotājs	< 3,5	Minimāla vai nav
	Trifenilfosfāts jeb TFF	6	
	Bisfenols A	4,5	
Mēbeļu tekstilmateriāli un polsterējumi	Nedegoši materiāli uz fosfora bāzes, piemēram, <i>Pyromescent</i>	5,5	Minimāla, izņemot transporta vajadzībām, kur tie var būt nozīmīgi
	Jaukta tipa nedegoši materiāli uz fosfora un halogenēto savienojumu bāzes, piemēram, <i>Pyrozol 6P</i>	6,5	
Būvmateriāli	Dažādu tipu izstrādājumi uz fosfora bāzes, piemēram, <i>Reofos</i> un <i>Kronitex</i>	4	Minimāla vai nav

Vērtējot alternatīvo materiālu cenas, jāņem vērā, ka dekaBDE vidējā tirgus cena ir 2,5–3 eiro/kg. PentaBDE cena 2005. gadā, kad tā ražošana tika pakāpeniski samazināta, bija 6 eiro/kg. Pašlaik cenas ir atkarīgas no konkrētā piegādātāja, bet, tā kā visās valstīs ap Baltijas jūru pentaatvasinājumu un oktaatvasinājumu imports un ražošana ir aizliegta, pašreizējo cenu salīdzināšanai, šķiet, nav nozīmes.

6.2. Notekūdeņu attīrīšanas kontrole ražotnes līmenī

PBDE atvasinājumi, īpaši dekaBDE, kas pašlaik ir visbiežāk izmantotais atvasinājums, specifisko

fizikālo un ķīmisko īpašību dēļ ūdens fāzē ilgi nepaliek un absorbējas uz sīkajām nogulšņu daļiņām. Tādēļ lielāko daļu PBDE grupas piesārņotāju iespējams konstatēt pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nogulsnēs. Tas nozīmē, ka saprātīgāk ir neveltīt daudz pūļu notekūdeņu attīrīšanai no PBDE šajā līmenī, bet lielāku uzmanību pievērst padibeņu sastāva kontrolei.

Visefektīvākā iespēja, kā rīkoties ar stipri piesārņotām nogulsnēm, ir to kremācija bīstamo atkritumu sadedzināšanas iekārtās. Tomēr šī metode ir efektīva tikai tad, ja savāktās sausās nogulsnes nav tālu jātransportē, kā tas ir Baltijas valstīs, kur nav piemērotu bīstamo atkritumu sadedzināšanas iekārtu.

Ja kremācija nav iespējama vai ir pārāk dārga, pirms nogulšņu iestrādāšanas lauksaimniecībā izmantojamā zemē rūpīgi jākontrolē to piesārņojuma pakāpe. Ja konstatēts, ka šādam nolūkam paredzētajās nogulsnēs ir pārāk liela piesārņotāju koncentrācija, tās jāuzglabā bīstamajiem atkritumiem paredzētajās pildizgāztuvēs.

HEKSABROMCIKLODODEKĀNS

1. Vispārēja informācija par vielu

HBCDD ir bromēta nedegoša viela. Šī viela pastāv 16 dažādu stereoizomēru formās, no kurām seši pāri ir enantiomēri (ECB, 2008.). Heksabromciklododekāns jeb HBCDD ir viena no trim vairāk izmantotajām nedegošajām vielām, kas tiek iegūta, bromējot cis- vai trans- 1,5,9-ciklododekatriēnu. Heksabromciklododekāns pasaules tirgū bijis pieejams aptuveni 50 gadus. Pēc rūpniecības nozares datiem, pašlaik HBCDD tiek ražots ASV, Āzijā, Japānā, Izraēlā un Eiropā. 2001. gadā pieprasījums pēc HBCDD pasaules tirgū bija līdz 16 700 Mg. Vislielākais HBCDD patēriņš bija Eiropā. No ES valstīm heksabromciklododekāns tiek ražots tikai Nīderlandē (Bartnik, 2009.).

2. Reglamentētais statuss

Eiropas Ķīmisko vielu aģentūra (ECHA) HBCDD ir identificējusi kā vielu, kas rada ļoti lielas bažas (SVCH), un ieteikusi HBCDD iekļaut XIV pielikuma vielu sarakstā, kas jāreģistrē saskaņā ar REACH (Eiropas Parlamenta un Padomes Regula (EK) Nr. 1907/2006 (2006. gada 18. decembrī), kas ir attiecināma uz ķīmikāliju reģistrēšanu, vērtēšanu, licencēšanu un ierobežošanu). HBCDD ir arī kandidātviela pakļaušanai Stokholmas konvencijas nosacījumiem. Rūpniecības brīvprātīgās kontroles programmas, kas ir attiecināmas uz HBCDD, ir VECAP un SECURE (www.bsef.com). Ir ieteikts HBCDD piešķirt prioritāras vielas statusu saistībā ar ES Direktīvu 2000/60/EK, ar ko izveido sistēmu Kopienas rīcībai ūdens resursu politikas jomā.

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

HBCDD tehniskais maisījums galvenokārt sastāv no trim diastereomēriem. HBCDD šķīdība ūdenī, kā arī tvaika spiediens ir mazs. Turpretim \log_{KOW} vērtība ir diezgan liela. HBCDD tiek iegūts ciklododekadiēna bromēšanas procesā. Trīs izomēri – a, b un g – tiek ražoti kā HBCD, un komerciālais produkts ir šo triju izomēru maisījums. Ir ļoti būtiski, ka šī viela ir lipofils un noturīgs organisks piesārņotājs. Tā bioakumulējas barības ķēdē un cilvēka organismā. Pastāv tieša korelācija starp vielas uzkrāšanos un aizvien plašāku tās izmantošanu. Turklāt HBCDD viegli absorbējas organiskās vielās. Šī viela ir toksiska. Tās iedarbībai cilvēks tiek pakļauts ar iekšelpu gaisa, pārtikas un patēriņa preču starpniecību. Iekšelpu gaisā HBCD koncentrācija ir 10 reižu lielāka nekā āra gaisā. To izraisa būvmateriāli un tekstilizstrādājumi (Force technology, 2009.).

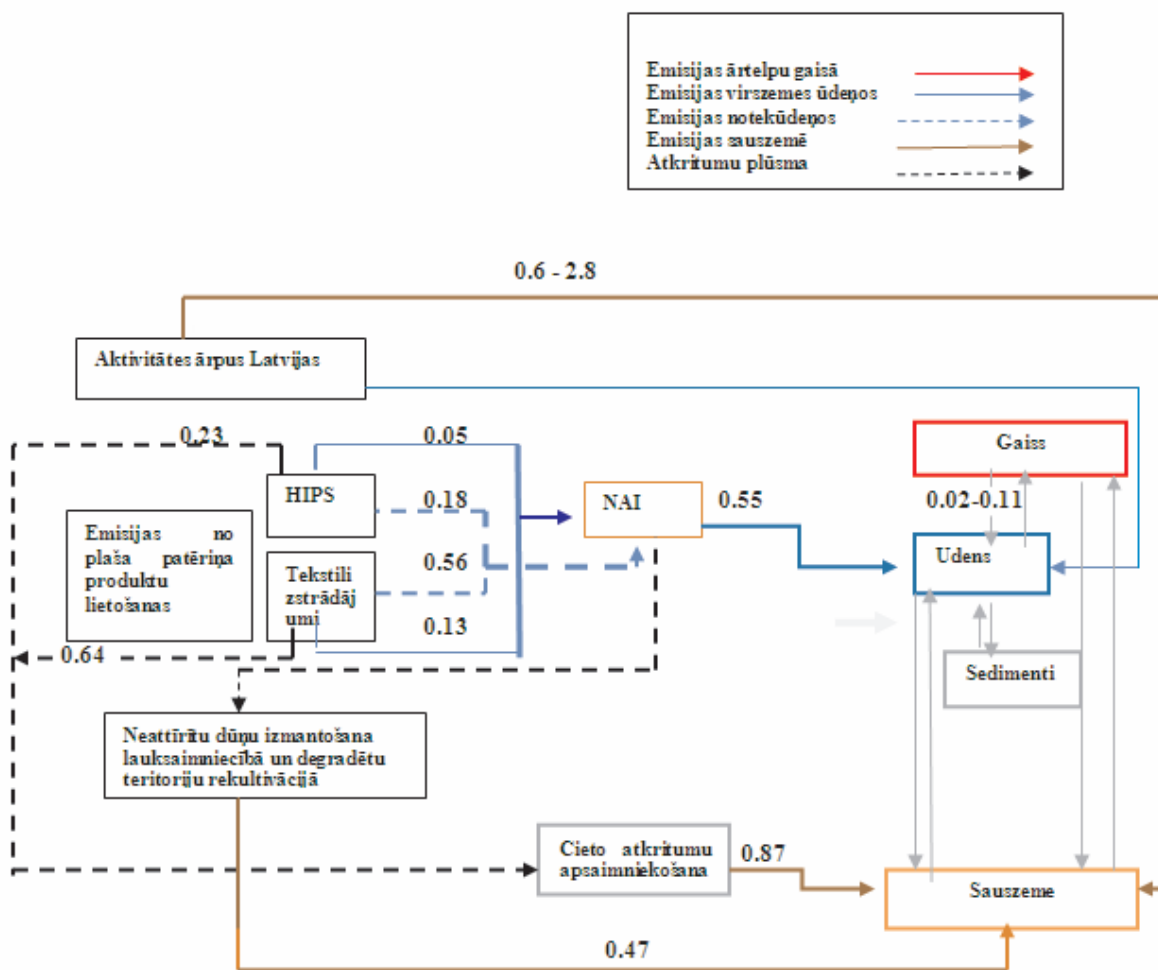
4. Izmantošana (kur: ražošanas nozares, procesi un produkti)

HBCDD ir lielos apjomos ražota ķīmikālija (HPV). Saskaņā ar riska vērtējumu (ECB, 2008.) ES HBCDD tiek ražots tikai vienā vietā (ES 15). HBCDD tiek izmantots kā nedegoša viela, galvenokārt polimēru un tekstilizstrādājumu ražošanā (ECB, 2008.). Pēc Eiropas Ķīmisko vielu biroja (ECB) 2008. gada datiem, 90% HBCDD tiek izmantoti polistirola ražošanā, un šis materiāls galvenokārt tiek lietots būvkonstrukciju cietajos izolācijas paneļos (EPS un XPS). HBCDD tiek izmantots kā ar polimēru nesaistīta nedegoša

piedeva, un tas palielina risku, ka materiāli, kas ar HBCDD padarīti nedegoši, radīs emisiju (ECB, 2008.). Nedegošo materiālu un HBCCD izmantošana dažādās valstīs atšķiras. HBCDD g izomērs galvenokārt ir polistirola putās, kas tiek izmantotas ēku izolācijai, mazāk – mēbeļu polsterējumos un elektroniskajās iekārtās. Zviedrijā un Dānijā HBCDD izmantošana ir ievērojami samazinājusies, un celtniecībā izolācijas materiālu vietā tiek izmantoti ugunsizturīgi materiāli. Turpretim Vācijā un Polijā lielākā daļa izmantoto EPS un XPS ir nedegoši (KemI, 2007.). Baltijas jūras valstīs nenotiek ne HBCDD ražošana, ne sasmalcināšana, un ECHA 2008. gada ziņojumā ir teikts, ka lielākā daļa tekstilizstrādājumu sastāvdaļu un tekstilizstrādājumu apakšējo pārklājumu ir ražota Beļģijā un Lielbritānijā. Rūpnieciskie emisijas avoti ir HBCDD izmantošana polistirola plastmasās, EPS, XPS un HIPS ražošana, bet difūza emisija notiek nedegošo izstrādājumu kalpošanas laikā (šādi avoti var būt arī importētie tekstilizstrādājumi).

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais HBCDD daudzums Latvijā (kg/gadā)



Punktveida avoti

Vidē viela var nonākt no ražotnēm, kurās tā tiek izmantota nedegošu materiālu ražošanai, vai no ražotnēm, kurās tiek izmantoti nedegošie materiāli. Galvenokārt tie ir EPS un XPS izolējošo paneļu, tekstilizstrādājumu un elektronisko ierīču ražotāji.

Difūzie avoti

Kopumā, šķiet, ka HBCDD pārnēsē uz zemi un virsmas ūdeņiem relatīvi liela nozīme ir vielas nonākšanai atmosfērā. HBCDD uzkrāšanās avoti var būt gan Baltijas jūras reģiona valstīs, gan ārpus tām.

Uzkrāšanās vidē

Stirola putu sastāvā esošā HBCDD sadalīšanās pusperiods ir tikpat ilgs, cik ilgi šī viela ir pieejama tirgū, – 50 gadus. Saskaņā ar uzņēmuma *BASF* pētījumu datiem šie zudumi ir relatīvi mazi. Polijā saistībā ar Nacionālās vides kontroles programmu HBCDD līmenis nav pētīts. 2008. gadā organizācija *HELCOM* ir veikusi pētījumu par bīstamajām vielām Baltijas jūrā. HBCDD tika konstatēts Gdaņskas līča un Ščecinas lagūnas zivju muskuļos.

Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

ES riska vērtēšanas laikā (*ECB*, 2008.) tika pētīta HBCDD bioloģiskā noārdīšanās. Tika secināts, ka aerobos apstākļos šī viela nav viegli bioloģiski noārdāma. HBCDD transformācijas procesā veidojas galvenais metabolīts 1,5,9-ciklodekatriēns (CDT) – viela, par kuru tiek uzskatīts, ka tā nav viegli bioloģiski noārdāma. Vairogdziedzera hormonu noārdīšanās risks šo vielu ierindo endokrīnās sistēmas darbības traucējumus izraisošo vielu grupā (*Staszowska*, 2009.).

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats

6.1 Nedegošās vielas (HBCDD) aizstāšana

Lai iegūtu nedegošus izstrādājumus, materiālam var pievienot nedegošas vielas (šajā gadījumā plastmasām un tekstilizstrādājumiem tiek pievienots HBCDD), vai arī izstrādājums jāveido tā, lai būtu traucēta aizdegšanās spēja, piemēram, izmantojot neuzliesmojošus materiālus. HBCDD kā nedegošas vielas aizstāšana iespējama, izmantojot vielu ar līdzīgām īpašībām vai ieviešot būtiskas pārmaiņas. Cietie *EPS* un *XPS* paneļi tiek izmantoti ēku grīdu, sienu un/vai jumtu izolēšanai. Saskaņā ar Zviedrijas Ķīmisko vielu aģentūras pārskatu (*KemI*, 2007.) HBCDD kā nedegošas vielas aizstājēji *EPS* vai *XPS* ražošanai nav pieejami komerciāli.

Alternatīvi ēku izolācijas materiāli ir poliuretāna (PUR) cietās putas, kas tiek izmantotas, pievienojot nedegošas vielas, un minerālvielu izstrādājumi, kas ir dabiski neuzliesmojoši (*KemI*, 2007.). Minerālvate nav piemērota grīdām, jo tai nav *EPS*, *XPS* un PUR raksturīgās strukturālās stabilitātes.

Vācijas Federālā vides aģentūra (*UBA*) ir aprēķinājusi relatīvās, ar dažādiem izolācijas materiāliem saistītās izmaksas (*UBA*, 2000.; citēts *KemI*, 2007.):

- *EPS*: 1
- minerālvate: 1,3
- PUR: 2,8
- *XPS*: 3

Pozners un līdzautori (*Posner et al.*, 2010.) kā alternatīvus materiālus minējuši arī fenola putas, izolējošos pārklājumus (var būt arī nedegoši) un irdenos izolācijas materiālus. Vēl viena iespēja ir izolējošus paneļus, kas nav nedegoši, izmantot kombinācijā ar celtniecības tehnoloģijām, kas mazina izolācijas materiāla aizdegšanās risku, piemēram, izolācijas materiālu ieslēdzot ugunsizturīgu materiālu kapsulās – ģipša starplikās, ģipša vai cementa apmetumos, perlīta paneļos, izsmidzināmas celulozes pārklājumos, minerālšķiedrās, ģipša pārklājumos un īpašas koksnes saplākšņos (*Posner et al.*, 2010.). *HIPS* ražošanai var izmantot citas nedegošas vielas, piemēram, dekaBDE, hlorparafinus, bromepoksīdus, dekabromdifēniletānu un etilēn-bis-tetrabromftalimīdu (*Posner*, 2006.).

Nehalogenēti, HBCDD alternatīvi materiāli, ko minējis Pozners (*Posner*, 2006.) un Pozners ar līdzautoriem (*Posner et al.*, 2010.), ir rezorcinola bis-difenilfosfāts, bis-fenols A (bis-difenilfosfāts), polimerizēts difenilfosfāts, difenilkrezilfosfāts, trifēnilfosfāts un 1-(metiletililidēn)-di-1,4-fenilēntetrafenildifosfāts. *HIPS* un polifenilēnoksīda (PFO) kopolimēru iespējams izmantot kopā ar nehalogenētu nedegošu vielu (piemēram, trifēnilfosfātu jeb TFF) – no bromu saturošas nedegošas vielas (bet ne dekaBDE) līdz alternatīvām vielām. Tas nozīmē, ka katra televizora pilnā cena varētu palielināties par vidēji 4–5 eiro (*Danish EPA*, 2006.; citēts *KemI*, 2007.). *HIPS* alternatīvs materiāls ir magnija hidroksīdu saturošs polietilēns (*Posner et al.*, 2006.).

Tekstilizstrādājumu pamatnes pārklājums

Sistēmās, kuru tilpums palielinās, iespējams izmantot, piemēram, tērauda konstrukciju un ēku struktūras stabilitātes aizsardzībai ugunsgrēka laikā, kā arī par HBCDD alternatīvu tekstilizstrādājumu pamatnes pārklājumiem (Posner, 2006.). Tomēr ir šaubas par ilgmūžīgumu un efektivitāti (ATSAUCE).

Publikācijā (Posner, 2006.) iekļautajā sarakstā kā halogēnus nesaturošas alternatīvas vielas ir minēti arī reaģētspējīgie fosfora savienojumi amonija polifosfāts un diamonija fosfāts.

6.2. Atkritumi

Pasākumi «caurules galā»

Notekūdeņu attīrīšanas iekārtas

Difūzās izplatīšanās dēļ, kuru izraisa preču un plastmasas izstrādājumu lietošana sabiedrībā, HBCDD bieži tiek konstatēts notekūdeņos. Tādēļ pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtas var būt nozīmīgi objekti, kas difūzas HBCDD atvasinājumu izplatīšanās dēļ tiek pakļauti slodzei. Notekūdeņu attīrīšana var būt veids, ko iespējams izmantot, lai samazinātu HBCDD daudzumu no attīrīšanas iekārtām izplūstošajā ūdenī. Notekūdeņu attīrīšana ar mehāniskām, ķīmiskām un bioloģiskām metodēm samazina HBCDD daudzumu no iekārtām izplūstošajā ūdenī, liekot daļai HBCDD saistīties ar nogulsniem. Tā kā ūdenī HBCDD noārdās ļoti lēni, mehāniskās, ķīmiskās un bioloģiskās notekūdeņu attīrīšanas metodes nozīmīgi nepaātrina šīs vielas noārdīšanos notekūdeņos (Nordic council, 2008.). Notekūdeņu attīrīšanas laikā aptuveni 70–90% HBCDD absorbējas nogulsnēs, bet pārējais HBCDD daudzums kopā ar ūdeni, kas izplūst no attīrīšanas iekārtām, nonāk ūdenstilpēs (Fjeld et al., 2007.; Nordic council, 2008.).

Nogulšņu anaerobā pārstrāde

Tā kā liela daļa HBCDD pāriet nogulsnēs, ir svarīgi tās atbilstoši apstrādāt, lai līdz minimumam samazinātu šīs vielas emisiju vidē. Ir apstiprināts, ka ar anaerobas nogulšņu pārstrādes palīdzību ir iespējams nodrošināt mikrobioloģisku HBCDD noārdīšanos. HBCDD noārdīšanās pētījumos pierādīts, ka šīs vielas noārdīšanās pusperiods ir 0,66 līdz 5 dienas (Gerecke et al., 2006.; Hunzicker, et al., 2004.; citēts Gerecke et al., 2006.; Fjeld et al., 2007.). Ņemot vērā lielās neskaidrības, ar kurām saistīti nogulšņu anaerobās pārstrādes izmaksu efektivitātes aprēķini, noārdīšanās ātrums var būt grūti nosakāms.

Līdz ar HBCDD noārdīšanās procesiem anaerobās pārstrādes laikā veidojas gāzveida metāns, ko iespējams izmantot par degvielu, kā arī elektroenerģijas ražošanā un apkurē, dodot iespēju aizvietot fosilo kurināmo. Tomēr pārstrādes laikā var noplūst metāns, un tas var veicināt globālo sasilšanu, jo metāns ir siltumnīcas gāze. Organisko nogulšņu daudzums, kas paliek pēc anaerobās pārstrādes, ir mazāks par reaktorā iekrauto nogulšņu daudzumu, tāpēc samazinās notekūdeņu attīrīšanas iekārtu radītais atkritumu daudzums. Anaerobās pārstrādes reaktora paredzamais darbūžs ir 50 gadu.

Atkritumu apsaimniekošana

Vēl viena droša beigu apstrādes alternatīva ir atkritumu uzglabāšana pildizgāztuvēs. Ja materiālu, piemēram, polistirolu, kas satur HBCDD, uzglabā pildizgāztuvēs, tā emisija iespējama ar pildizgāztuves izskalojumu starpniecību, tas var iztvaikot augsta tvaika spiediena dēļ vai arī tas pildizgāztuvē var noārdīties. Rezultāti, kas iegūti pētījumos par HBCDD emisiju no pildizgāztuvēm gaisā, ir pierādījuši, ka pildizgāztuves nav nozīmīgs gaisā nonākušā HBCDD avots (Andersson, 2010.). Lai samazinātu HBCDD emisiju no pildizgāztuvēm, to izskalojumi jāsavāc un jāattīra, piemēram, notekūdeņu attīrīšanas iekārtās. Ja visi izskalojumi tiek savākti un attīrīti notekūdeņu attīrīšanas iekārtās, iespējams pieņemt, ka HBCDD daudzums samazināsies tāpat kā pēc mehāniskas, ķīmiskas vai bioloģiskas apstrādes notekūdeņu attīrīšanas iekārtās.

Viens no pēdējās pārstrādes procesiem, ko iespējams izmantot, lai samazinātu gan HBCDD daudzumu, gan sadzīves atkritumu daudzumu, ir kontrolēta kremācija. Kontrolētas kremācijas laikā atkritumi tiek sadedzināti, bet dūmgāzes attīrītas, lai pirms emisijas samazinātu bīstamo vielu daudzumu. Kremējot atkritumi sakarst līdz aptuveni 850–950°C (ECB, 2008.). Tā kā HBCDD sadalās 190°C temperatūrā, kremācijas laikā lielākā daļa HBCDD sadalās (Posner et al., 2010.). Tiek uzskatīts,

ka kremācijas iekārtu izmešos HBCDD daudzums ir niecīgs. Tādēļ tiek pieņemts, ka kremējot sadalās 90–100% HBCDD.

HBCDD daudzums atkritumos un absolūtais HBCDD daudzums, kas sadalās, kremējot vienu tonnu atkritumu, ir grūti nosakāms. HBCDD daudzums sadedzinātajos atkritumos lielākoties ir atkarīgs no tā, kuras atkritumu frakcijas tiek kremētas. Ja tiek dedzināti tikai būvgruži, HBCDD daudzums varētu būt lielāks nekā tad, ja tiek kremēts sadzīves atkritumu un būvgružu maisījums (*Brenner, 2003.*; citēts *Posner et al., 2010.*). Šo pētījumu rezultāti apliecina, ka HBCDD saturoša materiāla kremācijas laikā veidojas ļoti maz dioksīnu un dibenzofurānu. Modernajās kremācijas iekārtās dioksīnu emisiju iespējams samazināt, izmantojot pasākumus pēc sadedzināšanas un dūmgāzu attīrīšanas sistēmas (*Funcke & Hemminghaus, 1997.*, periodikā citējis *Lundstedts (Lundstedt)*).

PERFLUOROKTĀNA SULFONĀTS UN PERFLUOROKTĀNSKĀBE

1. Vispārēja informācija par vielām

Perflourētie savienojumi (*PFC*) kopš 20. gadsimta 50. gadiem tiek izmantoti dažādos rūpnieciskajos un patēriņa procesos un izstrādājumos. Piemēram, perflourētie surfaktanti ir virsmaktīvas vielas. Tie atgrūž taukus, netīrumus un ūdeni, turklāt rūpnieciskajos procesos tie ir stabili pat ļoti agresīvos apstākļos.

Perflourētajiem savienojumiem ir raksturīgas unikālas īpašības, kas tos padara par nozīmīgām vielām rūpnieciskām un patēriņa vajadzībām, turklāt šīs īpašības pēc emisijas vidē tos padara par gandrīz nenovērtamiem vidē iespējamam apstākļos. Perflourētie savienojumi ir antropogēni, jo dabā tie neveidojas.

Lai gan šīs vielas tiek izmantotas tikai aptuveni 60 gadu, tās (īpaši perfluoroktāna sulfonāts jeb *PFOS* un perfluoroktānskābe jeb *PFOA*) jau ir izplatījušās visā pasaulē. Tie ir konstatēti savvaļas organismos, piemēram, zivju, putnu un jūras zīdītājdzīvnieku organismā, kā arī cilvēka asiņu paraugos. Tie ir konstatēti pat attālos rajonos, piemēram, Arktikā.

Tā kā *PFOS* un *PFOA* ir toksiski, to izplatība pat ļoti mazā koncentrācijā rada bažas. *PFOS* un *PFOA* savas noturības dēļ var uzkrāties vidē. Ir iespējama arī *PFOS* un *PFOA* bioakumulācija dzīvajos organismos. Ir grūti prognozēt šo vielu ilgstošās iedarbības un nepārtrauktās bioakumulācijas radīto risku ekosistēmām un cilvēka veselībai. Bet, tā kā vidē ir nonākušas noturīgas vielas, tās ir ļoti grūti atkal savākt. Tāpēc visa iespējamā ietekme uz ekosistēmām un dzīvo dabu ir neatgriezeniska.

Tā kā visvairāk izplatītie un izmantotie perflourētie savienojumi ir perfluoroktāna sulfonāts un perfluoroktānskābe, šajā nodaļā tiem ir pievērsta galvenā uzmanība.

2. Reglamentējais statuss

Starptautiskajā, ES, *HELCOM* un nacionālajā līmenī spēkā esošie normatīvie akti, kas ir attiecināmi uz perfluoroktāna sulfonātu un perfluoroktānskābi (iekavās norādīts spēkā stāšanās laiks):

Spēkā esošie normatīvie akti	<i>PFOS</i>	<i>PFOA</i>
Starptautiskie	Stokholmas konvencija par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem (2009.)	ASV Vides aizsardzības aģentūras kontroles programma (brīvprātīga). ANO Vides programmas un Ekonomiskās sadarbības un attīstības organizācijas pasākumi.
ES līmenis	Direktīva 2006/122/EK (2008.) <i>PBT</i> (noturīga, bioakumulatīva un toksiska) viela pēc <i>REACH</i> klasifikācijas. <u>Nav</u> prioritāra viela saskaņā ar Direktīvu 2000/60/EK (<i>WFD</i>), bet ar laiku iekļaujama sarakstā.	<u>Nav</u> <u>Nav</u> <i>PBT</i> (noturīga, bioakumulatīva un toksiska) viela pēc <i>REACH</i> klasifikācijas. <u>Nav</u> prioritāra viela saskaņā ar Direktīvu 2000/60/EK (<i>WFD</i>).

Spēkā esošie normatīvie akti	PFOS	PFOA
HELCOM līmenis	HELCOM reģistrā Nr. 19/5 – HELCOM mērķis saistībā ar bīstamajām vielām.	
Nacionālais līmenis	Nacionāla līmeņa reglamentējošas darbības Kanādā, ASV, Lielbritānijā, Vācijā un Norvēģijā.	

Stokholmas konvencija par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem (PFOS) 2005. gadā ir ieteikts iekļaut PFOS Stokholmas konvencijas par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem A pielikuma sarakstā. 2007. gada novembrī PFOS tika pakļauts riskkvadības vērtēšanai. 2009. gada maijā PFOS, tā sāļi un perfluoroktāna sulfonilfluorīds tika iekļauts Stokholmas konvencijas B pielikuma sarakstā.

ES Direktīva par PFOS. 2006. gadā ar Direktīvu 2006/122/EK tika noteikti Direktīvas 76/769/EEK grozījumi. Ar to Eiropas Savienībā tika ierobežota perfluoroktāna sulfonātu (definēti ar empīrisku formulu C₈F₁₇SO₂X, kur X = OH, metāla sāls [O–M⁺], halogenīda, amīda vai cita funkcionālā grupa, tostarp polimērs) tirdzniecība un izmantošana. Šī regula stājas spēkā 2008. gadā un ir attiecināma uz vielām un preparātiem, kuros šo vielu koncentrācija ir ³ 0,005% masas.

Pusfabrikātus, preces un to daļas nav atļauts laist tirgū, ja PFOS koncentrācija ir ³ 0,1% masas. Attiecībā uz tekstilizstrādājumiem vai citiem pārklājumiem materiāliem robeža ir 1 µg/m². Tomēr, tā kā nav pieejami perfluoroktāna sulfonātu aizvietotāji, šī regula pieļauj dažus izņēmumus:

- pusvadītāju ražošana: gaismjutīgi un neatstarojoši pārklājumi fotolitogrāfijas procesiem;
- fotogrāfiskie pārklājumi, kas tiek izmantoti filmām, papīriem vai iespaidplātēm;
- metālu galvanizācija: iztvaikošanas nomācēji nedekoratīvās cietās hromēšanas (VI) procesā un mitrinātāji, kas tiek izmantoti kontrolējamās elektrogalvanizācijas sistēmās, kad vidē izplūdušo PFOS daudzums ir samazināts līdz minimumam, pilnībā izmantojot atbilstošās labākās pieejamās tehnoloģijas;
- aviācijā izmantojamie hidrauliskie šķidrumi;
- esošie uzgunsdzēsības putu krājumi (līdz 2011. gadam).

PFOA. ES vai starptautiskā līmenī PFOA izmantošana netiek reglamentēta. Tā kā šī viela neatbilst REACH bioakumulācijas kritērijiem, tā netiek klasificēta kā PBT viela (bet tikai kā PT viela).

PFOA kontroles programma (ASV Vides aizsardzības aģentūras kontroles programma). Lai gan starptautiskā līmenī PFOA izmantošana netiek reglamentēta, atbilstošajā rūpniecības nozarē ir panākta brīvprātīga vienošanās par PFOA izmešu daudzuma samazināšanu. Dalībai šajā kontroles programmā nepieciešama uzņēmuma brīvprātīga apņemšanās sasniegt divus mērķus: panākt izmešu daudzuma samazinājumu par 95% (par atskaites punktu izmantojot 2000. gada izmešu daudzumu) – attiecībā uz ražotnes visos vides elementos noplūdināto PFOA, tās prekursoriem, kas var noārdīties līdz PFOA un radniecīgām homologām vielām ar lielāku molekulmasu, kā arī attiecībā uz PFOA, tās prekursoru, kas var noārdīties līdz PFOA un radniecīgām homologām vielām ar lielāku molekulmasu, izstrādājumu sastāvā (ne vēlāk kā līdz 2010. gadam). Turklāt jāapņemas strādāt, lai pēc tam piecu gadu laikā, bet ne vēlāk kā līdz 2015. gadam izmeši un izstrādājumi nesaturētu PFOA un tās prekursorus, kas var noārdīties līdz PFOA un radniecīgām homologām vielām ar lielāku molekulmasu.

Dažās valstīs, tostarp Baltijas jūras reģiona valstīs, turpinās **nacionāla** līmeņa kontroles pasākumi.

Vācija: Vācijas Federālā vides aģentūra ir ierosinājusi noteikt maksimālo PFOS/PFOA koncentrāciju kanalizācijas sistēmas nogulsnes un mēslojumos: http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-presse-e/2009/pe09-046_perfluorinated_compounds_avoid_inputs_protect_the_environment.htm.

Lielbritānija: 2004. gadā Lielbritānijā ir publicēts dokuments par riska mazināšanas stratēģiju saistībā ar PFOS, un ar nākamās saites palīdzību tas ir pieejams Lielbritānijas Vides, pārtikas un lauku vides departamenta tīmekļa vietnes ķīmijas lietu sadaļā:

<http://www.defra.gov.uk/environment/quality/chemicals/documents/pfos-riskstrategy.pdf>.

Norvēģijā ir plāns rīcībai ar perfluorētajām vielām (*action plan on perfluorinated substances*). PFOS

izmantošana tekstilizstrādājumos, impregnējošos līdzekļos un ugunsdzēsības putās ir aizliegta saskaņā ar Norvēģijas ķīmisko produktu izmantošanas noteikumiem (*the Norwegian product regulations*).

ASV ir plāns rīcībai ar perfluorētajām vielām ar garu molekulas ķēdi (<http://www.epa.gov/oppt/existingchemicals/pubs/actionplans/pfcs.html>), turklāt ir priekšlikums aizliegt izmantot PFOA patēriņa precēs (proposal for a ban on PFOA in consumer products).

Kanādā ir normatīvie akti saistībā ar perfluoroktāna sulfonātu, tā sāļiem un dažām citām vielām (<http://www.ec.gc.ca/CEPAREgistry/regulations/DetailReg.cfm?intReg=107>) un rīcības plāns saistībā ar perfluorēto karboksilskābju un to prekursoru vērtēšanu un kontroli (<http://www.ec.gc.ca/Publications/default.asp?lang=En&xml=2DC7ADE3-A653-478C-AF56-3BE756D81772>).



3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

Perfluorēto vielu grupas savienojumi ir raksturīgi ar pilnīgi fluorētu oglekļa ķēdi – šajā molekulas daļā visi ūdeņraža atomi ir aizstāti ar fluora atomiem. Perfluorētai oglekļa ķēdei ir raksturīgas gan hidrofobas, gan lipofobas īpašības. Oglekļa-fluora saites ir ļoti stipras, un tās iespējams saraut tikai ar ļoti lielas enerģijas (piemēram, augstas temperatūras) palīdzību.

Perfluorētie savienojumi ir antropogēni, jo dabā tie neveidojas. Saskaņā ar REACH PFOS tiek klasificēta kā *vPBvT* viela (ļoti noturīga, bioakumulatīva un ļoti toksiska viela), bet PFOA – kā *PT* viela (noturīga un toksiska viela). PFOA neatbilst REACH bioakumulatīvātes kritērijiem. Tomēr ķīmiskā biomonitoringa dati liecina, ka PFOA ir bioakumulatīva un koncentrējas barības ķēdēs.

Ir daudzas PFOS radniecīgas vielas, t. i., atvasinājumi, kuru struktūrā ir PFOS daļa, kā arī PFOS sāļi. Ir arī daudzas PFOA formas, no kurām visbiežāk tiek izmantots tās amonija sāls, kas tiek saukts par APFO. Ekonomiskās sadarbības un attīstības organizācijas (OECD) sarakstā ir 165 PFOS un 30 PFOA radniecīgas vielas.

Ir daudzi potenciāli PFOS un PFOA prekursori. Perfluorētie savienojumi ar garāku ķēdi vidē vai notekūdeņu attīrīšanas iekārtās var noārdīties līdz PFOS un PFOA.

	PFOS	PFOA
Struktūrformula		
IUPAC nosaukums	1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-heptadekafluoroktāna-1-sulfonāts	2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadekafluorooktānskābe
CAS numurs	1763-23-1 (skābes forma)	335-67-1, 90480-55-0 (izomēri ar sazarotu ķēdi)
Molekulmasa	500 g/mol (skābes forma)	414 g/mol
Kušanas punkts	≥ 400°C	45–50°C
Viršanas punkts	nav aprēķināms	189–192°C (736 mm/Hg)
Tvaika spiediens	3,31 x 10 ⁻⁴ Pa (20°C)	0,008 Pa (APFO, 20°C)
Šķīdība ūdenī	0,57 g/l	3,4 g/l
K _{ow}	< 2 x 10 ⁻⁶	0,001
Biokoncentrēšanās faktors (BKF) zivju organismā	>10 000	< 200
Pastāvēšana vidē	Vidē noturīgi, noārdīšanās mehānisms vidē iespējamais apstākļos nav zināms.	
Toksikoloģiskā informācija	Bažas galvenokārt rada hepatotoksicitāte, toksiska ietekme uz attīstību, imunitātes toksicitāte, ietekme uz hormonu sistēmām un kancerogenitāte.	

4. Izmantošana

Pašlaik galvenie *PFOS* un *PFOA* izmantošanas veidi:

<i>PFOS</i>	<i>PFOA</i>
Metālu galvanizēšana (hromēšana)	Fluorpolimēru ražošana
Fotoindustrija	Fluorpolimēru dispersā apstrāde
Pusvadītāju ražošana	Pusvadītāju ražošana
Aviācijas industrija	Fotoindustrija
Ugunsdzēsības putas (esošo krājumu izlietošana)	

PFOS

Rūpnieciskā izmantošana (ES joprojām atļautie veidi):

- metālu galvanizēšana (hromēšana);
- pusvadītāju ražošana;
- fotomateriālu ražošana.

Pirms pakāpeniskās izmantošanas samazināšanas mūsdienās *PFOS* **vēsturiski** ir izmantots daudzos veidos. ES šīs vielas bijis atļauts izmantot:

- paklāju ražošanā;
- ādas izstrādājumu/apģērbu ražošanā;
- tekstilizstrādājumu/polsterējumu ražošanā;
- papīra un iepakojuma materiālu ražošanā;
- pārklājumu un pārklājumu piedevu ražošanā;
- industriālo un mājturības tīrīšanas līdzekļu ražošanā;
- pesticīdu un insekticīdu ražošanā.

Turpināt izmantot vielas uz *POSF* bāzes (perfluoroktāna sulfonilfluorīdu – *PFOS* radniecīgu vielu ražošanas izejvielu) atļauts izmantot piecos rūpnieciskajos un profesionālajos sektoros):

- metālu galvanizācijā;
- ugunsdzēsības putās uz *POSF* bāzes (kur šīs putas vēl ir krājumā);
- fotoindustrijā;
- pusvadītājos un fotolitoģrafijā;
- aviācijas hidrauliskajos šķidrumos.

PFOA

Rūpnieciskā izmantošana:

- fluorpolimēru ražošana;
- fluorpolimēru dispersā apstrāde;
- pusvadītāju ražošana;
- fotomateriālu ražošana.

PFOA **vēsturiski** ir izmantota daudzos atšķirīgos izstrādājumos:

- metāla virsmu tīrīšanas līdzekļos;
- elektrolīzei pakļaujamo virsmu tīrīšanas līdzekļos;
- grīdu spodrināšanas līdzekļos;
- cementā;
- ugunsdzēsības putās;

- krāsās;
- smērvielās;
- benzīna piedevās;
- papīra, ādas un tekstilizstrādājumu apstrādes līdzekļos.

Pašlaik PFOA pārsvarā tiek izmantots par palīglīdzekli fluorpolimēru, piemēram, politetrafluoretilēna (PTFE), ražošanā un fluorpolimēru dispersajā apstrādē. Fluorpolimēri tiek izmantoti ļoti daudzās veidos:

- virtuves traukos ar nelīpošu virsmu (*Teflon*[®]);
- elektronikā;
- tekstilizstrādājumos (*Goretex*[®]);
- vadu un kabeļu pārklājumiem;
- pusvadītāju ražošanā.

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

5.1. Avoti un izplatīšanās ceļi

PFOA

Primārie avoti:

- izdalīšanās no impregnētajiem paklājiem;
- izdalīšanās no impregnētajiem apģērbiem;
- metālu galvanizēšana (hromēšana);
- izmantošana ugunsdrošajos aviācijas hidrauliskajos šķidrumos;
- ziepju, deterģentu, tīrīšanas un spodrināšanas līdzekļu ražošana.

Sekundārie avoti:

- uzkrāšanās atmosfērā;
- pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtas;
- emisija no pildizgāztuvēm;
- emisija atkritumu kremēšanas laikā.

PFOA

Primārie avoti:

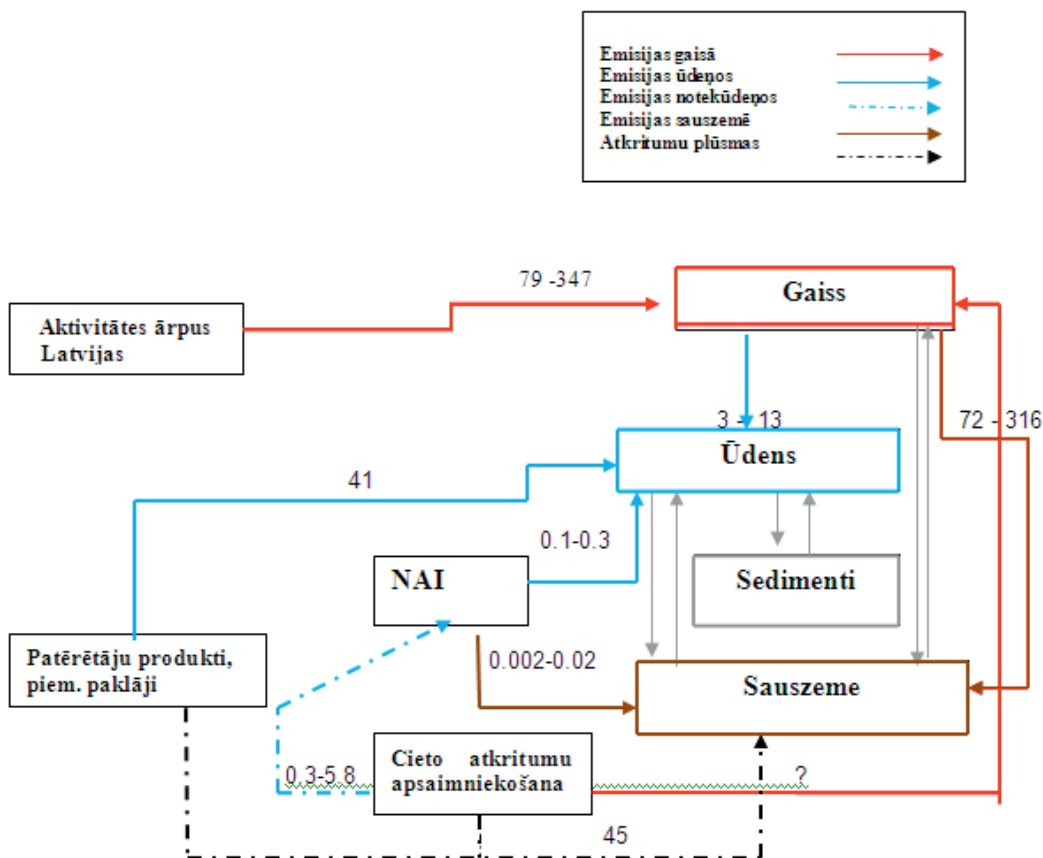
- fluortelomēru izejvielu noārdīšanās;
- fluorpolimēru dispersā apstrāde;
- PFOA kā piemaisījums fluortelomēru ražošanā;
- PFOA kā piemaisījums (izstrādājumos uz POSF bāzes).

Sekundārie avoti:

- uzkrāšanās atmosfērā;
- emisija no pildizgāztuvēm;
- pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtas.

5.2. PFOS un PFOA savienojumu plūsmas

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais PFOS daudzums Latvijā (kg/gadā)



Vielas plūsmu raksturojošās skaitliskās vērtības ir reprezentatīvas, un tās aprēķinātas, pamatojoties uz pieejamajiem nacionālajiem statistikas un emisijas ziņojumiem, kā arī analītiskajiem datiem par vielu patieso koncentrāciju dažādos vides elementos (piemēram, gruntsūdeņos, nogulsnēs, notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nogulsnēs u. c.). Skaitliskās vērtības ir aprēķinātas pēc ļaunākā attīstības scenārija, tādēļ ir diezgan liela iespēja, ka patiesie skaitļi ir mazāki.

5.3. Pastāvēšana vidē un ietekme uz vidi

PFOS un PFOA ir vidē noturīgas vielas, un nav zināmi iespējamie noārdīšanās mehānismi dabiskos apstākļos.

PFOS/PFOA ir stabili daudzo šo vielu potenciālo prekursoru noārdīšanās galaprodukti. Tas kļūst redzams pēc notekūdeņu attīrīšanas, kad prekursoru noārdīšanās dēļ ūdenī, kas izplūst no iekārtas, PFOS/PFOA koncentrācija bieži ir lielāka nekā ieplūstošajā ūdenī.

Iespējams, visnozīmīgāk PFOS/PFOA izplatīšanos veicina **ūdens fāze**. PFOA šķīdība ir labāka nekā PFOS, un, iespējams, tā ir stabilāka nesējos, piemēram, pildizgāztuvju izskalojumos, kur PFOA koncentrācija, iespējams, lielākas mobilitātes dēļ ir augstāka nekā PFOS koncentrācija.

Tā kā PFOS/PFOA ir noturīgas un ūdenī ļoti labi šķīstošas vielas, nozīmīgi šo vielu avoti ir virsmas ūdeņi, okeāni un gruntsūdeņi.

Lielās bioakumulatīvātes dēļ iespējami PFOS/PFOA avoti ir arī flora un fauna.

Ilgstošās izmantošanas dēļ gan PFOS un PFOA, gan to sāļi un prekursori ir konstatēti vidē, kā arī

zivju, putnu un zīdītāju organismā. Visjaunākie dati par minēto vielu koncentrāciju Baltijas jūras vides elementos ir šādi.

Zivju aknās: *PFOS*: 4,3–551 µg/kg; *PFOA*: < 0,5–9,8 µg/kg.

Zivju muskuļos: *PFOS*: 0,7–5,3 µg/kg; *PFOA*: < 0,5 µg/kg.

Jūras ūdenī: *PFOS*: 0,35–22 ng/l; *PFOA*: 0,49–7,7 ng/l.

Jūras nogulsnes: *PFOS*: 0,03–0,67 µg/kg; *PFOA*: 0,06–0,68 µg/kg sausās masas.

5.4. Ietekme uz cilvēka veselību

Eiropas Pārtikas nekaitīguma iestāde (*EFSA*) savai zinātnes ekspertu grupai jautājumos, kas saistīti ar piesārņojumu pārtikas aprītē, lūdza sagatavot atzinumu par pārtikas nozīmi un dažādu pārtikas produktu un materiālu, kas nonāk saskarē ar pārtiku, relatīvo ietekmi saistībā ar *PFOS* un tā sāļu iedarbību uz cilvēkiem, kā arī sniegt ieteikumus par turpmākajiem pasākumiem saistībā ar perfluorēto organisko vielu radītā riska novērtējumu. Zinātnes ekspertu grupa jautājumos, kas saistīti ar piesārņojumu pārtikas aprītē, pieņēma zinātnisku atzinumu par *PFOS*, *PFOA* un to sāļiem. Šajā zinātniskajā atzinumā *EFSA* uzskata, ka iespējamā kaitīgā *PFOS* un *PFOA* ietekme uz kopējo populāciju ir maz ticama, taču norāda, ka ir neskaidrības saistībā ar ietekmi uz dzīvo organismu attīstību.

EFSA ieteica iegūt papildu datus par *PFOS* līmeni pārtikā un to klātbūtni cilvēka organismā, jo īpaši kontrolējot ekspozīcijas tendences.

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats

Saistībā ar visiem avotiem un vielām ir daudzi iespējamie pasākumi, tostarp tehniski pasākumi, piemēram, aizvietošana un pasākumi «caurules galā», un netehniski pasākumi, piemēram, normatīvo aktu ieviešana (dažkārt šie pasākumi tiek saukti par instrumentiem).

Emisijas avota **uzraudzība vai tehnisks pasākums** ir **alternatīvu vielu vai aizvietotāju izmantošana**. Tomēr dažiem svarīgiem lietojuma veidiem ir grūti atrast piemērotus aizvietotājus. Lietojuma veida dēļ nepieciešamas noteiktas ķīmiskas īpašības, kas bieži ir cieši saistītas ar potenciālu risku videi un cilvēka veselībai.

Pasākumi «caurules galā» ir tehniski pasākumi, kas emisijas plūsmām neļauj nokļūt vidē. Daži šādi pasākumi ir vērsti tikai pret vienu specifisku vielu. Citi pasākumi «caurules galā», īpaši tie, kas vērsti pret atkritumiem, notekūdeņiem un pilsētas lietus notekūdeņiem, vienlaikus var novērst daudzu vielu emisiju vidē (nodrošināt krustotu efektu).

Reglamentējošie pasākumi – starptautiskās konvencijas, ES direktīvas vai valstu normatīvie akti –, piemēram, aizliedz noteiktu vielu tirdzniecību un izmantošanu.

Pasākumu un atbilstošo *PFOS/PFOA* avotu pārskats

Nr.	Pasākumi	Atbilstošie avoti
1.	Aizvietošana	Metālu (hroma) galvanizēšana (tikai <i>PFOS</i>), pusvadītāju ražošana, fotomateriālu ražošana
2.	Labākās pieejamās tehnoloģijas (BAT)	Metālu (hroma) galvanizēšana (tikai <i>PFOS</i>), pusvadītāju ražošana, fotomateriālu ražošana
3.	Patērētāju apzinīguma palielināšana, to preču marķēšana, kuras satur maz <i>PFOS/PFOA</i>	<i>PFOS/PFOA</i> preču sastāvā
4.	Attīrīšana ar aktivēto ogli	Pilsētas notekūdeņu kontrole (municipālās notekūdeņu attīrīšanas iekārtas), pilsētas lietus notekūdeņu kontrole, izskalojumi no pildizgāztuvēm
5.	Ozonēšana	Pilsētas notekūdeņu kontrole (municipālās notekūdeņu attīrīšanas iekārtas), pilsētas lietus notekūdeņu kontrole, izskalojumi no pildizgāztuvēm

6.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

6.1.1. Aizvietošana

6.1.1.1. PFOS aizvietošana metāla (hroma) galvanizēšanas procesā

PFOS tika izmantots kā iztvaikošanas nomācējs cietās, dekoratīvās un elastīgās hromēšanas procesos. Izņēmums no ES noteiktā aizlieguma ir lietošana iztvaikošanas nomākšanai nedekoratīvās cietās hromēšanas (VI) procesā un mitrināšanai, izmantojot kontrolējamās elektrogalvanizācijas sistēmās, kad vidē izplūdušo PFOS daudzums ir samazināts līdz minimumam, pilnībā izmantojot atbilstošās labākās pieejamās tehnoloģijas.

Metālu galvanizācijas iekārtām, kuru vannas tilpums ir > 30 m³, tiek piemēroti Padomes Direktīvas 96/61/EK par piesārņojuma integrētu novēršanu un kontroli (IPPC) nosacījumi. Šajā sektorā strādā daudzi mazie un vidējie uzņēmumi, kuriem var nebūt piemērojami minētās direktīvas nosacījumi un kuru izmeši netiešā ceļā var nonākt pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās.

Hromētās detaļas galvenokārt tiek izmantotas lieljaudas (piemēram, kuģu utt.) dzinējos, velmēšanas iekārtu gultņos (tērauda un krāsaino metālu), papīrfabriku ruļļos, aviācijas šasijās un kontrolierīcēs, medicīniskajās iekārtās un automobiļu triecienstieņos.

Hromēšanas procesā PFOS darbojas, lai pazeminātu virsmas spraigumu un uz hromskābes vannas virsmas veidotu vienu, aptuveni 6 nm biezu putu plēves barjeru, tā samazinot hroma (VI) iztvaikošanu gaisā, un šī kancerogēna iedarbību uz strādniekiem. Tādēļ aizvietotāja veiktspējai ir izšķiroša nozīme darba vietas drošībā.

Cita ar aizvietošanu saistīta problēma ir vielas spēja pretoties agresīvas vides iedarbībai, ko izraisa hromskābes elektrolīts un iztvaikošanu nomācošās darbības stabilitāte. Ņemot vērā šīs ekstrēmās ķīmiskās īpašības, kas nepieciešamas šim lietojuma veidam, vēl viena ar aizvietošanu saistīta problēma ir daudz labāka veiktspēja vidē (salīdzinājumā ar PFOS).

Saskaņā ar nozares speciālistu sniegto informāciju pāreja uz hromēšanu, izmantojot trīsvērtīgā hroma savienojumus (uz procesu orientēts pasākums), cietās hromēšanas gadījumā nav iespējama. Ir pētītas fiziskas aerosola veidošanās barjeras (lodītes vai tīkli), kā arī pastiprināta ventilācija, tomēr šīs metodes var nebūt tikpat efektīvas.

Šķiet, cietās elektrohromēšanas procesiem ir pieejami **nejauši izvēlēti aizvietotāji**. Par aizvietotājiem bieži tiek izmantoti polifluorēti savienojumi, par kuriem tiek ziņots, ka tiem ir labākas ar vidi un veselību saistītas, kā arī drošības īpašības. Tas, visticamāk, ir tādēļ, ka šīs vielas ir mazāk noturīgas un vieglāk bioloģiski noārdāmas, jo to molekulās ir mazāk ļoti stabilo C–F saišu.

Tādējādi var būt jāizmanto augstākas koncentrācijas un/vai īsāki papildināšanas cikli, kas rada lielu emitētā aizvietotāja (jo tas ir mazāk noturīgs nekā PFOS) daudzumu.

Lai gan salīdzinājumā ar PFOS izmantošanu tiek nodrošināts uzlabojums, bieži tiek apšaubīta polifluorēto savienojumu kā ar vidi saderīgu aizvietotāju dzīvotspēja, jo tiem ir raksturīga ievērojama stabilitāte, turklāt tie var piesārņot zemi un dzeramo ūdeni. Rūpīgi jāvērtē aizvietotāju ietekme uz vidi un veselību.

6.1.1.2. PFOS/PFOA aizvietošana pusvadītāju ražošanā

Saskaņā ar nozares informāciju PFOS un PFOA kombinācijā ar gaismjutīgiem materiāliem tiek izmantoti neatstarojošos pārklājumos. Šajā augsto tehnoloģiju sektorā vielas veiktspēja ir nozīmīga, lai izstrādājums būtu kvalitatīvs. Fotolitogrāfijas izstrādājumu sastāvs tiek gatavots galvenokārt noslēgtās sistēmās ar augstu automatizācijas pakāpi. Tas pats process arī elektronisko iekārtu ražošanai ir automatizēts, tajā tiek izmantots neliels PFOS daudzums, vienlaikus lietojot aizsargaprīkojumu. Ķīmikāliju izolēšana ir arī kvalitātes kontroles pasākumu daļa. Pastāv uzskats, ka izmantotajām vielām ir maza iespēja nonākt vidē. PFOS zemā tvaika spiediena un procesa īpatnību dēļ emisija gaisā nav paredzama. Atkritumprodukti, tostarp 93% gaismjutīgā materiāla (PAG un surfaktanti), tiek kremēti. Tiek uzskatīts, ka arī noplūde ūdenī ir maznozīmīga. Turklāt izgatavotajos mikroprocesoros nav PFOS atlieku, tādēļ viela neiedarbojas ne uz patērētāju, ne noliecotās elektronikas atkritumu iznīcināšanas vai otrreizējās pārstrādes laikā.

Nejauši izvēlēts aizvietotājs. Ir aprēķināts, ka izmaksas par pilnīgi jaunas 193 nm, 157 nm un EUV gaismjutīgo materiālu sistēmas (tikai vienas) izstrādi ir attiecīgi 192, 287 un 218 miljoni USD. 157 nm gaismjutīgo materiālu sistēmas izstrādes izmaksas ir vislielākās, jo uz to ir attiecināmas jaunākas prasības nekā uz 193 nm vai EUV gaismjutīgajiem materiāliem. Tādējādi jaunas gaismjutīgo materiālu sistēmas izstrādes izmaksas palielinās par summu, kas var sasniegt pat 700 miljonus USD. Pieņemot, ka esošajā sistēmā mainīgās izmaksas ir tādas pašas, jaunas sistēmas izstrādei ir nepieciešami pieci gadi, bet analīzei – 25 gadi.

Tas var nozīmēt, ka PFOS radniecīgo vielu izmešu daudzuma samazināšanai nepieciešami 20 gadi, kuru laikā izmešu daudzums ir 50 kg gadā, t. i., kopējais izmešu daudzums ir 1000 kilogramu. Iespējamās izmaksas ir 0,7 miljoni USD par kilogramu PFOS. Šis aprēķins parāda ar izmešu daudzumu samazināšanu saistītās izmaksas.

6.1.1.3. PFOS/PFOA aizvietošana fotomateriālu ražošanā

Fotoindustrijā PFOS radniecīgās vielas (tetraetilamonija perfluoroktāna sulfonāts un perfluoroktilsulfonamidopropilamoniojodīds) ir izmantotas fotofilmu, fotopapīra un fotoplašu ražošanā. Šīs PFOS radniecīgās vielas darbojas kā netīrumu atgrūdeji un berzes samazinātāji, turklāt tās mazina virsmas spraigumu un statiskās elektrības lādiņus. Īpašības, kas raksturīgas materiāliem uz PFOS bāzes, ir īpaši labvēlīgas ļoti jutīgajiem attēlveidošanas materiāliem (piemēram, augstjutīgajām fotofilmām). PFOS radniecīgo vielu koncentrācija fotofilmu, fotopapīra un fotoplašu pārklājumos ir no 0,1 līdz 0,8 mg/cm².

Digitālās fotogrāfijas izplatīšanās dēļ PFOS patēriņš krāsaino fotofilmu ražošanai pasaulē ir samazinājies no 23 tonnām 2000. gadā līdz 8 tonnām 2004. gadā. Pašlaik Eiropas Savienībā fotoindustrija patērē 1 tonnu gadā.

Īpašības, kas alternatīvajām vielām nepieciešamas, lai to kvalitāte atbilstu PFOS savienojumiem, ietver spēju nodrošināt dinamisku virsmas spraigumu, antistatiskas īpašības, šķīdību, fotopasivitāti un noturību pret karstuma un ķīmikāliju iedarbību. PFOS joprojām tiek izmantots (iespējams, nelielā daudzumā) rentgenfilmās fotoattēlu veidošanai medicīniskām un rūpnieciskām (nesagraujošu pārbaužu veikšanas) vajadzībām. Tas tiek izmantots arī citu rūpniecības nozaru vajadzībām, piemēram, kinoindustrijā, jo alternatīvās vielas nenodrošina tikpat augstu kvalitāti. Īpašības, kas raksturīgas materiāliem uz PFOS bāzes, ir īpaši labvēlīgas ļoti jutīgajiem attēlveidošanas materiāliem (piemēram, augstjutīgajām fotofilmām).

PFOS un PFOA fototoindustrijā ir līdzīgas izšķiroši svarīgas īpašības, tomēr šīs vielas nav savstarpēji aizvietošanas.

Pēc *I&P Europe* (Attēlveidošanas un iespieddarbu asociācijas) uzskatiem, PFOA radniecīgās vielas nodrošina svarīgas drošības īpašības, jo to antistatiskā iedarbība nepieļauj izstrādājumu bojāšanos, kā arī ugunsgrēku un sprādzienu risku. Citas svarīgas īpašības ir fotoaktivitātes trūkums (šīs vielas netraucē attēlveidošanas procesu), virsmas mitrināšanas īpašību kontrole un tas, ka tās neļauj veidoties daļiņām, kas var bloķēt magnētisko joslu nolasītājus. PFOA radniecīgās vielas ir unikālas ar to, ka tās visas minētās īpašības apvieno vienā molekulā. Pagaidām visu šo īpašību apvienojums ir konstatēts tikai PFOS.

Pēc *I&P Europe* uzskatiem, dažiem atlikušajiem būtiski svarīgajiem PFOA radniecīgo vielu lietojuma veidiem nav alternatīvu, turklāt fotoindustrija jau ir atteikusies no visiem būtiski svarīgajiem šo vielu izmantošanas veidiem. Atlikušajiem izmantošanas veidiem 2008. gadā bija nepieciešamas 2 tonnas šo vielu. Saskaņā ar Eiropas Komisijas apkopoto informāciju par šo rūpniecības nozari vēl nav tirgum gatavu aizvietotāju citu būtiski svarīgu izmantošanas veidu vajadzībām, turklāt nav informācijas par aizvietošanas izmaksām.

Medicīnisko fotofilmu apstrāde šķīdumos ir ļaunākais vides piesārņošanas veids. Viela paliek izstrādājuma sastāvā; iespējams, risinājums ir otrreizējā pārstrāde.

6.2. Kontrole notekūdeņu attīrīšanas iekārtu līmenī

6.2.1. Attīrīšana ar aktivēto ogli

Filtri ar aktivēto ogli notekūdeņu attīrīšanai no piesārņotājiem ir pārbaudīts tehnoloģisks risinājums. Aktivētajai oglei ir liels absorbējošās virsmas laukums, un tā ir efektīvs daudzu vielu absorbents. Tirdzniecībā ir pieejamas dažādas tehniskās sistēmas (piemēram, ar pulverveida (PAC) vai granulētu (GAC) aktivēto ogli).

Pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās uzstādīto aktivētās ogles filtru efektivitāte, tiem nodrošinot attīrīšanu no PFOS/PFOA, ir atkarīga no piesārņotāja koncentrācijas diapazona, tehniskajiem parametriem un nesēja. Labi uzturētās pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās iespējams novērot minēto piesārņotāju koncentrācijas samazināšanos par 50% līdz > 99%. Tā kā PFOS nav iespējams izvadīt no aktivētās ogles, tā ir jākremlē.

Projekta «StrategyMicroPoll» (Šveice) ekonomiskajā analizē ir konstatētas izmaksas 10–60 eiro gadā uz vienu cilvēku, pieskaitot investīcijas un procesa izmaksas. Specifiskās izmaksas ir ļoti atkarīgas no pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtas lieluma (lielo iekārtu mēroga dēļ specifiskās izmaksas nav lielas).

Pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtā uzstādīts aktivētās ogles filtrs, kas dažkārt tiek saukts par notekūdeņu attīrīšanas 4. stadiju, ietekmē pilsētas notekūdeņos parasti ļoti mazā koncentrācijā esošo PFOS un PFOA emisiju. Potenciāli tam ir arī liela, ar ūdeni saistīta pozitīva sekundāra ietekme uz vidi: uz fosfātu emisiju, kā arī uz citiem piesārņotājiem, piemēram, smagajiem metāliem, organiskajiem mikropiesārņotājiem, farmaceitiskajiem produktiem un to metabolītiem, un uz vielām, kas bojā endokrīno sistēmu. Negatīva sekundāra ietekme uz vidi ir saistīta, piemēram, ar enerģijas izmantošanu un *siltumnīcas gāzu* emisiju atbilstošu ražotņu celtniecības un ekspluatācijas laikā, kā arī ražojot aktivēto ogli.

6.2.2. Uzlabota nogulšņu attīrīšana – kontrolēta kremācija

Visefektīvākā iespēja, kā rīkoties ar stipri piesārņotām nogulsņēm, ir to kremācija bīstamo atkritumu sadedzināšanas krāsnīs. Tomēr šī metode ir efektīva tikai tad, ja savāktās sausās nogulsnes nav tālu jātransportē, kā tas ir Baltijas valstīs, kur nav piemērotu bīstamo atkritumu sadedzināšanas iekārtu.

Ja kremācija nav iespējama vai ir pārāk dārga, pirms nogulšņu iestrādāšanas lauksaimniecībā izmantojamajā zemē rūpīgi jākontrolē to piesārņojuma pakāpe. Ja konstatēts, ka šādam nolūkam paredzētajās nogulsnēs ir pārāk liela piesārņotāju koncentrācija, tās jāuzglabā bīstamajiem atkritumiem paredzētās pildizgāztuvēs.

6.3. Divu iespējamo izmešu daudzuma samazināšanas pasākumu salīdzinājums

Divu iespējamo PFOA izmešu daudzuma samazināšanas pasākumu lietderības un efektivitātes salīdzinājums:

- PFOA aizvietošana fluorpolimēru ražošanā;
- pasākumi «caurules galā» (aktivētās ogles filtri) pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās.

Aizvietošana. Fluorpolimēru industrijā pēc brīvprātīgas vienošanās ir izstrādāti «nejauši izvēlēti» PFOA aizvietotāji (galvenokārt PFO ar īsāku molekulas ķēdi). 2011. gadā PFOA izmantošana tiks pakāpeniski samazināta. Aizvietošana ietekmē tikai PFOA emisiju, un tai nav pozitīvas sekundāras ietekmes uz vidi. Aizvietotājs var radīt negatīvu sekundāru ietekmi uz vidi. Šajā gadījumā aizvietotājs ir perfluorēti PFO grupas savienojumi, kas arī ir noturīgi vidē. Pasākumu efektivitāte ir redzama pēc latentās fāzes.

Pasākumi «caurules galā». Turpretim pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtā uzstādītais aktivētās ogles filtrs, kas dažkārt tiek saukts par notekūdeņu attīrīšanas 4. stadiju, ietekmē PFOA emisiju, kā arī to 11 citu Baltijas jūru īpaši apdraudošo vielu emisiju, kuras pilsētu notekūdeņos ir ļoti mazā koncentrācijā. Šā pasākuma efekts parādās nekavējoties. Teorētiski tam ir arī liela, ar ūdeni saistīta pozitīva sekundāra ietekme uz vidi: uz fosfātu emisiju, kā arī uz citiem piesārņotājiem, piemēram, smagajiem metāliem,

organiskajiem mikropiesārņotājiem (kas nav iekļauti *HELCOM* sarakstā), farmaceitiskajiem produktiem un to metabolītiem, un uz vielām, kas bojā endokrīno sistēmu. Negatīva sekundāra ietekme uz vidi ir saistīta, piemēram, ar enerģijas izmantošanu un siltumnīcas gāzu emisiju iekārtu celtniecības un ekspluatācijas laikā.

Aizvietošana salīdzinājumā ar pasākumiem «caurules galā»	
Ietekmē vienu specifisku izmantošanas veidu, lielākajā daļā gadījumu nav sekundāras ietekmes uz vidi.	Potenciāli ļoti izteikta ietekme uz citām vielām, kā arī plaša sekundāra ietekme uz vidi.
Aizvietotāji bieži var apdraudēt vidi.	Blakusprodukti dažkārt var apdraudēt vidi.
Laiks: ietekme parādās lēni.	Laiks: tūlītējs efekts.

Ar katru no šiem pasākumiem ir saistīts ne tikai atšķirīgs efekts, bet arī diezgan atšķirīgas izmaksas.

Aizvietošanas gadījumā nepieciešami finansiāli resursi aizstājēja izstrādei. Lai aizstātu *PFOA*, fluorpolimēru ražošanai tika izstrādāts «nejauši izvēlēts» aizvietotājs, kura ieviešanai nebija vajadzīgas papildu investīcijas ražošanas procesa pielāgošanai. Pēc tam, kad ir atrasts aizvietotājs, papildu izmaksas ir salīdzinoši nelielas. Visticamāk, ilgtermiņā aizvietošana dod ekonomiska rakstura priekšrocības, samazinot kādas bīstamās vielas emisiju. Šīs izmaksas jāsedz rūpniecības nozarei, un saistībā ar ekonomiku tām var būt sekundāra ietekme uz izstrādājumu cenu.

Turpretim pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtā uzstādītais aktivētās ogles filtrs nodrošina tūlītēju efektu, bet, kamēr vien tas darbojas, ir nepieciešami finansiālie resursi ekspluatācijai, remontam un nomaiņai pēc tehniskā darbmūža beigām. Ja mērķis samazināt emisiju ir īslaicīgs, un tiek apsvērta ietekme uz visām 11 bīstamajām vielām, kā arī sekundārā ietekme uz vidi, lielākas priekšrocības var būt pasākumiem «caurules galā». Ar tiem saistītās izmaksas jāuzņemas pašvaldībām un nodokļu maksātājiem.

HLOORPARAFĪNI AR ĪSU UN VIDĒJI GARU ĶĒDI

1. Vispārēja informācija par vielām

Hlorparafīni jeb HP ir līdz dažāda pakāpei hlorēti ogļūdeņraži ar nesazarotu ķēdi. Šīs vielas ir sarežģīts maisījums, kas sastāv no polihlorētiem n-alkāniem, kas tirgū tika laisti 20. gs 30. gados un ir vairāk nekā 200 rūpniecisku izstrādājumu sastāvā. Hlorparafīni tiek iedalīti pēc to oglekļa atomu ķēdes garuma procentuālā hlora satura molekulā. Oglekļa ķēde parasti sastāv no 10 līdz 30 oglekļa atomiem, bet hlora saturs ir aptuveni 35% līdz > 70% masas. Šo atšķirību ir svarīgi ievērot, vērtējot vielu toksicitāti un ietekmi uz vidi. Visbīstamākie parafīni ir hlorparafīni ar īsu ķēdi (SCCP – *short-chained chlorinated paraffins*). Tie satur 10 līdz 13 oglekļa atomu, un hlora saturs ir lielāks par 48% masas. Tie ir toksiski ūdens organismiem, kancerogēni pelēm un žurkām, ļoti noturīgi un nav bioloģiski noārdāmi. Vidē tie sastopami visā pasaulē. SCCP izteikti absorbējas uz nogulsniem.

Hlorparafīni tiek ražoti, hlorējot naftas pārtvaices procesā iegūtās parafīnu frakcijas. Trīs visplašāk izmantotās rūpnieciskās izejvielas ir ar īsu (10–13 oglekļa atomu), vidēji garu (14–17 oglekļa atomu) un garu (18–30 oglekļa atomu) ķēdi. HP vispārējā formula ir $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$.

Hlorparafīni jeb HP ir vajadzīgi tur, kur ļoti vēlama ķīmiska stabilitāte.

Procentuālā hlorēšanas pakāpe (pēc masas)					
	< 40	40–49	50–59	60–69	> 70
C_{10-13}	A1	A2	A3	A4	A5
C_{14-17}	B1	B2	B3	B4	B5
C_{18-30}	C1	C2	C3	C4	C5

Atkarībā no oglekļa atomu ķēdes garuma un hlora satura molekulā dažādu hlorparafīnu īpašības var ievērojami atšķirties.

Hlorparafīni tiek izmantoti kā ārkārtīgi spiedienizturīgu smērvielu piedevas, sekundārie krāsu un plastmasu plastifikatori un nedegoši materiāli, kā arī dažādu plastmasu un tekstilizstrādājumu sastāvā.

Šajās vadlīnijās detalizēti aprakstīti tikai hlorparafīni ar īsu un vidēji garu ķēdi, jo atšķirībā no hlorparafīniem ar garu ķēdi to negatīvā ietekme uz vidi un cilvēka veselību ir visizteiktākā. Daudzo apstiprināto kaitīgo īpašību dēļ daudzās valstīs aizliegts izmantot hlorparafīnus ar īsu ķēdi, tie tiek klasificēti kā noturīgi, un to fizikālās īpašības (atkarībā no hlora satura $\log K_{ow} = 4,4-8$) liecina par izteiktu bioakumulatīvātāti. Turklāt HP tiek klasificēti kā toksiski ūdens organismiem, kā arī kancerogēni žurkām un pelēm. Starptautiskā Vēža pētījumu aģentūra SCCP kā cilvēkam potenciālu kancerogēnu vielu ir iedalījusi 2B grupā.

2. Reglamentētais statuss

SCCP un hlorparafīnu ar vidēji garu ķēdi (MCCP) reglamentētā statusa apskats

	Eiropa	ASV un Kanāda	Citas pasaules valstis
Hlorparafīni ar īsu ķēdi (SCCP)	1. Iekļauti ES Direktīvas, ar ko izveido sistēmu Kopienas rīcībai ūdens resursu politikas jomā (WFD), prioritāro vielu sarakstā (ES Direktīvas 2008/105/EK par vides kvalitātes standartiem ūdens resursu politikas jomā I un X pielikumā).	ASV ierobežojumi attiecībā uz jebkura ķēdes garuma HP ražošanu, apstrādi vai izmantošanu nav noteikti. Vienīgā normatīvā prasība ir ziņošana par SCCP grupas vielām. Saskaņā ar bīstamo ķīmisko izmešu (TRI) kontroles noteikumiem	Ierobežojumos vai normatīvajos aktos nav identificēti.
	2. Iekļauti Regulas (EK) Nr. 1907/2006 (REACH) XVII pielikumā (ierobežoti izmantojamo vielu sarakstā). ¹¹	visām rūpnīcām, kas ražo vai apstrādā $\geq 25\ 000$ mārciņu (11 340 kg) SCCP grupas vielu, un visām rūpnīcām, kas	
	3. Bīstamas vielas saskaņā ar Direktīvu 67/548/EEK un Regulu (EK) Nr. 1272/2008 (CLP).	izmanto $\geq 10\ 000$ mārciņu (4536 kg) SCCP grupas vielu, Vides aizsardzības aģentūrā (EPA) jāreģistrē izmešu daudzums gada laikā. ASV EPA saskaņā ar Toksisko vielu kontroles likumu (TSCA) sāk rīkoties, lai aizliegtu vai ierobežotu SCCP ražošanu, importu, apstrādi vai izplatīšanu komerciālā nolūkā, to eksportu un izmantošanu.	
	4. Diskusiju objekti saistībā ar diviem starptautiskiem tiesiskiem instrumentiem, kas reglamentē darbības ar noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem, – Stokholmas konvenciju saistībā ar ANO vides programmu (2007.) un ANO EEK Protokolu par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem saistībā ar LRTAP ¹² .	Kanādā, ja SCCP saražotais vai izmantotais daudzums ir lielāks par 10 metriskajām tonnām gadā, jāziņo atbilstoši	
	5. Pakļauti Eiropas Piesārņojošo vielu emisiju reģistrā (EPER) noteiktajām ziņošanas prasībām.	Nacionālajam piesārņojošo vielu izmešu reģistram. Kanādas Vides aizsardzības likumā SCCP klasificēti kā toksiski.	
	6. Iekļauti Oslo un Parīzes komisijas (OSPAR) ķīmisko vielu prioritārās rīcības sarakstā.		
	7. Iekļauti Regulas (EEK) Nr. 793/93 par esošo vielu riska faktoru novērtējumu un kontroli (ESR) potenciāli bīstamo vielu sarakstā Lielbritānijā.		
	8. Ietverti Padomes Regulas 793/93 EEK (1993. gada 23. martā) riska novērtējumam pakļauto prioritāro vielu sarakstā. ¹³		

	Eiropa	ASV un Kanāda	Citas pasaules valstis
Hlorparafīni ar vidēji garu ķēdi (MCCP)	1. Uz daudziem MCCP lietojuma veidiem ir attiecināma IPPC Direktīva. Turklāt daži nacionālie normatīvie akti reglamentē MCCP saturošu izstrādājumu lietošanu.	Ierobežojumi nav noteikti.	Noteikti ierobežojumi nav identificēti.
	2. Vācijā hlorparafīnus saturoši atkritumi tiek klasificēti kā potenciāli bīstami.		
	3. Norvēģijā MCCP ir iekļauti nacionālajā «Prioritāro vielu sarakstā» un ne vēlāk kā līdz 2010. gadam ievērojami jāsamazina šo vielu emisija.		
	4. Lielbritānijā MCCP lietotāju forums, ko izveidojuši šo vielu lietotāji un piegādātāji, brīvprātīgi ir vienojies mazināt risku, ko Lielbritānijas videi rada MCCP, īpaši samazināt šo vielu izmešu daudzumu.		
	5. ES risks tiek vērtēts saskaņā ar Padomes Regulu 793/93 EEK.		

11 No 2004. gada 6. janvāra neļauj tirgū, lai lietotu kā vielas vai citu vielu vai preparātu sastāvdaļas par 1% lielākā koncentrācijā: metālapstrādē un ādas ietaukošanā.

12 Konvencija par robežšķērsojošo gaisa piesārņošanu lielos attālumos.

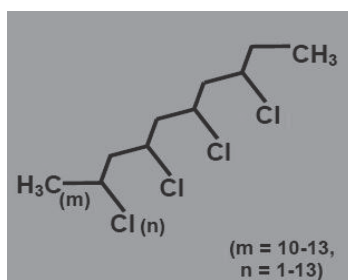
13 Pēc tam kad 2000. gadā tiks pabeigts SCCP radītā riska novērtējums un tas tiks pārskatīts, Komisijai jāizstrādā riska mazināšanas stratēģija.

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

3.1. SCCP

Fizikālās un ķīmiskās īpašības

Tirdzniecībā pieejamie hlorparafīni ar 10 līdz 30 oglekļa atomiem ķēdē ir maisījumi, kas sastāv no vielām ar atšķirīgu oglekļa atomu ķēdes garumu un hlora saturu, tādēļ to kopējā molekulārā formula un precīza struktūra nav zināma. Šīs grupas vielu fizikālās un ķīmiskās īpašības iespējams aprakstīt tikai ļoti vispārīgi. Hlorparafīnu ar īsu ķēdi fizikālās un ķīmiskās īpašības nosaka hlora daudzums molekulā (tirdzniecībā pieejamām vielām tas parasti ir 49–70%). Jebkurā tirdzniecībā pieejamā izstrādājumā ir ļoti daudz iespējamo hlorparafīnu (ar atšķirīgu ķēdes garumu, hlora daudzumu molekulā un hlora atomu novietojumu gar oglekļa atomu ķēdi). Jo lielāks hlora daudzums ir molekulas sastāvā, jo viskozākas un mazāk gaistošas ir šīs vielas.



SCCP ķīmiskā struktūra

Hlorparafīni ar īsu ķēdi ir relatīvi inertas vielas – izturīgas pret agresīvām ķīmikālijām un hidrolītiski stabilas. Lai gan ķīmiski tās ir ļoti stabilas, pēc stipras sakarsēšanas vai ilgstošā laikā tās izdala detektējamu hlorūdeņraža daudzumu. Hlorūdeņradis atbrīvojas arī pēc ilgstošas gaismas iedarbības.

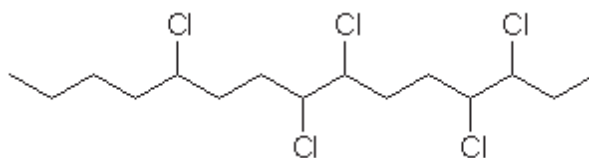
Visi hlorparafīni maz šķīst ūdenī, tomēr savienojumi, kuru oglekļa ķēdē ir 10–13 atomi, ir ievērojami labāk šķīstoši nekā citas grupas – tas pierāda šķīdības samazināšanos, palielinoties ķēdes garumam. Hlorparafīni jauca ar daudziem organiskajiem šķīdinātājiem, piemēram, alifātiskajiem un aromātiskajiem oglekļa hidrokarbonātiem, hlorētajiem šķīdinātājiem, ketoniem un ēsteriem. Pētījumos ir apstiprināts, ka hlorparafīni izteikti absorbējas uz suspendēta materiāla vai nogulsnēm ūdens vidē.

3.2. MCCP

Fizikālās un ķīmiskās īpašības

MCCP ir sarežģīts ļoti radniecīgu vielu maisījums. Šīs vielas ir biezi, dzeltenīgi, eļļaini šķidrums ar viršanas temperatūru > 200°C. Viršanas procesā tie sadalās, atbrīvojot gāzveida hlorūdeņradis. Tie ļoti vāji šķīst ūdenī, toties pilnībā šķīst vairumā nepolāro šķīdinātāju. Tie ir nedegoši un vāji gaistoši.

MCCP ar 15 oglekļa atomu ķēdi struktūra parādīta **1. attēlā**.



1. attēls. Hlorparafīna ar vidēji garu ķēdi (15 oglekļa atomiem ķēdē) ķīmiskā struktūra

CAS numurs	SCCP: 85535-84-8* (lai aprakstītu visu šo hlorparafīnu grupu, dažādos gadījumos tiek izmantoti aptuveni 40 CAS numuru). MCCP: 85535-85-9*; 68920-70-7; 84082-38-2; 97659-46-6; 84776-06-7; 97553-43-0; 61788-76-9*
Uzliesmošanas spēja	SCCP un MCCP ir nedegoši.
Molekulas formula	SCCP: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kur $x = 10 - 13$ un $y = 1 - x$ MCCP: $C_xH_{(2x-y+2)}Cl_y$, kur $x = 14 - 17$ un $y = 1 - 17$
Pazīstamākie sinonīmi	SCCP: hloralkāni, C_{10-13} alkāni ar hloru saturu 50–70%, C_{12} alkāni ar hloru saturu 60%, hlorētie alkāni, hlorparafīni, hloroalkāni, hlorogļūdeņraži, polihloralkāni, hlorētie parafīni, hlorētie parafīni ar īsu ķēdi, SCCP. MCCP: hlorparafīni (C14–17), C14–17 hloralkāni, hlorparafīni, C14–17 hlorparafīni, hlorparafīni ar vidēji garu ķēdi, <i>paraffine chlorurate</i> (C14–17), <i>paraffine chlorurate a catena media</i> .
Stāvoklis istabas temperatūrā	SCCP: bezkrāsaini vai dzeltenīgi eļļaini, viskozi šķidrums. MCCP: istabas temperatūrā šķidrums.
Iztvaikošana	Tvaika spiediens zems, atkarīgs no hloru daudzuma molekulā. Pārbaudītajā hloru satura diapazonā SCCP tvaika spiediens parasti pazeminās, gan palielinoties oglekļa ķēdes garumam, gan palielinoties hloru daudzumam molekulā. Tiek izmantots šāds vienādojums: $\log(\text{tvaika spiediens}) = - (0,353 \times C \text{ atomu skaits}) - (0,645 \times Cl \text{ atomu skaits}) + (Pa \text{ pie } 25^\circ C)$. Piemēram, tvaika spiediens SCCP ar hloru saturu 45–53% 25°C temperatūrā būs 0,0035–0,028 Pa. Vispārējā vērtība ir 0,0213 Pa 40°C temperatūrā. MCCP – atkarībā no hloru satura. ES vides riska novērtējumā tiek izmantota vērtība $2,7 \times 10^{-4}$ Pa 20°C temperatūrā.
Logaritmiskais sadalījums oktanola/ūdens fāzē ($\log K_{ow}$)	SCCP: ja hloru saturs ir 49, 60 vai 71%, $\log K_{ow}$ ir attiecīgi 4,39–6,93, 4,48–7,38 vai 5,37–8,01. MCCP: ja hloru saturs ir 45 vai 52%, $\log K_{ow}$ ir attiecīgi 5,52–8,21 vai 5,47–8,01. ES vides riska novērtējumā tiek izmantota vērtība 7.
Šķīdība ūdenī	Palielinoties oglekļa atomu ķēdes garumam un hloru saturam, samazinās šķīdība ūdenī. SCCP: 0,15–0,47 mg/l (20°C temperatūrā) (hloru saturs 59%). MCCP: 0,005–0,027 mg/l (hloru saturs 51%). ES vides riska novērtējumā tiek izmantota vērtība 0,027 mg/l. Visi hlorparafīni maz vai ļoti maz šķīst ūdenī. SCCP gandrīz nešķīst ūdenī, toties pilnībā šķīst lielākajā daļā nepolāro šķīdinātāju, piemēram, parafīnēļļā. MCCP šķīst vairumā aromātisko oglekļa hidrokarbonu, hloru saturošajos šķīdinātājos, ēstos un ketonos.
Reaģētspēja vai noārdīšanās produkti	MCCP var reaģēt ar sārmiem un sārmezemju metāliem, kam raksturīga izteikta afinitāte pret hloru. Augstā temperatūrā spēj reaģēt ar dzelzi, cinku un alumīniju. Šādas reakcijas izraisa sadalīšanos. Ilgstoša karsēšana > 70°C temperatūrā vai īslaicīga karsēšana 200°C temperatūrā izraisa sadalīšanos un hlorūdeņraža atbrīvošanos. SCCP ir noturīgi pret hidrolīzi un fotolīzi. Hlorūdeņradis atbrīvojas arī pēc ilgstošas gaismas iedarbības.
Smarža	SCCP un MCCP ir netverama smarža.

<p>Toksikoloģiskā un ekotoksikoloģiskā informācija</p>	<p>Rezultāti, kas iegūti pētījumos ar dzīvniekiem, nepārprotami liecina, ka hlorparafīniem raksturīga ļoti maza akūtā toksicitāte, tomēr ilgtermiņā tie var nopietni ietekmēt veselību. Ir veiktas pārbaudes ar daudzām atšķirīgām dzīvnieku sugām, un 4 līdz 10 g/kg lielas devas nav izraisījušas toksicitātes pazīmes. Šādu devu iedarbība varētu būt līdzvērtīgai tai, kas būtu novērojama, ja vidēji statistiskais cilvēks vienā reizē iedzertu aptuveni 250–600 ml šķidra hlorparafīna. Ilgstošos pētījumos ir novērots, ka hlorparafīni toksiski iedarbojas uz to iedarbībai pakļauto dzīvnieku nierēm un aknām. Viela ar īsu ķēdi un hlora saturu 58% žurkām un pelēm izraisīja audzējus. Žurkām maksimālā deva, kas neizraisīja iedarbību (koncentrācija, kas neizraisa iedarbību, jeb <i>NOEC</i>), bija 10 mg/kg dienā. Šāds daudzums ir daudzkreiz lielāks par maksimālo iedarbības intensitāti, kas paredzama rūpnieciskos vai cilvēkam paredzamajos ikdienas apstākļos. Nav pierādījumu tam, ka zemajai hlorparafīnu koncentrācijai, kas konstatēta vidē, būtu kāda ne vēlāma iedarbība. Tomēr laboratorisko eksperimentu rezultāti liecina, ka hlorparafīni ar īsu ķēdi dažām jutīgām sugām ir toksiski un var radīt bažas rajonos, kur ir augsts šādu hlorparafīnu līmenis.</p> <p><i>SCCP</i> pēc atkārtotas iedarbības var izraisīt ādas un acu kairinājumu, tomēr nesensibilizē ādu. Bioloģiskā skābekļa patēriņa (<i>BSP</i>) testos un citos bioloģiskās noārdīšanās eksperimentos <i>SCCP</i> ar mazu hlora saturu parasti ir isāks pussadalīšanās periods. Atkārtotu devu iedarbības pētījumos žurkām un pelēm galvenie mērķorgāni bija aknas, nieres un tiroīdais dziedzeris. Paredzams, ka cilvēks pret tiroīdo hormonu līmeņa svārstībām nav tik jutīgs kā žurkas un peles. <i>SCCP</i> ir toksisks dzīvībai dabai, noturīgs un bioakumulatīvs dzīvajos organismos. Šīs vielas ir ļoti toksiskas ūdens iemītņiem, īpaši ūdens bezmugurkaulniekiem un aļģēm. Ar dzīvniekiem veikto pētījumu rezultāti liek uzskatīt, ka <i>SCCP</i> var izraisīt vēzi, tomēr nav informācijas par cilvēku. <i>SCCP</i> ir ļoti toksisks ūdens bezmugurkaulniekiem gan pēc akūtas (48 stundu $EK_{50} = 0,043\text{--}11$ mg/l), gan ilgstošas iedarbības (<i>NOEC</i> = 0,005–2 mg/l). Zivīm augsta toksicitāte ir saistīta ar ilgstošu, bet ne akūtu iedarbību (96 stundu EK_{50} un <i>NOEC</i> ir attiecīgi 300–10 000 un 0,0096–0,05 ml/l). <i>SCCP</i> augstā toksicitāte ūdensaugiem ir saistīta gan ar akūtu, gan hronisku toksicitāti (96 stundu EK_{50} un <i>NOEC</i> ir attiecīgi 0,043–0,39 un 0,012–0,39 mg/l) (<i>UNEP</i>, 2009.).</p> <p>Vidē <i>SCCP</i> ir noturīgi un bioakumulatīvi. ES ir nolēmts, ka <i>SCCP</i> atbilst gan noturīgu un bioakumulatīvu (<i>PB</i>) vielu, gan ļoti noturīgu un ļoti bioakumulatīvu (<i>vPvB</i>) vielu kritērijiem (<i>ECHA</i>, 2008.).</p>
---	---

* Lai aprakstītu visu šo hlorparafīnu grupu, dažādos gadījumos tiek izmantoti aptuveni 40 CAS numuri.

Tā kā izstrādājumos ir daudz sastāvdaļu, dažādu izstrādājumu fizikālās un ķīmiskās īpašības var atšķirties, tā atspoguļojot šo izstrādājumu atšķirīgās sastāvdaļas. Tādēļ par galvenajiem parametriem, kas tiek izmantoti vides modelēšanai, ir izvēlētas reprezentatīvas vērtības.

Ekotoksikoloģiskās īpašības (iedarbība uz darbiniekiem)

Jebkura ķīmiska viela organismā var nonākt trīs veidos – caur muti, ar ieelpu un saskarē ar ādu. Rūpnieciskas izmantošanas gadījumā mūs parasti interesē divi pēdējie veidi, bet, tā kā minēto vielu tvaika spiediens ir zems, to iedarbība pēc ieelpošanas ir minimāla. Lielākajai daļai darbinieku vielas saskare ar ādu ir visvairāk iespējama veids, kā tikt pakļautiem hlorparafīnu iedarbībai. Tomēr pētījumu rezultāti ir apliecinājuši, ka ādas un acu kairinājums ir vājš un ka hlorparafīni nozīmīgā daudzumā caur ādu neuzsūcas. Ierobežota informācija, kas iegūta pētījumos ar cilvēkiem, liecina, ka hlorparafīnu izraisīts ādas kairinājums ir ļoti vājš.

Aprakstīts, ka darbiniekiem, uz kuriem iedarbojušās metālapstrādē izmantotās smērvielas, ir iespējamās alergiskas reakcijas un ādas sensibilizācija. Tomēr nav iegūti pierādījumi tam, ka minētās parādības ir izraisījušas smērvielu sastāvā esošie hlorparafīni. Ar dzīvniekiem veikto pētījumu rezultāti kopā ar pieredzi, kas iegūta par cilvēkiem, ir apstiprinājuši, ka hlorparafīni nevar izraisīt ādas sensibilizāciju.

Kā jau minēts, visu hlorparafīnu tvaika spiediens ir ļoti zems. Hlorparafīni ar īsu ķēdi ir visvairāk gaistošie, un ir noteikts, ka hlorparafīniem, kuru molekulās ir 50% hlora, tvaika spiediens 40°C temperatūrā ir 0,000213 hPa (jeb aptuveni $0,16 \times 10^3$ mm/Hg). Tas ir īpaši zems spiediens, tādēļ normālos izmantošanas apstākļos hlorparafīnu daudzums, ko būtu iespējams ieelpot, ir pavisam niecīgs. Tomēr, ja hlorparafīns, ar to strādājot, tiek karsēts, noteikts vielas daudzums var iztvaikot. Šie tvaiki var saturēt nelielu daudzumu HCl (ši viela ir kairinoša), tādēļ šādos apstākļos ieteicams nodrošināt pietiekamu ventilāciju.

Mašīnbūvē aerosoli var veidoties metālapstrādes šķidrumu izmantošanas laikā, un tie var saturēt kādu daļu hlorparafīna. Ir aprēķināts, ka šādā veidā hlorparafīnu iedarbība nerada risku, ja tiek ievēroti arodekspozīcijas standarti attiecībā uz eļļas aerosoliem (to maksimālā pieļaujamā koncentrācija ir 5 mg/m³).

4. Izmantošana (kur: ražošanas nozares, procesi un produkti)

		Izstrādājumi	Vielas
Galvenie lietojuma veidi	Metālapstrāde*	Īpaši spiediedienizturīgu metālapstrādes šķidrumu piedevas	SCCP un MCCP
	Plastmasu ražošana	Sekundāri plastifikatori un nedegoši materiāli plastmasu (īpaši PVH) sastāvā	MCCP
	Gumijas un tās izstrādājumu ražošana	Nedegoši materiāli gumijas izstrādājumu (īpaši konveijeru dzensiksnu) sastāvā	SCCP un MCCP
Citi lietojuma veidi	Krāsu un laku ražošana	Kā plastifikatori krāsu un pārklājuma materiālu sastāvā	SCCP un MCCP
	Būvmateriālu ražošana	Kā plastificējošas piedevas/nedegoši materiāli izolējošajos sastāvos, saistvielās, līmēs, segumu materiālos un pildvielās	SCCP un MCCP
	Tekstilrūpniecība un tekstilapstrāde	Kā nedegoši materiāli tekstilizstrādājumos	SCCP
	Ādas apstrāde*	Emulgējoši ādas ietaukotāji	SCCP un MCCP

* ES ir noteikti ierobežojumi SCCP izmantošanai metālgriešanas/metālapstrādes šķidrumos un ādu apstrādes rūpniecībā. ES šajās divās rūpniecības nozarēs nekāda turpmāka SCCP izmantošana nav atļauta.

Galvenie SCCP un MCCP izmantošanas veidi

Kopš hlorparafīnu (HP) ieviešanas aptuveni pirms 40 gadiem tie visā pasaulē tiek plaši izmantoti rūpniecībā. **HP ir vajadzīgi tur, kur ļoti vēlama ķīmiska stabilitāte.** HP galvenokārt tiek lietoti rūpnieciskajos metālgriešanā izmantojamajos šķidrums, īpaši mašīnbūvē un automobiļu detaļu ražošanā. Papildus tam HP tiek izmantoti arī daudzu tirdzniecībā esošo krāsu, saistvielu, blīvējošo materiālu un tepju sastāvā.

1998. gadā Eiropā izmantotais daudzums bija 4075 tonnas gadā (mazāk salīdzinājumā ar 13 000 tonnu 1994. gadā) un galvenokārt tie joprojām tika lietoti metālapstrādes šķidrums sastāvā (aptuveni 50%). Pēc ierobežojumu ieviešanas SCCP izmantošanai metālu un ādas apstrādes šķidrums sastāvā kopējais pašlaik izmantotais SCCP daudzums ir mazāk nekā 1000 tonnas gadā, un, pamatojoties uz 2005. un 2006. gada datiem, to lietošana galvenajos atlikušajos veidos turpina samazināties. Atlikušie izstrādājumi, kuru sastāvā tiek izmantotas šīs vielas, ir nedegošās gumijas (> 50%) un – sarūkošā secībā – tepes, saistvielas, krāsas un ūdensnecaurlaidīgie tekstilizstrādājumi (*Euro Chlor*, 2008.).

SCCP galvenokārt tiek izmantoti kā nedegoši materiāli gumiju un tekstilizstrādājumu sastāvā un kā plastifikatori krāsu sastāvā. Turklāt joprojām ir iespējama noteikta daudzuma hlorparafīnu izmantošana tepju un saistvielu sastāvā, jo tie ir izstrādājumi ar ilgu kalpošanas laiku.

Cits nozīmīgs veids, kā izmantoti hlorparafīni ar īsu ķēdi, ir metālapstrādē nepieciešamās smērvielas, kas lietotas dažādās apstrādes rūpniecības un mašīnbūves operācijās (*Euro Chlor*, 2009.). Tomēr hlorparafīni ar īsu ķēdi šiem mērķiem vairs netiek izmantoti (*ES RAR*, 2008.).

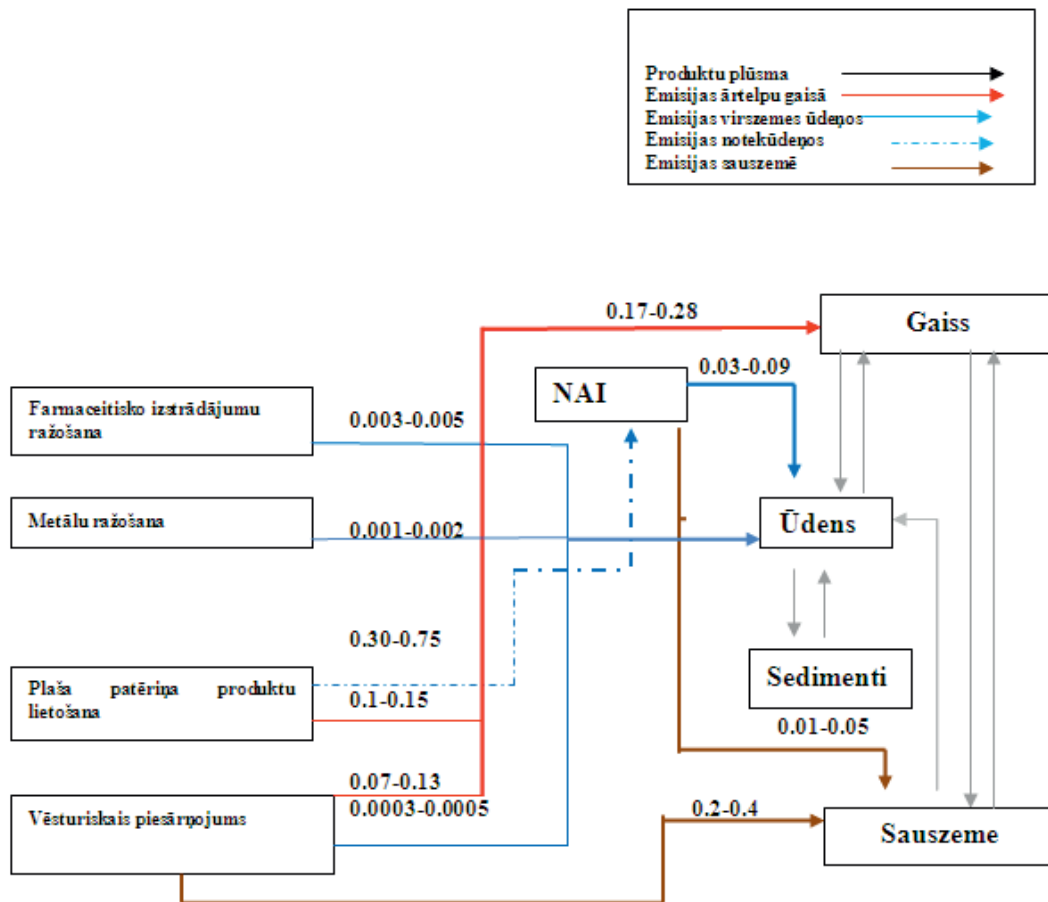
MCCP galvenokārt tiek izmantoti kā sekundārie plastifikatori polivinilhlorīdam jeb PVH (60%), kura galvenais lietojuma veids ir grīdu segumi (*EU RAR*, 2005.). **MCCP** tiek izmantoti arī kā piedevas īpaši spiedienizturīgiem metālapstrādes šķidrums (15%), krāsu, saistvielu un tepju plastifikatori un piedevas (15%), nedegoši gumijas un citu polimēru izstrādājumu plastifikatori (7%), taukainajos ādu apstrādes šķidrums (3%) un oglekli nesaturošo kopējamo papīru sastāvā (<< 1%) (*EU RAR*, 2005.).

MCCP kā nedegošas piedevas tiek izmantoti nevis atsevišķi, bet gan kā sekundāri nedegoši plastifikatori, bieži kopā ar citiem plastifikatoriem, piemēram, kā fosforskābes ēsteri (*EU RAR*, 2005.).

IPPC Direktīva attiecas uz daudziem **MCCP** lietošanas veidiem, tostarp (atkarībā no operācijas mēroga) **MCCP** ražošanu, metālapstrādi (tikai lielos melno un krāsaino metālu apstrādes uzņēmumos), dažiem PVH un plastmasu sastāviem/pārstrādes uzņēmumiem un ādu apstrādes ražotnēm (tikai lielākām ražotnēm) (*EU RAR*, 2005.).

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais SCCP daudzums Latvijā (t/gadā)



Punktveida emisijas avoti

Hlorparafīnu emisijas avoti galvenokārt ir punktveida. HP emisija vidē iespējama ražošanas, uzglabāšanas, transportēšanas, rūpnieciskas izmantošanas un saražoto izstrādājumu uzglabāšanas laikā. Emisija iespējama arī pēc izdalīšanās no plastmasām, krāsām un tepēm, kuru sastāvā bijuši HP, pēc izskalošanās, noplūdes vai iztvaikošanas no pildizgāztuvēm, no augsnes, kas piesārņota ar notekūdeņu nogulsniem, vai citām vietām, kur tiek iznīcināti atkritumi. Tomēr ir uzskats, ka starp minētajiem galvenie emisijas avoti ir ražošana un rūpnieciska izmantošana. Ražotņu izmešu nonākšana ūdenī iespējama vai nu pēc noplūdes, vai īpašiem tīrīšanas procesiem ražotnē, īpaši pēc reaktoru tīrīšanas. Novērojot divas ražotnes ASV un Kanādā, to notekūdeņos HP tika atrasts koncentrācijā, kas izsakāma mikrogramos uz litru. Tomēr tiek uzskatīts, ka lielākā daļa polihloralkānu (īpaši ar 10 līdz 13 oglekļa atomiem ķēdē) vidē nonāk kopā ar ūdeni pēc izmantošanas rūpniecībā. Izmeši var rasties pēc nepareizas metālapstrādei izmantoto smērvielu un uzglabāšanas tvertņu iznīcināšanas vai sagatavju uzglabāšanas. Vēl viens avots, no kura izmeši var nonākt vidē, ir lietotās tvertnes, kas nosūtītas attīrīšanas uzņēmumiem, kur tās tiek mazgātas un atsvaidzinātas. Zviedrijā ir aprēķināts, ka līdz 55% (t. i., aptuveni 27 tonnas gadā) HP (ar 10 līdz 13 oglekļa atomiem ķēdē), kuri rūpniecībā izmantoti par smērvielām augstā temperatūrā, kā atkritumi var būt tieši novadīti gaisā un ūdenī. ASV 1991. gadā, nosakot pēc daudzuma uz vienu cilvēku, ir aprēķināts daudz mazāks skaitlis jeb aptuveni 161 tonna. Vēl viens HP avots, no kura šīs vielas nonāk vidē, var būt HP saturošo atkritumu iznīcināšana un kremācija.

Dažādu izstrādājumu - plastmasas priekšmeti, tekstilizstrādājumi, krāsoti izstrādājumi, krāsu trauki un HP saturošas eļļas - uzglabāšana pildizgāztuvēs var izraisīt hlorparafīnu lēnu izskalošanos un/vai iztvaikošanu no šiem nesējiem. Tā kā HP tvaika spiediens ir relatīvi zems un šķīdība ūdenī maza, pastāv

uzskats, ka šo vielu daudzums, kas atbrīvojas no minētajiem materiāliem, nav liels. Tomēr šie izmeši eksperimentāli nav pētīti.

Difūzie emisijas avoti

Difūzi emisijas avoti var būt atkritumu kremācijas iekārtas.

Uzkrāšanās vidē

Atbilstoši rezultātiem, kas iegūti, 2009.–2011. gadā ņemot paraugus Baltijas valstu teritorijā, *SCCP* un *MCCP* ir atrasti dažādos vides objektos. Hlorparafīnu klātbūtne tika noteikta iekšzemes ūdeņos, notekūdeņos un to nogulsnēs, kā arī ūdenstilpju nogulsnēs. Visaugstākā *SCCP* koncentrācija tika konstatēta pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nogulsnēs. Tomēr hlorparafīni tika konstatēti arī ūdenī, nogulsnēs, pildizgāztuvju ūdenī, lietusūdenī, valstu lielāko pilsētu notekūdeņu attīrīšanas iekārtās un industriālajās pilsētās. Dažās vietās tika konstatēta nozīmīga koncentrācija. Citos nesējos, piemēram, virsmas ūdeņos un to nogulsnēs, HP koncentrācija bija zemāka par to, ko iespējams raksturot kvantitatīvi. Dažādu projektu laikā un attiecībā uz dažādiem nesējiem iegūtie rezultāti bija atšķirīgi. Var secināt, ka koncentrācija ir atkarīga no konkrētās vietas. Iegūtie rezultāti ir atkarīgi arī no paraugu ņemšanas laika un gadalaika. Viena no iespējamajām problēmām ir saistīta ar to, ka dažādās laboratorijās atšķiras nosakāmā robežkoncentrācija, un tas veicina paraugu ņemšanas laikā iegūto rezultātu atšķirības. Tomēr kopumā var secināt, ka minētās vielas atrodas vidē, kā arī pēc notekūdeņu attīrīšanas uzkrājas nogulsnēs (tostarp notekūdeņu nogulsnēs).

Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

SCCP var ilgstoši saglabāties vidē un bioloģiski uzkrāties dzīvnieku audos, palielinot iedarbības iespēju un laiku. Pat salīdzinoši neliels šo izmešu daudzums no dažām ražotnēm, kas ražo, importē, apstrādā vai izmanto šīs vielas, kā arī izmeši no atkritumu apsaimniekošanas uzņēmumiem ar laiku var uzkrāties līdz augstākai koncentrācijai un izraisīt nozīmīgu nevēlamu ietekmi uz vidi.

Saskaņā ar modelēšanas rezultātiem ir paredzams, ka pēc nonākšanas vidē *SCCP* galvenokārt izkliedēsies augsnē un dažādās nogulsnēs. Šie rezultāti arī parāda, ka šīm vielas galvenokārt nonākot gaisā vai ūdenī, vēlāk ir iespējama to nokļūšana augsnē vai nogulsnēs. Par to liecina arī mērījumos noteiktās koncentrācijas un aprēķinātā prognozētā koncentrācija vidē (*PEC*). Tomēr, tā kā hlorparafīni ar īsu ķēdi ir sarežģīti maisījumi, atsevišķām maisījuma sastāvdaļām var būt atšķirīgas fizikālās un ķīmiskās īpašības no modelēšanā izmantotajām, un šīs sastāvdaļas vidē var izplatīties atšķirīgā veidā. *SCCP* ir vairāki izmantošanas veidi, kuru dēļ šīs vielas var nonākt virsmas ūdeņos, piemēram, pēc lietošanas metālapstrādes šķidrums sastāvā. Ir pierādīts, ka šīs vielas bioloģiski koncentrējas ūdens organismos, turklāt tās ir konstatētas dažos pārtikas produktos. Gaisā paredzamā koncentrācija ir ļoti maza. Tādēļ šķiet, ka galvenais avots, kura dēļ cilvēks ar vides starpniecību tiek pakļauts HP iedarbībai, ir pārtikas produkti un (mazākā mērā) dzeramais ūdens. Hlorparafīni augstā koncentrācijā ir konstatēti jūras zīdītāju, divvāku gliemju, zivju un citu jūras iemītņieku organismā. Tas apstiprina pierādījumus tam, ka šīs vielas dzīvajos organismos var nonākt no vides. Hlorparafīni ir atrasti pat mātes pienā.

Hlorparafīni ir noturīgas un vidē bioakumulatīvas vielas. Lielās log K_{ow} vērtības liecina par lielu bioakumulatīvātes potenciālu, izteiktu absorbciju nogulsnēs un niecīgu mobilitāti augsnē. Iepriekš jau minēts, ka šīs vielas var negatīvi ietekmēt cilvēka veselību. Ilgstošos pētījumos ir novērots, ka hlorparafīniem ir toksiska ietekme uz to iedarbībai pakļauto dzīvnieku nierēm un aknām. Tā kā hlorparafīni noārdās salīdzinoši lēni, notekūdeņu attīrīšanas iekārtās tie parasti nenoārdās, un šīs vielas jāapstrādā formā, kādā tās saņemtas kopā ar notekūdeņiem.

6. Izmešu daudzuma samazināšanas pasākumu apskats

Šajā nodaļā aprakstīti iespējamie pasākumi, lai izvairītos no minēto vielu ražošanas un izmantošanas. Viena no starptautisko organizāciju ieteiktajām izvēles iespējām ir aizvietošana, t. i., atrast alternatīvus aizvietotājus starp vielām, kuras nav bīstamas, bet kurām ir raksturīgas īpašības, ko tehnoloģiskajos procesos iespējams izmantot, aizstājot vielas, kas vairs netiks izmantotas. Praksē aizvietotāja meklēšana ir pietiekami komplicēta, laikietilpīga un dārga, tomēr līdz šim ir piedāvāti vairāki risinājumi, no kuriem vismaz viens ir saistīts ar hlorparafīniem. Tā kā *SCCP* ir vielas, kuru izmantošana tiek pakāpeniski samazināta, daudzi uzņēmumi šo vielu vietā izmanto *MCCP*, jo to izmantošana pagaidām nav ierobežota. Tomēr nākotnē tas ir iespējams. Par aizvietotājiem var izmantot arī hlorparafīnus ar garu ķēdi jeb *LCCP*, tomēr ne visos gadījumos tie ir piemēroti. *SCCP* ir grūti aizvietojami, īpaši tur, kur tie tiek izmantoti kā nedegoša piedeva.

MCCP jeb hlorparafīni ar vidēji garu ķēdi (14–17 oglekļa atomiem) var būt izmantojami līdzīgi *SCCP*, un tie tiek lietoti kā īpaši spiedienizturīgu metālapstrādes šķidrums piedevas, krāsu plastifikatori un blīvējošo materiālu piedevas.

Vismaz Zviedrijā *LCCP* jeb hlorparafīni ar garu ķēdi *SCPP* vietā metālapstrādes šķidrums ir izmantoti nozarēs, kurās tiek izvīzītas augstas prasības. Ir ieteikts arī *LCCP* izmantot *SCCP* vietā ādu apstrādes rūpniecībā, kā arī krāsu un pārklājumu, blīvējošo materiālu un gumijas sastāvā.

Par *SCCP* aizstājējiem, kas izmantojami kā īpaši spiedienizturīgu metālapstrādes šķidrums piedevas, var noderēt **fosforskābes alkilēsteri un sulfotaukskābju ēsteri**. Ādu apstrādes rūpniecībā alternatīvas var būt **dabiskās dzīvnieku izcelsmes un augu eļļas**.

Izmantošanai krāsu un pārklājumu sastāvā ir ieteikts izmantot **ftālskābes ēsterus, poliakrilēsterus un diizobutirātu**, kā arī **fosfora un bora savienojumus**. **Ftālskābes ēsteri** ir alternatīva izmantošanai blīvējošo materiālu sastāvā. Alternatīvas vielas, piemēram, nedegoši materiāli gumijas, tekstilizstrādājumu un PVH sastāvā ir **antimona trioksīds, alumīnija hidroksīds, akrilpolimēri un fosfāti**. Zviedrijā šīs trīs vielas, kas nesatur halogēnus, tiek uzskatītas par mazāk kaitīgām nekā hlorparafīni. Tomēr joprojām ir iespējami lietojuma veidi, kad šīs alternatīvās vielas neatbilst visām tehniskajām un drošības prasībām. Nekādas ar aizvietošanu saistītās izmaksas nevienā lietojuma veidā nevar būt proporcionālas priekšrocībām saistībā ar veselību un vidi.

Pieejamie aizvietotāji parasti tiek uzskatīti par mazāk kaitīgiem nekā *SCCP*. Tomēr tas nenozīmē, ka tie ir pilnīgi droši un nerada nekādu risku. Risks videi un veselībai jāvērtē, ņemot vērā konkrēto lietojuma veidu un pieejamos aizvietotājus.

Daži iespējamie pasākumi, kas jāņem vērā, ir riska mazināšana, piemēram, **noslēgtu ražošanas ciklu izmantošana un/vai turpmāka emisijas apjoma reglamentēšana**.

Nākamajā tabulā dots pārskats par iespējamajām *SCCP* alternatīvajām vielām vai aizvietotājiem. Informācija ņemta no *HELCOM* un *OSPAR* ziņojumiem, kas 2006. gadā iesniegti Nīderlandes Lietišķo zinātņu pētniecības organizācijā (*TNO*).

Izmantošana	Iespējamie <i>SCCP</i> aizvietotāji
Īpaši spiedienizturīgu metālapstrādes šķidrums piedevas	<i>MCCP</i> , <i>LCCP</i> , fosforskābes alkilēsteri, sulfotaukskābju ēsteri
Krāsu plastifikatori	<i>MCCP</i>
Blīvējošo materiālu piedevas	<i>MCCP</i> , <i>LCCP</i> un ftālskābes ēsteri
Ādu apstrādes rūpniecība	<i>LCCP</i> un dabiskās dzīvnieku izcelsmes/augu eļļas
Krāsas un pārklājumi	<i>LCCP</i> , ftālskābes ēsteri un diizobutirāts, kā arī fosfāti un bora savienojumi
Nedegoši materiāli gumijas, tekstilizstrādājumu un PVH sastāvā	Antimona trioksīds, alumīnija hidroksīds, akrilpolimēri un fosfātu saturoši materiāli
Gumija	<i>LCCP</i>

Tomēr ir svarīgi piebilst, ka *MCCP* ar noturību, bioakumulatīvātāti un toksicitāti saistīto īpašību (*PBT* īpašību), kā arī līdzīgu ar vidi saistītu jautājumu dēļ nav piemēroti kā aizvietotāji.

Saskaņā ar pētījumu rezultātiem paredzamās izmaksas, kas saistītas ar aizvietošanu blīvējošo materiālu un saistvielu, kā arī metālapstrādes šķidrumu un PVH sastāvā, ir aptuveni 1000 eiro par tonnu, toties aizvietošana ādu apstrādes rūpniecībā šķiet vienkārša un lēta (Avots: *Draft Management Option Dossier for Short Chain Chlorinated Paraffins (SCCP)*, 2007.).

OKTILFENOLI UN OKTILFENOLA ETOKSILĀTI

1. Vispārēja informācija par vielām

Oktilfenoli jeb OF ir vielas, kas tiek ražotas lielā apjomā un pieder pie plašas alkilfenolu grupas. Nosaukums «oktilfenols» ir attiecināms uz daudziem vielas izomēriem, kuru vispārējā formula ir $C_6H_4(OH)C_8H_{17}$. Tomēr Eiropas rūpniecības nozaru pārstāvji ir konstatējuši, ka Eiropā vienīgais tirdzniecībā pieejamais izomērs ir 4-terc-oktilfenols (CAS Nr. 140-66-9), tādēļ, ja vien nav norādīts īpaši, ar terminu «oktilfenols» ir pieņemts apzīmēt 4-terc-oktilfenolu. Tas ir ķīmiskās rūpniecības starpprodukts, kas galvenokārt tiek izmantots fenola sveķu iegūšanai vai kā plastmasu un sveķu plastifikators un antioksidants. Fenola-formaldehīda sveķi galvenokārt tiek izmantoti gumijas apstrādei, ražojot automobiļu riepas. Pārējā OF daļa tiek pārstrādāta par oktilfenola etoksilātu, kas tiek izmantots surfaktantu ražošanā. Maznozīmīgi OF izmantošanas veidi ir to lietošana iespaidkrāsu un elektroizolācijas laku sastāvā. OF kā piemaisījumu satur nonilfenoli.

Oktilfenola etoksilāti jeb OFE pieder sintētisko ķīmikāliju grupai. Šīs vielas galvenokārt tiek izmantotas, ražojot tīrīšanas līdzekļus, piemēram, deterģentus, industriālos tīrīšanas līdzekļus un emulgatorus, kā arī (lai gan mazāk) daudziem citiem mērķiem, piemēram, pesticīdu, koksnes masas un papīra, tekstilizstrādājumu, krāsu uz ūdens bāzes un laku ražošanai. Šīs vielas ir svarīgas primāro emulgatoru maisījumu sastāvdaļas. OFE ir polimēri ar dažādu etoksilācijas pakāpi (parasti molekulā ir 4–80 etoksigrupas). Tirdzniecībā pieejamie OFE parasti ir oligomēru un izomēru maisījumi.

OF un OFE vidē nonāk, cilvēkiem lietojot tos saturošus izstrādājumus, kā arī no kanalizācijas sistēmām, notekūdeņiem un rūpniecisko atkritumu plūsmām. Praktiskās izmantošanas dēļ šīs vielas ir plaši izplatītas vidē un visā pasaulē konstatētas virsmas ūdeņos, no rūpnieciskajām un pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtām izplūstošajā ūdenī, nogulsnēs, augsnē un dzīvajos organismos.

OF var radīt risku saldūdens krājumiem, kā arī jūras un sauszemes iemītniekiem. Konstatēts, ka oktilfenoli un tiem radniecīgie OFE ir toksiski ūdens organismiem, turklāt ir aizdomas, ka tie izraisa hormonu sistēmas bojājumus. Pagaidām ietekme uz cilvēka veselību nav novērota.

2. Reglamentētais statuss

Ievērojot piesardzības principu, jau 20. gadsimta 80. un 90. gados vairākās Eiropas valstīs tika aizliegts alkilfenola etoksilātus lietot mājturības tīrīšanas līdzekļos, kā arī izmantot dažos citos veidos. Piemēram, kopš 1976. gada Lielbritānijā ir spēkā brīvprātīga vienošanās starp valdību un rūpniecības nozares pārstāvjiem par to, ka oktilfenoli, nonilfenoli un nonilfenola etoksilāti netiks lietoti mājāsaimniecības tīrīšanas līdzekļos, tomēr OF un OFE joprojām tiek izmantoti citā veidā. ES darbības ar OF/OFE reglamentē Regula (EEK) Nr. 793/93 par esošo vielu riska faktoru novērtējumu un kontroli un Direktīva par piesārņojumu, ko rada dažas bīstamas vielas, kuras novada Kopienas ūdens vidē (76/464/EEK). OF ir iekļauti Direktīvas, ar kuru izveidota sistēma Kopienas rīcībai ūdens resursu politikas jomā (2000/60/EK), prioritāro bīstamo vielu sarakstā.

Starptautiskā līmenī, ievērojot OSPAR Konvenciju par jūras vides aizsardzību Atlantijas okeāna Ziemeļaustrumu daļā, ir ieteikts pakāpeniski samazināt OFE izmantošanu. OFE ir iekļauti arī Helsinku Konvencijas par Baltijas jūras reģiona jūras vides aizsardzību prioritārai rīcībai pakļauto vielu sarakstā.

Oktilfenolu un oktilfenola etoksilātu reglamentētā statusa apskats

	Eiropas Savienība	ASV un Kanāda	Citas pasaules valstis
Oktilfenoli	<p>Nav spēkā esošu ar 4-terc-oktilfenolu vai tā etoksilātiem saistītu ierobežojumu.</p> <p>4-terc-oktilfenols ir noteikts kā prioritārai rīcībai pakļauta viela saistībā ar jūras vidi.¹⁴</p> <p>Iekļauti Eiropas Savienības Direktīvas¹⁵, ar ko izveido sistēmu Kopienas rīcībai ūdens resursu politikas jomā, prioritāro vielu sarakstā</p> <p>Ir noteikti iekšzemes virsmas, piekrastes un jūras ūdeņu vides kvalitātes standarti (EQS) attiecībā uz OF.¹⁶</p> <p>ES sarakstā ar endokrīnās sistēmas bojājumus izraisošām vielām iekļauti kā vielas, kas rada «lielas bažas».</p>	<p>Pašlaik nav ASV valdības izdotu, spēkā esošu vai vēl nepieņemtu ierobežojošu normatīvo aktu par alkilfenolu un to etoksilātu ražošanu, apstrādi vai izmantošanu.</p> <p>1999. gadā iekļauti Kanādas Vides aizsardzības likuma toksisko vielu sarakstā. Samazināt oktilfenolu izmantošanu netiek pieprasīts.</p>	<p>Norvēģijā kopš 2001. gada 8. oktobra ir ierobežota OF/OFE izmantošana tīrā veidā un dažādu preparātu sastāvā.</p> <p>Saskaņā ar Šveices dekrētu par ķīmiskajām vielām deterģenti nedrīkst saturēt oktilfeniletoksilātus un nonilfeniletoksilātus. Tiek plānoti turpmāki aizliegumi attiecībā uz lietojumu, tostarp ražotņu un iestāžu tīrīšanu, izmantošanu tekstilizstrādājumu un ādu apstrādē, kā arī metālu galīgo apstrādi.</p> <p>Ķīnā, Indijā un Krievijā nav OF/OFE ražošanas un izmantošanas ierobežojumu.</p>
Oktilfenola etoksilāti	<p>Nekādi ierobežojumi attiecībā uz oktilfenola etoksilātiem vēl nav spēkā.</p> <p>Ir ieteikts OF un OFE iekļaut <i>REACH</i> Regulas¹⁷ kandidātvielu un licencējamo vielu sarakstā.</p>	<p>Oktilfenola etoksilātu izmantošanas samazināšana netiek pieprasīta.</p>	

14 Oslo un Parīzes Konvencija par jūras vides aizsardzību Atlantijas okeāna Ziemeļaustrumu daļā (OSPAR), 1992.

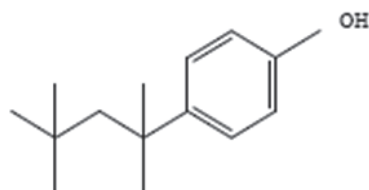
15 Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīva 2000/60/EK (2000. gada 23. oktobrī), ar kuru izveidota sistēma Kopienas rīcībai ūdens resursu politikas jomā.

16 Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīva 2008/105/EK (2008. gada 16. decembris) par vides kvalitātes standartiem ūdens resursu politikas jomā, un ar kuru grozītas un secīgi atceltas Padomes Direktīvas 82/176/EEK, 83/513/EEK, 84/156/EEK, 84/491/EEK, 86/280/EEK, un ar kuru grozīta Direktīva 2000/60/EK.

17 Eiropas Parlamenta un Padomes Regula (EK) Nr. 1907/2006 (2006. gada 18. decembris), kas ir attiecināma uz ķīmikāliju reģistrēšanu, vērtēšanu, licencēšanu un ierobežošanu (*REACH*).

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

Visbiežāk izmantotā OF – 4-terc-oktilfenola – molekulas struktūra:



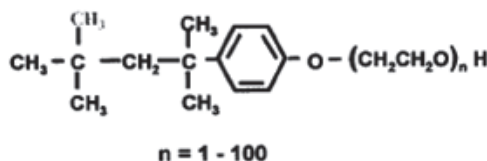
4-terc-oktilfenola fizikālās un ķīmiskās īpašības¹⁸

CAS numurs	140-66-9
Pazīstamākie sinonīmi	4-t-oktilfenols, p-t-oktilfenols, OF, izooktilfenols, 4-(1,1,3,3-tetrametilbutilfenols)
Empīriskā formula/ molekulas formula	C ₁₄ H ₂₂ O C ₆ H ₄ (OH)C ₈ H ₁₇
Molekulmasa	206,33 g/mol
Kušanas punkts	79–82°C
Stāvoklis istabas temperatūrā	Cietas plēksnes baltā vai iesārtā krāsā
Iztvaikošana	Tvaika spiediens 20°C temperatūrā – 0,21 Pa
Smarža	Bez smaržas
Relatīvais blīvums	0,9660 kg/l, (ūdens blīvums = 1)
Šķīdība ūdenī	12,6 mg/l (20,5°C temperatūrā). Ūdenī gandrīz nešķīst. Šķīst organiskajos šķīdinātājos.
Logaritmiskais sadalījums oktanolā/ūdens fāzē (log_{ow})	4,12 (20,5°C temperatūrā, pH vērtība nav zināma)
Disociācijas konstante	9,9–12,19
Uzliesmošanas spēja	Pēc sakaršanas līdz sadalīšanās temperatūrai uzliesmojošs, izdala kodīgus tvaikus
Reaģētspēja vai noārdīšanās produkti	Stabils. Nav saderīgs ar spēcīgiem oksidētājiem un izteikti bāziskām vielām.
Toksikoloģiskā un ekotoksikoloģiskā informācija	OF var radīt risku saldūdens krājumiem, kā arī jūras un sauszemes iemītniekiem. Toksiskā koncentrācija (LK ₅₀) = 1,05 mg/l. OF ir ļoti toksiski ūdens organismiem, jo koncentrācijā, kas lielāka par 6 µg/l, jau izraisa nevēlamas reakcijas. Vidē OF noārdās lēni, turklāt tie var izraisīt nozīmīgus endokrīnās sistēmas bojājumus. Oktilfenoliem augsnē un nogulsnes ir raksturīga imobilizācijas tendence. Oktilfenoli nozīmīgi bioakumulējas ūdens organismu un putnu organismā, kuru iekšējos orgānos konstatētā OF koncentrācija ir 10 līdz 1000 reīžu augstāka nekā koncentrācija vidē. Tāpat kā citi alkilfenoli OF izraisa endokrīnās sistēmas bojājumus, un ir konstatēts, ka to iedarbība ir līdzīga estrogēnu iedarbībai. Estrogēniem līdzīgās vielas ir bijušas saistītas ar zivju un citu ūdensdzīvnieku dzimumattīstības patoloģijām, turklāt tās var mazināt vīriešu fertilitāti. Pierādījumi tam, ka OF cilvēkam vai eksperimentos izmantotajiem zīdītājiem ir bijis kancerogēns, mutagēns vai izraisījis reprodukcijas spējas vai attīstības anomālijas, nav iegūti.

¹⁸ Vienīgais izomērs, kas Eiropā pašlaik ir pieejams komerciāliem mērķiem. Termins «oktilfenols» ir attiecināms uz ļoti daudziem šīs vielas izomēriem. Ir iespējamas dažādi sazarotas vai nesazarotas oktilgrupas, turklāt tās var būt benzola gredzena 2., 3. vai 4. pozīcijā.

Parasti OFE molekulā ir no 4 līdz 80 etoksigrupām (attiecīgi OFE 4 un OFE 8). Oktilgrupas sazarotāšana rada jaunus izomērus, tomēr ir pierādīts, ka visplašāk ir sastopams izomērs ar CAS numuru 9036-19-5.

Octylphenol Ethoxylate



Oktilfenola etoksilāts

Oktilfenola etoksilātu fizikālās un ķīmiskās īpašības¹⁹

CAS numurs ²⁰	9002-93-1
Pazīstamākie sinonīmi	OFE, etoksi-4-oktilfenolpolietoksilāts, oktilfenilpolietilēnglikolēteris, oktilfenoksipoli-(etilēnoksi)-etanols, sazarots polioksi-1,2-etāndiil-alfa-(oktilfenil)-omega-hidroksi-Triton X-100.
Molekulas formula	$C_{14}H_{22-n}(C_2H_5O)_n$, kur n = etoksigrupu skaits vienā oktilfenola molekulā.
Molekulmasa	Vidēji 624 g/mol (atkarībā no izomēra).
Kušanas punkts	7°C
Stāvoklis istabas temperatūrā	Dzidrs vai viegli opalescējošs šķidrums.
Iztvaikošana	< 1 mm Hg 20°C temperatūrā.
Smarža	Vāja
Relatīvais blīvums	1,067 kg/l, (ūdens = 1).
Šķīdība ūdenī	Šķīst ūdenī, šķīdība > 100 mg/l (22°C), šķīst organiskajos šķīdinātājos (metanolā, ksilolā).
Uzliesmošanas spēja	Uzliesmojošs
Reaģētspēja vai noārdīšanās produkti	Stabils normālos apstākļos. Nav saderīgs ar stipriem oksidētājiem, stiprām skābēm un stiprām bāzēm. Korozīvs varam un misiņam. Pēc sakarsēšanas līdz sadalīšanās temperatūrai var veidoties oglekļa dioksīds un oglekļa monoksīds.
Toksikoloģiskā un ekotoksikoloģiskā informācija	Zīdītājiem akūtā toksicitāte ir maza: <i>Triton X-100</i> LD ₅₀ žurkām = 1800 mg/kg (iekšķīgi), polietilēnglikola oktilfenilētera LD ₅₀ žurkām = 4190 mg/kg. Mazu vidē esošu oktilfenola etoksilātu devu vai zema, bioloģiski monitorēta līmeņa vides ekspozīcijas ietekme uz cilvēka veselību nav zināma. OFE ir ļoti toksiski zivīm un citiem ūdens organismiem, kā arī tiek uzskatīti par hormonu sistēmas bojājumus izraisošām vielām, kas līdzīgas estrogēniem. Vidē šīs vielas relatīvi viegli noārdās, veidojot vēl toksiskākos oktilfenolus. Kanādas Vides ministrija OFE ir kategorizējusi kā neatbilstošu bioakumulācijas kritērijiem attiecībā uz zivīm un kā «nenoturīgu».

¹⁹ Atkarībā no etilēnskābes funkcionālo grupu skaita molekulā OFE ir šķidrums vai mikstas vielas. Parasti tie ir bezkrāsaini vai gaiši dzintarkrāsā, tiem raksturīga dažāda šķīdība ūdenī.

²⁰ Nav attiecināms uz maisījumiem.

4. Izmantošana

OF ir vielas, kas tiek ražotas lielā daudzumā, un tieši ar tām visvairāk iespējams nekavējoties aizstāt nonilfenolus (NF), kas atzīti par vielām, kuras rada risku videi un cilvēka veselībai. 4-terc-oktilfenolam ir divi galvenie lietojuma veidi – fenola-formaldehīda sveķu un OFE ražošana. Šie sveķi galvenokārt tiek izmantoti gumijas sastāvā (autoriepu ražošanā), bet tos var lietot arī iespaidkrāsu un citu krāsu sastāvā. Oktilfenolus kā piemaisījumus (1–10% koncentrācijā) satur arī nonilfenoli. Teorētiski ir iespējams, ka sveķvielu unikālo ķīmisko īpašību dēļ OF varētu izmantot lielākajā daļā veidu, kas saistīti ar fenola sveķiem.

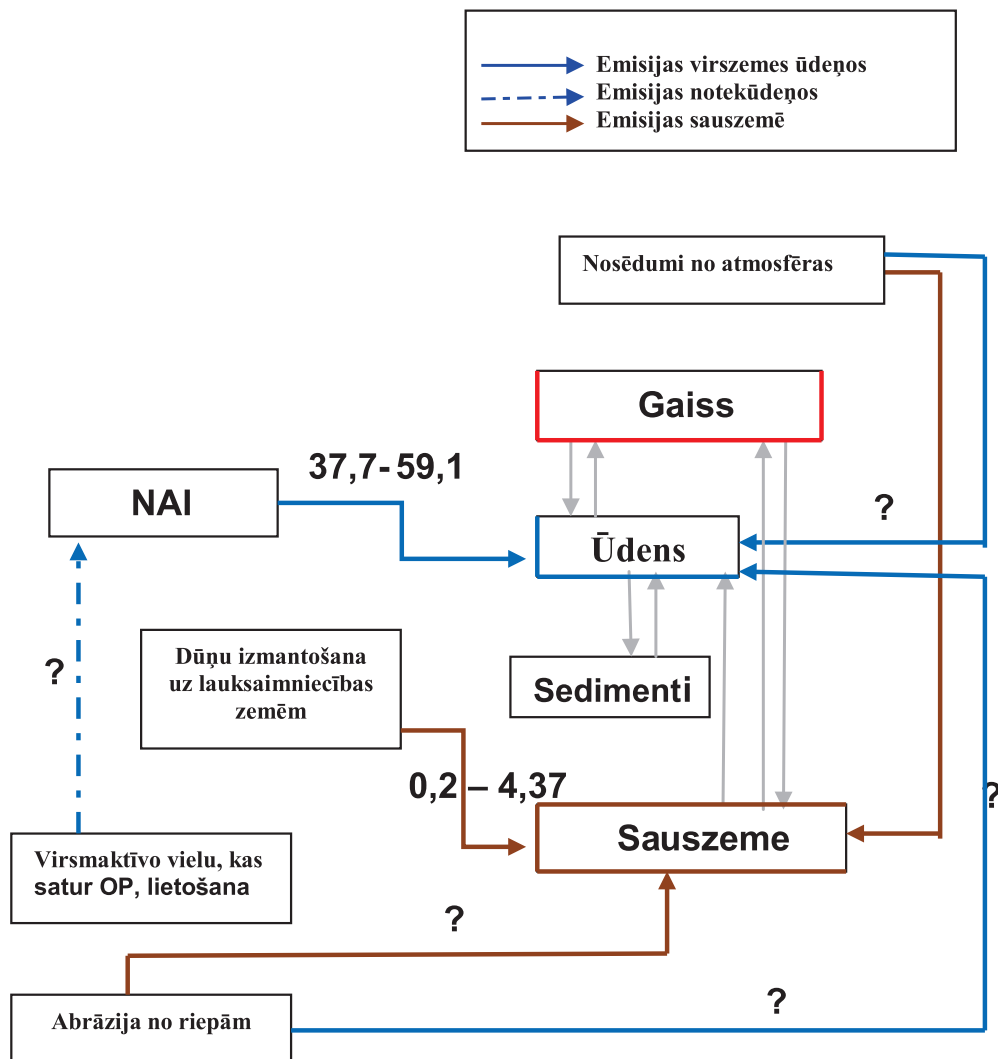
		Izstrādājumi	Vielas
Galvenie lietojuma veidi	Gumijas un tās izstrādājumu ražošana	Sveķi uz OF bāzes.	Oktilfenoli
	Fenola-formaldehīda sveķu ražošana (fenola sveķu ražošana)	Autoriepas (parasti gumijai tiek pievienoti 1,5% gumijas sastāva masas, bet maksimālā pieļaujamā sveķu koncentrācija nedrīkst pārsniegt 10%).	Oktilfenoli
	OFE (un to turpmāko atvasinājumu) ražošana	Liela oktilfenola etoksilātu grupa – daudzi materiāli ar plašu izmantošanas spektru.	Oktilfenoli
Citi lietojuma veidi	Krāsu un laku ražošana	Sveķi uz OF bāzes tiek izmantoti par saistvielām flotes krāsu sastāvā. Tiek izmantoti arī kā izolējošas lakas sekundārai strāvas vadu izolācijai (piemēram, dzinējos un transformatoros), lai uzlabotu izolāciju un salīmētu vadus.	Oktilfenoli
	Iespiedkrāsu ražošana	Šīs iespiedkrāsas ļauj ātri un precīzi pārnest krāsainus attēlus uz dažādām virsmām (piemēram, papīra, plastmasas un metāla).	Oktilfenoli
	Farmaceutiskā ražošana	Tiek izmantoti kā turpmāko reakciju starpprodukti.	Oktilfenoli

OFE tiek izmantoti plašāk, tostarp emulsiju polimerizācijai, krāsās, tekstilizstrādājumos, pesticīdos un deterģentos.

		Izstrādājumi	Vielas
Galvenie lietojuma veidi	Izmantošana emulsiju polimerizācijā un emulsiju polimēru ražošana	Krāsas, papīrs, iespiedkrāsas, limes un paklāju pamatnes (tomēr krāsas iz visnozīmīgākie galaprodukti).	Oktilfenola etoksilāti
	Virsmaktīvas vielas tīršanas līdzekļu (deterģentu) sastāvā	Industriālie tīršanas līdzekļi metālu virsmu tīršanai (mehānizēto transportlīdzekļu un kompresoru apkopei).	Oktilfenola etoksilāti
	Izmantošana plastmasas izstrādājumu ražošanā	Daudzas plastmasas, kam OFE pievienoti kā saistvielas vai limes.	Oktilfenola etoksilāti
	Izmantošana fotoindustrijā	Fotomateriālu attīstītāju sastāvi (kā stabilizētāji un attīstītāji).	Oktilfenola etoksilāti
Citi lietojuma veidi	Izmantošana galīgajai apstrādei tekstilrūpniecībā un ādu apstrādes rūpniecībā	Tekstilizstrādājumi ar plānu polimēra plēves pārklājumu, lai palielinātu materiāla izturību pret ūdeni, putekļiem un gaismu, kā arī lai tie būtu spīdīgi (ādas izstrādājumi).	Oktilfenola etoksilāti
	Augu aizsardzības līdzekļu un dzīvnieku veselību uzlabojošu produktu ražošana	Vairāki pesticīdi un veterinārmedicīniskie preparāti.	Oktilfenola etoksilāti
	Farmaceitiskā ražošana	Tiek izmantoti kā turpmāko reakciju starpprodukti.	Oktilfenola etoksilāti

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais oktilfenolu daudzums Latvijā (kg/gadā)



Punktveida avoti

OF un OFE punktveida emisijas avoti noteiktā rajonā apvienojas un rada turpmāku emisiju, piemēram, no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām vai šķidriem infiltrātiem no pildzīgāztuvēm. Turklāt punktveida emisijas avotus var radīt vairākas rūpniecības nozares, piemēram, laku un krāsu ražošana vai OF un OFE izmantošana industriālai tīrīšanai.

Difūzie avoti

Parasti OF un OFE izmeši veidojas šo vielu saturošu krāsas un laku, un tādu tīrīšanas līdzekļu lietošanas laikā, kuru sastāvā ir virsmaktīvās vielas, kā arī patērīna preču kalpošanas laikā. Tas nozīmē, ka valstī nebūt nav jāražo OF vai OFE saturoši izstrādājumi, lai dažādos vides objektos būtu paaugstināta šo vielu koncentrācija, jo liela nozīme var būt importētajām precēm. Jāpiemin arī sekundārās emisijas avoti, ko veido lauksaimnieciska kanalizācijas sistēmas nogulšņu izmantošana augsnes mēslojuma veidā.

Uzkrāšanās vidē

OF slikti šķīst ūdenī, un pēc nokļūšanas vidē tie absorbēties augsnes, nogulšņu un notekūdeņu attīrīšanas iekārtu nogulšņu organiskajā daļā. Latvijas virsmas ūdeņos konstatētā OF un OFE koncentrācija ir < 0,01 µg/l. Oktilfenolu (4-terc-oktilfenola) un oktilfenola etoksilātu koncentrācija pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtu un kanalizācijas sistēmas nogulsnes vietās, kur būtu iespējams piesārņojums ar oktilfenoliem, ir noteikta tikai dažas reizes. Notekūdeņu attīrīšanas iekārtās, kā arī vidē aerobos apstākļos OFE daļēji noārdās līdz atbilstošajiem oktilfenoliem. Latvijas vides situācija saistībā ar OF/OFE izmešiem parādīta nākamajā tabulā.

Vielā	CAS Nr.	Koncentrācija no pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtām izplūstošajā ūdenī (µg/l)	Koncentrācija no industriālo notekūdeņu attīrīšanas iekārtām izplūstošajā ūdenī (µg/l)	Koncentrācija kanalizācijas sistēmas nogulsnēs (mg/kg, pēc sausās masas)
Oktilfenols	140-66-9	0,23–0,26	0,34–0,36	0,19–0,33
Oktilfenola monoetoksilāts	–	n. k.*	n. k.	n. k.
Oktilfenola dietoksilāts	–	n. k.	n. k.	n. k.

* n. k. – nav konstatēta

Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

OF ir slikti gaistoši, un atmosfērā tie saglabājas īslaicīgi, tādēļ ir iespējams, ka vislielākā atmosfēras nokrišņu radītā oktilfenolu koncentrācija ir emisijas punkta tuvumā. Galvenie vides objekti, kur atrodami oktilfenolu izmeši, ir virsmas ūdeņi, kuros nonāk pilsētas un rūpnieciski notekūdeņi. Izmeši rodas arī lauksaimniecisko darbību dēļ, kad kanalizācijas sistēmas nogulsnes tiek izmantotas par organisko mēslojumu.

Oktilfenoli bioloģiski koncentrējas un bioakumulējas ūdens organismu un putnu organismā, un ir konstatēts, ka koncentrācija florā un faunā ir 10 līdz 1000 reižu lielāka nekā koncentrācija to apkārtējā vidē. Tomēr 4-terc-oktilfenola un oktilfenola etoksilātu (OFE) koncentrācija Igaunijas, Latvijas, Lietuvas, Polijas un Zviedrijas dienvidaustrumu ūdeņos nozvejoto zivju muskuļu paraugos bija mazāka nekā nosakāmā robežkoncentrācija (*Lilja et al.*, 2009.). OF atbilst diviem *PBT* (noturības, bioakumulatīvātes un toksicitātes) kritērijiem. OF iespējams uzskatīt par akūti toksiskiem ūdens organismiem, un šī viela var izraisīt ilgstošu negatīvu ietekmi uz ūdens vidi. 4-terc-oktilfenols var arī nevēlami ietekmēt dažu ūdens organismu endokrīno sistēmu. Novērots, ka OF bijuši 10 līdz 20 reižu estrogēnāki par nonilfenoliem un to etoksilātiem. Mazu vidē esošu 4-terc-oktilfenola vai atbilstošu etoksilātu devu vai zema bioloģiski monitorēta līmeņa vides ekspozīcijas ietekme uz cilvēka veselību nav novērota. Oktilfenoli nav uzskatāmi par tieši genotoksiskiem, un oktilfenols, nonilfenols vai to atbilstošie etoksilāti nav vērtēti kā iespējami cilvēka kancerogēni.

OFE bioloģiski noārdās līdz atbilstošiem oktilfenoliem, oktilfenola etoksilātiem ar īsāku ķēdi (mono-, di- un trietoksilātiem) un oktilfenoksikarboksilātiem. OFE ir ļoti toksiski zivīm un citiem ūdens organismiem, kā arī tiek uzskatīti par hormonu sistēmas bojājumus izraisošām vielām, kas līdzīgas estrogēniem. Estrogēni ir cilvēka un citu zīdītāju organismam nozīmīgi hormoni, kas kontrolē fertilitāti un dzimumattīstību. Kanādas Vides ministrija OFE ir kategorizējusi kā neatbilstošu bioakumulācijas kritērijiem attiecībā uz zivīm un kā «nenoturīgu».

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats

6.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

Ir daudzi lietojuma veidi, kad 4-terc-oktilfenolam var būt izšķiroša nozīme gan tehnoloģiski, gan tā izmantošanā (vai abējādi). Piemēram, gumiju, izolējošu laku, iespaidkrāsu un citu krāsu sastāvā. OFE tiek plaši izmantoti industriālajos un sadzīves deterģentos un tīrīšanas līdzekļos, kā arī koksnes masas, papīra, tekstilizstrādājumu, pārklājumu, krāsu un pesticīdu ražošanā. Tādējādi OF/OFE emisiju rada punktveida avoti, ko uzņēmuma līmenī iespējams efektīvi kontrolēt ar pasākumiem «caurules galā», un var arī izmantot šo bīstamo vielu aizvietotājus, kas nav tik bīstami vai vispār nav bīstami.

6.1.1. Pasākumi «caurules galā»

Pasākumi «caurules galā» galvenokārt ietver dažādas notekūdeņu attīrīšanas metodes. Visefektīvākās ūdens attīrīšanas metodes līdzās tradicionālajām bioloģiskajām un mehāniskajām metodēm ir:

- priekšapstrādes metodes (šķīdinātāju ekstrakcija no notekūdeņiem un atlieku kremācija);
- membrānu bioreaktoru izmantošana;
- absorbcija aktivētajā ogle un ceolītos;
- fotolītiska 4-terc-oktilfenola noārdīšana (fotoķīmiskā tehnoloģija ir vienkārša, daudzos gadījumos lēta un bieži nodrošina dubultu ieguvumu – vides attīrīšanu no piesārņojuma un dezinfekciju);
- apstrāde ar oksidēšanu;
- pilsētas notekūdeņu apstrāde uz vietas.

Jāpiebilst, ka ūdens attīrīšana, piemēram, ar absorbciju vai membrānu procesos ļauj tikai atdalīt piesārņotājus no plūsmas, nenovēršot ar atkritumu iznīcināšanu saistītās problēmas. Alternatīvas metodes, kas nodrošina pozitīvu efektu ūdeni un izplūstošā ūdens attīrīšanā no OF, ir fotolīze un progresīvi oksidācijas procesi. Nozīmīgu efektu, līdz minimumam samazinot piesārņotāju emisiju, var iegūt, pārplānojot ražošanu tā, lai procesi notiktu slēgtās sistēmās.

6.1.2. Aizvietošana un kontrole uzņēmuma līmenī

Tomēr ilgtermiņā visekonomiskākā pieeja ir darbs ar OF/OFE to izcelsmes vietā, t. i., šo vielu aizstāšana ar citām vielām vai ražošanas tehnoloģijas maiņa, kas atrisina ar emisijas kontroli un normatīvajos aktos noteiktajiem ierobežojumiem saistītās problēmas. OF/OFE izmantošanas pārtraukšana vai pakāpeniska samazināšana varētu mudināt uzņēmumus izmantot alternatīvas vielas vai metodes, lai aizstātu 4-terc-oktilfenolu un tā atvasinājumus. Piemēram, «Graudaugu aizsardzības asociācijas» pārstāvētie uzņēmumi bija vienojušies pārstrādāt augu aizsardzības līdzekļu sastāvus, kuros ir OFE, un tos nomainīt līdz 2006. gada 31. decembrim.

Aizvietošanas iespējas ietver daudzas metodes – no OF/OFE aizstāšanas ar citām, mazāk bīstamām vielām līdz gatavo izstrādājumu sastāva pārstrādāšanai. OF/OFE aizstāšanai ir ieteikti daži atšķirīgi alkilfenoli un to etoksilāti (piemēram, 4-terc-pentilfenols, 2,4-di-terc-butilfenols, 2,6-di-terc-butilfenols un dodecilfenols).

Lai gan ir konstatēts, ka daži parafīnspirti (un to etoksilāti) var būt toksiski ūdens organismiem, tiem nav raksturīga bioakumulācija un endokrīnās sistēmas bojājumus izraisoša iedarbība, kā arī nav paredzams, ka tie būtu tikpat noturīgi kā OF. Tādēļ tos, iespējams, varētu izmantot OF/OFE vietā.

Izmaksu salīdzinājums

Apsvērumi par vienošanos pakāpeniski samazināt OF/OFE izmantošanu vai samazināt un ierobežot to lietošanu līdz noteiktam līmenim ir pierādījums tam, ka paredzamā finansiālā ietekme uz visām iesaistītajām nozarēm būs minimāla. Iespējams, izņēmums ir gumijas, krāsu un pārklājumu industrija. Nav pieejami līdzīgi izstrādājumi, ar ko gumiju sastāvā aizstāt līmvielas uz OF bāzes.

Kopumā jebkuri tirdzniecības un izmantošanas ierobežojumi uzņēmumiem un rūpniecības nozarēm

radīs tiešas un netiešas izmaksas. Paredzamās izmaksas, kas saistītas ar šiem ierobežojumiem, būs atšķirīgas atkarībā no uzņēmuma lieluma, operāciju/procesu daudzveidības katrā ražotnē, esošajām zināšanām par alternatīvajām sistēmām (no tā, kādu zinātniski pētniecisku darbu ir veicis konkrētais uzņēmums) un izvēlētās alternatīvas.

Aprēķināts, ka OFE aizvietošanas izmaksas, kas saistītas ar tehnisko atbalstu, paraugu ņemšanu un personāla laika izmantojumu, ir aptuveni 150 000 Lielbritānijas mārciņu. Paredzams, ka atrastās alternatīvās vielas ir aptuveni divas reizes dārgākas par pašlaik izmantotajiem surfaktantiem uz OFE bāzes. Tas paaugstinās preces vienības cenu, kas būs jāmaksā patērētājam.

6.2. Kontrole notekūdeņu attīrīšanas iekārtu līmenī

Galvenais avots, no kura OF un OFE nonāk vidē, ir šīs vielas saturoši notekūdeņi. OFE salīdzinoši viegli noārdās, veidojot vēl bīstamāko oktilfenolu. Notekūdeņu attīrīšanas iekārtas oktilfenolus efektīvi nenoārda. Tā kā OF/OFE maz šķīst ūdenī, to koncentrācija ūdens fāzē nav liela, tomēr šīs vielas absorbējas uz sīkajām nogulšņu daļiņām, un notekūdeņu nogulšņu izmantošana lauksaimniecības platībās veicina ievērojama OF/OFE daudzuma nonākšanu sauszemes vidē. Tādēļ nozīmīgs piesārņojuma novēršanas pasākums ir atbilstošas notekūdeņu attīrīšanas un kontrolētas kanalizācijas sistēmas nogulšņu apsaimniekošanas veicināšana.

Visefektīvākās metodes, ko iespējams izmantot notekūdeņu attīrīšanas iekārtās, ir

- mehāniska/bioloģiska apstrāde (absorbēšana uz nogulsniem);
- progresīva nogulšņu attīrīšana kopā ar kontrolētu kremāciju.

Efektīva iespēja, kā rīkoties ar nogulsniem, kas piesārņotas ar OF/OFE, ir to kremācija bīstamo atkritumu sadedzināšanas iekārtās. Bet, tā kā nogulsnes jātransportē lielā attālumā, kā tas ir Baltijas valstīs, kur uz vietas nav piemērotu bīstamo atkritumu kremācijas krāšņu, šis nav lēts variants. Tādēļ pirms iestrādāšanas lauksaimniecībā izmantojamā zemē nogulsnes rūpīgi jākontrolē OF/OFE piesārņojuma līmenis. Ja konstatēta augsta koncentrācija, nogulsnes jānogādā bīstamo atkritumu uzglabāšanai paredzētās pildizgāztuvēs vai poligonos.

Specifiskās izmaksas, kas pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās saistītas ar attīrīšanu no OF/OFE, ir ļoti atkarīgas no konkrētās iekārtas lieluma (lielākās iekārtās šīs izmaksas ir mazākas).

NONILFENOLI UN NONILFENOLU ETOKSILĀTI

1. Vispārēja informācija par vielām

Nonilfenoli (NF) un **nonilfenola etoksilāti** (NFE) ir vielas, kas tiek ražotas lielā apjomā un kas daudzus gadus ir izmantotas kā deterģenti, emulgatori, mitrinātāji un dispersanti. Šīs vielas tiek lietotas daudzās nozarēs – mazgāšanas un tīrīšanas līdzekļu ražošanā, tekstilapstrādē, koksnes masas un papīra ražošanā, krāsu, sveķu un aizsargpārklājumu ražošanā, naftas un gāzes ieguvē, tērauda ražošanā, pesticīdos un enerģijas ieguvē.

Nosaukums *nonilfenoli* ir attiecināms uz skaitliski lielu alkilfenolu grupu – izomēriem, kuru struktūrā ir fenola gredzens un alkilķēde C_9H_{19} . Dažādie izomēri savstarpēji var atšķirties ar alkilķēdes sazarojuma pakāpi, kā arī alkilķēdes pozīciju, kas saistīta ar fenola gredzenu. NP izmanto gandrīz tikai par starpproduktiem citu vielu – galvenokārt NFE, kā arī citu nonilfenola atvasinājumu – ražošanai. Eiropas Savienībā nonilfenoliem ir trīs galvenie lietojuma veidi – NFE ražošana (pamatveids) un sveķu, plastmasu un stabilizatoru, kā arī fenola oksīmu ražošana. Vidē NF galvenokārt nonāk pēc nejonogēno surfaktantu NFE noārdīšanās (vienlaikus tie ir deterģenti). NF intensīvi absorbējas nogulsnes, turklāt tie ir arī ūdenī. Nonilfenoli ir lipofili – tas nozīmē, ka tie var bioakumulēties ūdens organismos.

NF ir noturīgi ūdens vidē un tiek klasificēti kā ļoti toksiski ūdens organismiem, turklāt tie var izraisīt ilgstošu nevēlamu ietekmi uz ūdens vidi (ESIS, 2009.). Ir pierādīts arī, ka NF ir estrogēni ūdens organismiem. NF tiek klasificēti kā kaitīgi veselībai, bīstami, ja tos uzņem iekšēji, fertilitāti nomācoši un kaitīgi auglim.

Nonilfenola etoksilāti ir alkilfenola etoksilāti ar alkilradikālu, kura oglekļa ķēde sastāv no deviņiem atomiem. Tie galvenokārt tiek izmantoti industriālo un sadzīves deterģentu un tīrīšanas līdzekļu sastāvā. Tāpat tie plaši tiek lietoti attaukotāju, disperģentu, mitrinātāju un stabilizatoru sastāvā. NFE tiek izmantoti arī kā piedevas pesticīdiem, farmaceitiskiem izstrādājumiem, personīgās higiēnas un kosmētiskajiem līdzekļiem, plastmasas un sintētiskās gumijas izstrādājumiem, eļļām, tekstilizstrādājumiem, krāsām, lakām un ķīmiskajiem lauksaimniecības līdzekļiem, kā arī koksnes masas un papīra izstrādājumiem.

Galvenie vides objekti, kur nonāk NFE izmeši, ir virsmas ūdeņi, kuros tiek ieplūdināti pilsētas un rūpnieciskie notekūdeņi, un augsne, kurā tiek izkliedētas nonilfenola etoksilātus saturošas kanalizācijas sistēmas nogulsnes. NFE ir ļoti toksiski zivīm un citiem ūdens organismiem, kā arī tiek uzskatīti par hormonu sistēmas bojājumus izraisošām vielām, kas līdzīgas estrogēniem. Vidē NFE salīdzinoši viegli noārdās, veidojot vēl toksiskākos nonilfenolus.

Normatīvajos dokumentos paredzēto ierobežojumu, kā arī brīvprātīgas NF un NFE saturošo izstrādājumu izmantošanas pakāpeniskas samazināšanas dēļ pēdējos gadu desmitos šīs vielas ES valstīs tiek lietotas ievērojami mazāk, tā samazinot arī vidē nonākošo daudzumu. Šo pasākumu mērķis ir nepieļaut kaitējumu videi, ko izraisa nonilfenola un oktifenola, kā arī to etoksilātu nonākšana vidē. Tomēr NFE joprojām tiek plaši izmantoti rūpnieciskajos procesos un izstrādājumu ražošanā valstīs ārpus ES. Tā kā importēt NF un NFE saturošus izstrādājumus nav aizliegts, minētās vielas nonāk arī ES tirgū

2. Reglamentētais statuss

NF un NFE reglamentētā statusa apskats

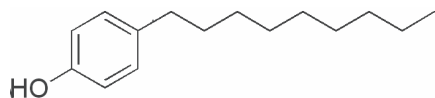
	Eiropas Savienība	ASV un Kanāda	Citas pasaules valstis
Nonilfenoli un nonilfenolu etoksilāti	<p>No 2005. gada NF un NFE izmantošana ir ierobežota. Šīs vielas nav atļauts laist tirgū vai izmantot kā vielas vai preparātu sastāvdaļas šādiem mērķiem: tekstilizstrādājumu un ādu apstrāde, metālrūpniecība vai sadzīves/industriālā tīrīšana, ja to koncentrācija ir $\geq 0,1\%$ masas (izņēmums ir procesi noslēgtās sistēmās). Šis ierobežojums ir attiecināms arī uz koksnes masas un papīra ražošanu, kosmētiku un lietošanu kopā ar pesticīdiem un biocīdiem.</p> <p>Ierobežojumi ir noteikti arī REACH regulas XVII pielikumā, ja nonilfenols tiek izmantots XVII pielikumā noteiktajiem mērķiem, piemēram, sadzīves tīrīšanai, kā emulgators, ko lauksaimniecībā izmanto, lai dezinficētu pupus, papīra ražošanā utt.^{21 22}</p>	<p>ASV nav spēkā esošu vai vēl nepieņemtu reglamentējošu ierobežojumu. Tā kā ASV Vides aizsardzības aģentūra NF un NFE ir iekļāvusi toksisko izmešu reģistrā, uzņēmumiem ir pienākums ziņot par šo vielu nonākšanu ūdenī, gaisā vai zemē. ASV dažas korporācijas ir apzinājušās ar NFE saistītās briesmas un brīvprātīgi piekritušas tos neizmantojot savos izstrādājumos.</p> <p>Kanādā ir aizliegta NFE izmantošana deterģentos. Ar likumu tiek regulēta kanalizācijas sistēmas izmantošana Toronto, nosakot NF/NFE koncentrāciju kanalizācijas sistēmas nogulsnēs (<i>de facto</i> tas nozīmē NF/NFE izmantošanas aizliegumu). Tas neietekmēs NF/NFE izmantošanu krāsu, pārklājumu, sveķu un saistvielu sastāvā, kā arī celtniecībā.</p>	<p>Norvēģijā no 2001. gada 8. oktobra ir aizliegta NF/NFE un OF/OFE, kā arī tos saturošo preparātu izmantošana.</p> <p>Ir arī Šveices valdības aizliegums izmantot visus alkilfenolu atvasinājumus.</p> <p>Japānā tiek kontrolēta ķīmisko vielu, tostarp alkilfenolu etoksilātu, koncentrācija vidē.</p>

21 Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīva 2003/53/EK (2003. gada 18. jūnijā), ar kuru 26. reizi groza Padomes Direktīvu 76/769/EEK attiecībā uz dažu bīstamu vielu un preparātu tirgū laišanas un lietošanas ierobežojumiem (nonilfenols, nonilfenola etoksilāts un cements).

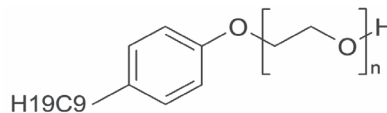
22 Eiropas Parlamenta un Padomes Regula (EK) Nr. 1907/2006 (2006. gada 18. decembrī) par ķīmikāliju reģistrēšanu, vērtēšanu, apstiprināšanu un ierobežošanu (REACH).

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

Komerčiālām vajadzībām ražotie NF galvenokārt ir 4-nonilfenols ar dažādu nedefinētu alkilgrupas sazarojuma pakāpi. ES nonilfenols ar nesazarotu ķēdi tiek ražots ļoti nelielā daudzumā.



4-nonilfenols



4-nonilfenola etoksilāts

CAS numurs ²³	84852-15-3
Uzliesmošanas spēja	Uzliesmojošs
Empīriskā formula	C ₁₅ H ₂₄ O
Pazīstamākie sinonīmi	Nonilfenols, izononilfenols
Stāvoklis istabas temperatūrā	Viskozs šķidrums gaiši dzeltenā krāsā
Iztvaikošana	Tvaika spiediens ir niecīgs (4550 Pa).
Relatīvais blīvums	0,953 kg/l, (ūdens = 1)
Šķīdība ūdenī	Vāji šķīst ūdenī (5,43 mg/l 20,5°C temperatūrā pie pH 7), bet šķīst benzolā, hloru saturošos šķīdinātājos un spirtos.
Reaģētspēja vai noārdīšanās produkti	Stabils normālos apstākļos. Skābju iedarbība vai termiska sadalīšanās var izraisīt kairinošu gāzu un tvaiku izdalīšanos. Galvenie sadalīšanās produkti ir oglekļa monoksīds un dioksīds.
Smarža	Fenola smarža.
Toksikoloģiskā un ekotoksikoloģiskā informācija	<p>Toksikoloģiskās īpašības nav pilnībā izpētītas. LD₅₀ iekšķīgi = 580 mg/kg (žurkām), LD₅₀ dermāli = 2031 mg/kg (trušiem). NF koncentrācija, kas ir akūti toksiska, dažādiem organismiem ir līdzīga, piemēram, zivīm, bezmugurkaulniekiem un aļģēm tā ir attiecīgi 17–1400, 20–3000 un 27–2500 µg/l. NF koncentrācija, kas izraisa hronisku toksicitāti, ir tikai 6 µg/l zivīm un 3,9 µg/l bezmugurkaulniekiem.</p> <p>Nedaudz bojā endokrīno sistēmu. Eksperimentos ir pierādīta toksiska iedarbība uz laboratorijas dzīvnieku reproduktivitāti, kā arī ietekme uz attīstību un teratogēna iedarbība.</p> <p>NF ir lipofili – tas nozīmē, ka tie var bioakumulēties ūdens organismos. NF ir noturīgi ūdens vidē, un ir novērots, ka tie ir estrogēni. NF ir klasificēti kā ļoti toksiski ūdens organismiem, un var izraisīt ilgstošu negatīvu iedarbību uz ūdens vidi.</p>

23 CAS reģistra numurs, kas ir attiecināms uz maisījumu, kurš sastāv no NF izomēriem ar atšķirīgi sazarotu ķēdi, ir 84852-15-3.

Atkarībā no etilēnoksīda funkcionālo grupu skaita molekulā **nonilfenola etoksilāti** ir šķidrums vai mīksts vielas. Parasti tie ir bezkrāsaini vai gaišā dzintarkrāsā, tiem raksturīga dažāda šķīdība ūdenī. Šo vielu fizikālās un ķīmiskās īpašības mainās atkarībā no etoksilācijas pakāpes. NFE ir amfifili. Tas nozīmē, ka viena molekulas daļa (alkilfenilgrupa) ir hidrofoba, bet otra daļa (etoksilgrupu ķēde) ir hidrofila. Pēc uzņemšanas iekšķīgi šīm vielām raksturīga mērena toksicitāte – žurkām $LD_{50} = 2000$ mg/kg. Zivīm un ūdensblusām *Daphnia magna* akūtā LK_{50} ir attiecīgi 3–8 un > 10 mg/l.

Lielākajai daļai tirdzniecībā esošo NEF toksicitāte ir robežās no 4000 līdz 14 000 $\mu\text{g/l}$ (Talmage, 1994.). NFE toksicitāte mainās atkarībā no etoksilāta ķēdes garuma, turklāt toksicitātes palielināšanās ir saistīta ar etoksilāta ķēdes saīsināšanos.

4. Izmantošana (kur: ražošanas nozares, procesi un produkti)

NF tiek izmantoti gandrīz tikai kā citu ķīmikāliju ražošanas starpprodukti. Aptuveni 60% šo vielu tiek izmantoti NFE ražošanai, bet atlikušais daudzums – citu NF atvasinājumu ražošanai. Paši NF tiek izmantoti, piemēram, par krāsu, gumiju un plastmasu stabilizatoriem.

		Izstrādājumi	Vielas
Galvenie lietojuma veidi	NFE un citu NF atvasinājumu ražošanas izejvielas	Plaša NFE un to turpmāko atvasinājumu grupa – izejvielas, kas izmantojamas dažādos veidos, arī epoksīdsveķos un kā piedevas pārtikas iepakojuma materiāliem.	Nonilfenola etoksilāti, tri-(4-nonilfenil)-fosfīts, fenola oksīmi
	Fenola-formaldehīda sveķu un plastmasu ražošana	Oglekli nesaturošs kopējamais papīrs, kontaktlīmes, pārklājumi, elektroizolējošas lakas, iespaidkrāsas. Plastmasu stabilizatori.	Nonilfenoli
	Krāsu un laku ražošana	Krāsu, laku un pārklājumu stabilizatori un emulgatori.	Nonilfenoli
Citi lietojuma veidi	Tiek izmantoti kā līmes vai saistvielas, procesu regulatori, stabilizatori un cietinātāji	Epoksīdsveķi plastmasas izstrādājumu un būvmateriālu ražošanai, lodējamais materiāls vadu un kabeļu izolācijai.	Nonilfenoli

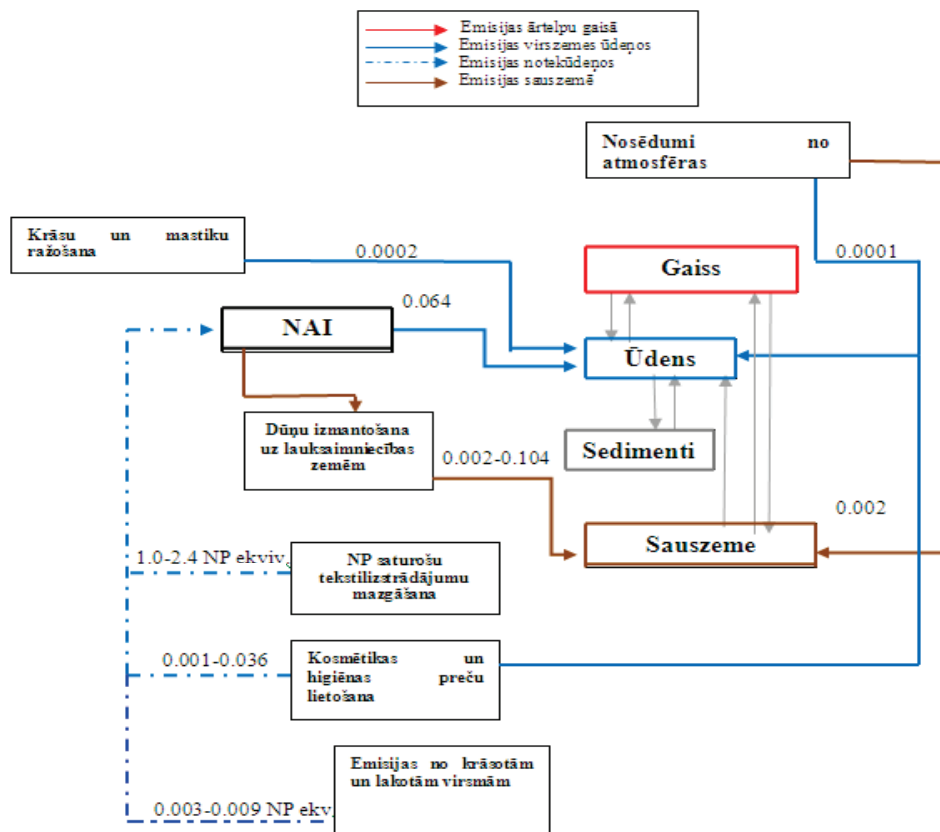
Nonilfenola etoksilāti un citi alkilfenolu etoksilāti rūpniecībā tiek plaši izmantoti gan kā deterģenti, gan kā mīkstinātāji polimēru un krāsu ražošanā. Atkarībā no NFE struktūras (ķēdes garuma) tos iespējams izmantot kā emulgatorus, disperģentus, surfaktantus (tīrīšanas līdzekļu sastāvā) un/vai mitrinātājus. Dažkārt NFE tiek izmantoti kā pesticīdu piedevas, arī farmaceitiskajos izstrādājumos, personīgās higiēnas līdzekļos un kosmētikā. Galvenās NFE izmantošanas nozares ir industriālo un iestāžu (tostarp sadzīves) tīrīšanas līdzekļu ražošana un emulsijas polimerizācija, kā arī tekstilizstrādājumu, koksnes masas un papīra ražošana.

Tā kā NF/NFE ir ļoti toksiski ūdens organismiem, daudzās valstīs ir spēkā brīvprātīga vienošanās neizmantot nonilfenolus, nonilfenolu etoksilātus vai oktilfenolus sadzīves un industriālo deterģentu (tīrīšanas līdzekļu) ražošanā.

		Izstrādājumi	Vielas
Galvenie lietojuma veidi	Izmantošana deterģentu un tīrīšanas līdzekļu sastāvā	Ļoti daudzi tīrīšanas līdzekļi izmantošanai rūpnieciskā un sadzīves tīrīšanā.	Nonilfenola etoksilāti
	Izmantošana metālapstrādes šķidrums metāla izstrādājumu apstrādei	Metālu virsmas attaukotāji un pārklājumi.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti kā palīg līdzekļi iepriekšējai kokšķiedru masas apstrādei un atbrīvošanai no lignīna	Koksnes masa, dažādu veidu impregnēts papīrs un fotopapīrs.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti kā stabilizatori un emulgatori krāsu un laku ražošanai	Polimēri krāsām, lakām, pārklājumiem un betonam, dekoratīvajām emulsijas krāsām, automobiļu krāsām uz ūdens bāzes.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti tekstilapstrādē	Līdzekļi tekstilšķiedru mazgāšanai un pirmapstrādei, apdrukas krāsas mīkstināšanai.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti polimēru ražošanā	Polimēru dispersijas produkti, elastomēri.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti kā personīgās higiēnas un kosmētikas līdzekļu piedevas	Daudzas patēriņa preces, tostarp veļas mazgāšanas deterģenti un mājturības tīrīšanas līdzekļi, šampūni, kosmētiskie krēmi un losjoni, spermicīdi un lateksa krāsas.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti lodēšanai elektroizstrādājumu un elektronisko izstrādājumu ražošanā	Elektronu vārsti un caurules, citas elektronisko ierīču detaļas.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti kā lauksaimniecības preparātu izejvielas	Lauksaimniecības un dārzkopības, dzīvnieku mītnu tīrīšanas un veterinārmedicīnisko preparātu sastāvdaļas.	Nonilfenola etoksilāti
Citi lietojuma veidi	Tiek izmantoti aviācijā	Pretapledošanas līdzekļi.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti farmaceitisko līdzekļu ražošanā un laboratorijās	Virsmaktīvas vielas farmaceitisko preparātu sastāvā, reaģenti laboratorijām.	Nonilfenola etoksilāti
	Tiek izmantoti fotoattēlu izgatavošanā	Fotomateriālu attīstīšanas un stabilizēšanas sastāvi.	Nonilfenola etoksilāti

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais nonilfenolu daudzums Latvijā (t/gadā)



Punktveida avoti

Lielākā NF un NFE daļa vidē nonāk ar ūdeņiem (šķidrums un nogulsnes), kas izplūst no rūpnīcu (galvenokārt koksnes masas rūpnīcu un papīrfabriku un tekstilrūpnīcu, kā arī laku un krāsu ražotņu) un pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtām. Aprēķināts, ka nonilfenolu izmešu daudzums, kas veidojas ražošanas procesos, nav liels. Tiek uzskatīts, ka galvenais vidē konstatēto NF avots ir nonilfenola etoksilāti, kas notekūdeņu attīrīšanas iekārtās vai vidē var noārdīties līdz NF. Jūras vidē NF galvenokārt nokļūst ar rūpnieciskajiem vai pilsētas notekūdeņiem. Punktveida emisijas avots var būt arī NFE izmantošana industriālajos tīrīšanas procesos.

Difūzie avoti

NF un tā etoksilāti vidē var nonākt patēriņa preču kalpošanas laikā (mājsaimniecībās), šo vielu uzglabāšanas vai transportēšanas laikā, kā arī pēc nejaušas noplūdes. Uz sauszemes šo vielu izplatīšanās veidi ir NF vai NFE saturošu pesticīdu izsmidzināšana, ūdens attīrīšanas iekārtu un kanalizācijas sistēmas nogulšņu uzglabāšana pildizgāztuvēs, kā arī kanalizācijas sistēmas vai koksnes masas rūpnīcu un papīrfabriku nogulšņu izmantošana lauksaimniecības augsnē. Valstī nebūt nav jāražo NF vai NFE saturoši izstrādājumi, lai dažādos vides objektos būtu paaugstināta šo vielu koncentrācija, jo liela nozīme var būt importētajām precēm.

Uzkrāšanās vidē

NF/NFE ir sintētiskas vielas, kas dabā neveidojas. Tādēļ šo vielu koncentrācija vidē ir saistīta ar cilvēku rīcību. Nonylfenola bioloģiskā noārdīšanās ir lēna, un virsmas ūdeņos, augsnē vai nogulsnēs

tai nepieciešami vairāki mēneši un pat ilgāks laiks. NF, kas augsnē iestrādāts kopā ar nogulsniem, viegli noārdīsies bioloģiskā ceļā. NFE ar garākām etoksilāta ķēdēm vidē nav noturīgi un ir pakļauti straujiem bioloģiskās noārdīšanās procesiem. Nebioloģiski noārdīšanās procesi ir maznozīmīgi. Savukārt NFE vidē noārdās salīdzinoši viegli, veidojot vēl bīstamākos nonilfenolus. Ūdens organismos un putnu organismā notiek nozīmīga NF bioloģiskā koncentrēšanās un bioakumulācija. Latvijas virsmas ūdeņos konstatēta 4-nonilfenola (tā izomēru maisījuma) un atbilstošo nonilfenola etoksilātu koncentrācija bija < 0,01 µg/l (un pat zemāka par noteikšanas robežkoncentrāciju). Latvijas situācija saistībā ar NF/NFE piesārņojuma līmeni dažos citos vides objektos parādīta nākamajā tabulā.

Vielā	CAS Nr.	Koncentrācija no pilsētas notekūdeņu attīrīšanas iekārtām izplūstošajā ūdenī (µg/l)	Koncentrācija no rūpnīcu notekūdeņu attīrīšanas iekārtām izplūstošajā ūdenī (µg/l)	Koncentrācija kanalizācijas sistēmas nogulsnēs (mg/kg, pēc sausās masas)
Nonilfenols	84852-15-3*	0,36–0,66	0,12–0,32	0,89–15,02
Nonilfenola monoetoksilāts	–	0,08	n. k.**	0,26–1,69
Nonilfenola dietoksilāts	–	0,03	n. k.**	0,37–0,59

* Izomēru maisījums

** n. k. – nav konstatēta

Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Galvenie vides objekti, kur atrodami NF/NFE izmeši, ir virsmas ūdeņi, kuros nonāk pilsētas un rūpnieciskie notekūdeņi. Izmeši rodas arī lauksaimniecisko darbību dēļ, kad tiek izmantoti augu aizsardzības līdzekļi un kanalizācijas sistēmas nogulsnes kā organiskais mēslojums. Ir novērots, ka NF iedarbība ir līdzīga sievišķo hormonu estrogēnu iedarbībai un var izraisīt savvaļas iemītnieku, piemēram, zivju, feminizāciju. Nonilfenoli tiek klasificēti kā kaitīgi veselībai, bīstami, ja tos uzņem iekšīgi, fertilitāti nomācoši un kaitīgi auglim (ESIS, 2009.).

Nonilfenola etoksilāti ir ļoti toksiski zivīm un citiem ūdens organismiem, kā arī tiek uzskatīti par hormonu sistēmas bojājumus izraisošām vielām, kas līdzīgas estrogēniem. Vidē tie salīdzinoši viegli noārdās, veidojot vēl bīstamākos nonilfenolus.

Konstatēts, ka zīdītāju sugām pēc saskares ar ādu, iekšējās uzņemšanas vai ieelpošanas NFE ir maz toksiski. Daudzos *in vivo* un *in vitro* veiktos pētījumos ir apstiprināts, ka NF un etoksilfenoli ir vāji estrogēni un ka lielas to devas žurkām var izraisīt dzemdes masas palielināšanos un estrogēniem raksturīgas parādības. Šo parādību ietekme uz cilvēka veselību vēl nav noskaidrota.

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats (vairāk vispārīgs, bet ne saistīts ar nozari)

6.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

Iepriekš minēts, ka ir iespējami daudzi nonilfenolu, un jo īpaši nonilfenola etoksilātu, lietojuma veidi. Tādējādi NF/NFE emisiju rada punktveida avoti, ko uzņēmuma līmenī var efektīvi kontrolēt ar pasākumiem «caurules galā» vai arī iespējams izmantot šo bīstamo vielu aizvietotājus, kas nav tik bīstami vai vispār nav bīstami.

6.1.1. Pasākumi «caurules galā»

Pasākumi «caurules galā» galvenokārt ietver dažādas notekūdeņu attīrīšanas metodes. Visefektīvākās ūdens attīrīšanas metodes līdzās tradicionālajām bioloģiskajām un mehāniskajām metodēm ir:

- priekšapstrādes metodes (šķīdinātāju ekstrakcija no notekūdeņiem un atlieku kremācija);
- membrānu bioreaktoru izmantošana;
- absorbcija aktivētajā oglē un ceolītos;
- apstrāde ar oksidēšanu.

Nozīmīgu efektu, līdz minimumam samazinot piesārņotāju emisiju, var iegūt, pārplānojot ražošanu tā, lai procesi notiktu slēgtās sistēmās.

6.1.2. Aizvietošana un kontrole uzņēmuma līmenī

Tomēr ilgtermiņā visekonomiskākā pieeja ir darbs ar NF/NFE – šo vielu aizstāšana ar citām vielām vai ražošanas tehnoloģijas maiņa, kas atrisina ar emisijas kontroli un normatīvajos aktos noteiktajiem ierobežojumiem saistītās problēmas. Aizvietošanas iespējas ietver daudzas metodes – no NF/NFE aizstāšanas ar citām, mazāk bīstamām vielām līdz gatavo preču sastāva pārstrādāšanai.

Galvenās alternatīvo vielu grupas, kas vērtētas kā iespējamās NFE aizvietotājas, ir:

- spirtu etoksilāti;
- surfaktanti uz glikozes bāzes;
- citas nejonogēnās vielas.

Saistībā ar pakāpenisku NFE izmantošanas samazināšanu ir ieteikts veikt piemērotus izmešu kontroles pasākumus un izmantot aizvietotājus, piemēram, etoksispirtus ar garu (9–15 oglekļa atomu) ķēdi, un tie paši pasākumi jāapsver arī attiecībā uz oktilfenolu. Galvenās NFE alternatīvās vielas vairumam lietojuma veidu ir spirtu etoksilāti, kā arī surfaktanti, kuru ietekme uz vidi nav tik nelabvēlīga kā NFE ietekme, īpaši tādēļ, ka šīs vielas viegli un pilnībā bioloģiski noārdās, un to bioloģiskās noārdīšanās starpprodukti nav tik toksiski kā to cilmjviela.

Jāpiebilst, ka oktilfenola etoksilāti nav uzskatāmi par dzīvotspējīgu NFE alternatīvu (emulsijas polimerizācijā, ādu apstrādē, metālu galīgajā apstrādē, tekstilrūpniecībā, krāsās uz ūdens bāzes, fotopapiros un tīrīšanas līdzekļu sastāvā). Atšķirības starp šo vielu turpmāko pastāvēšanu vidē vai toksikoloģiskajām īpašībām nav lielas – ūdens organismiem oktilfenoli ir tikpat toksiski kā NF, turklāt paredzams, ka tie atrodami vienos un tajos pašos vides objektos.

Izmaksu salīdzinājums

Tā kā lielākā daļa alternatīvo vielu ir daudz dārgākas par NFE, ir iespējams, ka galvenais ar aizvietošanu saistītais jautājums ir izmaksas. Esošā tendence atteikties no NFE izmantošanas tīrīšanas līdzekļu, tekstilizstrādājumu un koksnes masas/papīra ražošanas nozarē, kā arī nozīmīga vielu aizvietošana šajās ES rūpniecības nozarēs liecina, ka pāreja uz alternatīvu vielu izmantošanu šajās nozarēs saistībā ar lielāko daļu lietojuma veidu ir perspektīva gan no tehniskā, gan izmaksu viedokļa. Pēdējos gados visplašāk pieejamo iespējamo NFE alternatīvo vielu cena ir bijusi vidēji par aptuveni 20–40% augstāka nekā NFE cena. Turklāt, ja tiktu pārstrādāts to preparātu sastāvs, kas reģistrēti kā dezinfekcijas līdzekļi un pesticīdi, varētu rasties arī nepieciešamība tos pārreģistrēt, savukārt atkārtotām pārbaudēm un pārreģistrācijai būtu nepieciešami nozīmīgi izdevumi. Šāda veida preču sastāva pārstrādāšana iesaistītajiem uzņēmumiem var radīt ievērojamu finansiālu slogu.

Šķiet, pagaidām ir daudzi lietojuma veidi, kuros nav iespējams aizstāt NF/NFE, saglabājot pietiekami efektīvas izmaksas, piemēram:

- emulsiju polimerizācija – NFE tiek izmantoti, ražojot polimēru dispersijas, ko iespējams lietot, piemēram, pārklājumu sastāvos;
- izmantošana par plastmasu un sveķu antioksidantiem un stabilizatoriem.

6.2. Kontrole notekūdeņu attīrīšanas iekārtu līmenī

Notekūdeņu attīrīšanas iekārtas ieplūstošo ūdeni pirms tā izvadīšanas spēj efektīvi attīrīt no NF un NFE. Ir apstiprināts, ka parastās notekūdeņu attīrīšanas iekārtās mehāniska, bioloģiska un ķīmiska apstrāde, kā arī uzlabota slāpekļa aizvākšana efektīvi attīra no NF. Galvenie mehānismi, kas saistīti ar NF aizvākšanu no notekūdeņiem, ir noārdīšanās un absorbcija kanalizācijas sistēmas nogulsnēs. Notekūdeņu attīrīšanas iekārtās ūdens fāzes attīrīšanas efektivitāte ir > 95%, tomēr vairāk nekā 75% no kopējā piesārņotāju daudzuma, kas ieplūdis kopā ar notekūdeņiem, pāriet nogulsnēs. Visefektīvākās metodes, ko iespējams izmantot notekūdeņu attīrīšanas iekārtās, ir:

- mehāniska/bioloģiska apstrāde (absorbcija nogulsnēs);
- absorbcija aktivētās ogles filtros (kopā ar kontrolētu kremāciju);
- apstrāde ar oksidēšanu.

Nogulsnes, kas stipri piesārņotas ar NF/NFE, iespējams efektīvi apsaimniekot, tās kremējot bīstamo atkritumu sadedzināšanas krāsnīs. Bet, tā kā nogulsnes jātransportē lielā attālumā, kā tas ir Baltijas valstīs, kur uz vietas nav piemērotu bīstamo atkritumu kremācijas krāšņu, šis nav lēts variants. Tādēļ pirms iestrādāšanas lauksaimniecībā izmantojamā zemē nogulsnēs rūpīgi jākontrolē NF/NFE piesārņojuma līmenis. Ja konstatēta augsta koncentrācija, nogulsnes jānogādā bīstamo atkritumu uzglabāšanai paredzētās pildizgāztuvēs vai poligonos.

Ar notekūdeņu attīrīšanu saistīto izmaksu efektivitāte ir ļoti atkarīga no patiesās piesārņojuma avota radītās slodzes, jo attīrīt notekūdeņus, kuros ir maza NF/NFE vidējā koncentrācija, ir daudz dārgāk nekā attīrīt stipri piesārņotus notekūdeņus. Konkrētās izmaksas var atšķirties pat desmitkārtīgi.

DZĪVSUDRABS

1. Vispārēja informācija par vielām

Tīrs **dzīvsudrabs** (Hg) ir dabisks, sudrabaini balts metāls, kas istabas temperatūrā ir šķidr. Tīra metāla veidā tas zemes garozā atrodams ļoti reti, un visbiežāk tas var būt dažādos minerālos, no kuriem iespējams izdalīt tīru metālu. Dzīvsudrabs ir toksisks un noturīgs metāls, kas izraisa nozīmīgu nevēlamu iedarbību uz vidi un cilvēka veselību. Tas ir indīgs šķīstošajās formās, piemēram, **dzīvsudraba hlorīda** vai **metildzīvsudraba** formā, bet mazāk toksisks nešķīstošā formā. Vistoksiskākās dzīvsudraba formas ir tā organiskie savienojumi, piemēram, **dimetildzīvsudrabs** un **metildzīvsudrabs**. Hronisku un akūtu saindēšanos ar dzīvsudrabu var izraisīt tā tvaiku ieelpošana, absorbcija caur ādu vai uzņemšana iekšķīgi.

Dzīvsudrabs ir ļoti gaistošs, un pat niecīga dzīvsudraba tvaiku koncentrācija pēc ieelpošanas ir ļoti toksiska (dzīvsudraba tvaiku iedarbība iespējama pēc dzīvsudrabu saturošu izstrādājumu sabojāšanas). Pēc dzīvsudraba nonākšanas gaisā tas beigās nosēžas ūdenī vai uz zemes, no kurienes tas var tikt ieskalots ūdenī. Pēc šīs vielas uzkrāšanās daži augsnē un nogulsnes esošie mikroorganismi spēj metilēt dzīvsudrabu, t. i., to pārvērst par ļoti toksisko metildzīvsudrabu. Ķīmisko un fizikālo īpašību dēļ metildzīvsudrabs siko organismu barošanās laikā bioakumulējas to organismā, un barības ķēdē (zivīs, vēžveidīgajos un to dzīvnieku organismā, kas pārtiek no zivīm (tostarp cilvēka organismā)) palielinās dzīvsudraba koncentrācija.

Dzīvsudrabs vidē nonāk no dažādiem dabiskiem un antropogēniem avotiem, un atmosfērā tīra dzīvsudraba pusperiods ir no vairākiem mēnešiem līdz gadam. Tas nozīmē, ka tvaiku formā tīrais dzīvsudrabs var pārvietoties lielā attālumā. Visnozīmīgākie dabiskie procesi, kas izraisa dzīvsudraba nokļūšanu ūdenī, augsnē un atmosfērā, ir vulkānu izvirdumi, iežu erozija un zemūdens vulkāni. Lielu antropogēno izmešu daudzumu rada ar oglēm vai gāzi darbināmās spēkstacijas, rūpnieciska zelta un krāsaino metālu ieguve, tērauda ražošana utt.

Dzīvsudrabs tiek izmantots dažādās rūpniecības nozarēs un plaša patēriņa precēs, **piemēram, termometros, barometros, elektroslēdžos, dažu veidu gaismas ķermeņos, zobārstniecībā lietojamās amalgamās, kosmētisko līdzekļu un krāsu konservantu sastāvā, laboratoriju aparātūrā utt.**

Sīkāka informācija par dažādiem dzīvsudraba lietojuma veidiem sniegta 4. nodaļā.

Patlaban dzīvsudraba izmantošana tiek pakāpeniski samazināta, jo tā radītās briesmas kļūst labāk pazīstamas un redzamas. Tā kā dzīvsudraba iedarbība nevēlami ietekmē cilvēka veselību un vidi, vairāki rūpnieciskie un komerciālie dzīvsudraba izmantošanas veidi ir ierobežoti vai aizliegti.

2. Reglamentētais statuss

2.1. ES normatīvie akti

ES Direktīvā 2000/60/EK, ar kuru ir izveidota sistēma Kopienas rīcībai **ūdens resursu politikas jomā** (*WFD*), dzīvsudrabs noteikts kā **prioritāra viela**. Tas nozīmē, ka šī viela nopietni apdraud Eiropas ūdeņus. Attiecībā uz dzīvsudrabu kā prioritāru vielu ir noteikti kontroles pasākumi, lai pakāpeniski samazinātu tā izplūdi, emisiju un zudumu (*WFD* 16. panta 6. punkts).

Dzīvsudrabs ir iekļauts arī Direktīvā 2008/105/EK par **vides kvalitātes standartiem** (VKS) ūdens resursu politikas jomā. Metāliem virsmas ūdeņu VKS ir attiecināms uz piesārņotāju izšķīdušo, nevis kopējo daudzumu. Iekšzemes virszemes ūdeņi ietver upes un ezerus, un saistītās mākslīgās vai stipri pārveidotās ūdenstilpes.

Papildus Direktīvai 2000/60/EK (*WFD*) Direktīva 2006/118/EK par gruntsūdeņu aizsardzību pret piesārņojumu un pasliktināšanos paredz režīmu, kas nosaka kvalitātes standartus un pasākumus, lai novērstu vai samazinātu piesārņojošu vielu nonākšanu gruntsūdeņos. Šajā Direktīvā ir minēts dzīvsudrabs, un dalībvalstīs ir jānosaka un jāievēro tā robežkoncentrācijas.

Eiropas Komisija 2010. gadā ir publicējusi **Kopienas stratēģiju attiecībā uz dzīvsudrabu**. Tajā ir aprakstīts, kā Eiropas Savienībā tiks veikta dzīvsudraba emisija, krājumu un pieprasījuma samazināšana, pievēršot uzmanību pārpalikumiem un rezervuāriem, aizsardzībai pret dzīvsudraba iedarbību, uzlabojot izpratni par dzīvsudraba problēmu (ar pētījumu palīdzību), kā arī atbalstot un veicinot starptautiskos pasākumus: (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0020:FIN:EN:PDF>).

Normatīvie akti par metāliskā dzīvsudraba, noteiktu dzīvsudraba savienojumu un to saturošu maisījumu eksporta aizliegumu un drošu metāliskā dzīvsudraba uzglabāšanu. Šajos normatīvajos aktos ietvertas prasības par turpmāku dzīvsudraba neizmantošanu sārnu metālu hlorīdu elektrolīzes rūpniecībā vai tā drošu saglabāšanu citos nozīmīgos procesos: (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:304:0075:0079:EN:PDF>).

Ir vienošanās **aizliegt izmantot dzīvsudrabu termometros, kas paredzēti ķermeņa temperatūras mērīšanai, un citos plaša patēriņa mērinstrumentos:** (http://www.ec.europa.eu/enterprise/chemicals/legislation/markrestr/preparation_en.ht).

Dzīvsudraba izmantošanu mērierīcēs pašlaik reglamentē Eiropas Parlamenta un padomes Direktīva 2007/51/EK (2007. gada 25. septembrī), ar kuru grozīta Padomes Direktīva 76/769/EK attiecībā uz dažu dzīvsudrabu saturošu mērierīču tirdzniecības ierobežojumiem.

Saskaņā ar šo Direktīvu dzīvsudrabu nav atļauts laist tirgū: a) termometros ķermeņa temperatūras mērīšanai; b) citās mērierīcēs, kas paredzētas tirdzniecībai plašam patērētāju lokam (piemēram, manometros, barometros, sfigmomanometros un termometros, kas nav paredzēti ķermeņa temperatūras mērīšanai). Dalībvalstīs šos pasākumus ievieš no 2009. gada 3. aprīļa. Šie Direktīvā noteiktie ierobežojumi nav attiecināmi uz: a) mērierīcēm, kas 2007. gada 3. oktobrī ir vecākas par 50 gadiem; vai b) barometriem (izņemot «a» punktā iekļautajiem barometriem) līdz 2009. gada 3. oktobrim. Šis aizliegums izmantot dzīvsudrabu mērierīcēs, īpaši aizliegums izmantot dzīvsudrabu ķermeņa temperatūras mērīšanai paredzētajos termometros, ļoti nozīmīgi ietekmēs kopējo mērierīcēs izmantojamo dzīvsudraba daudzumu: (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2007:257:0013:0015:EN:PDF>).

Ir izdoti arī EK noteikumi par dzīvsudraba saturu **baterijās un izlietoto bateriju savākšanu**. Ar Direktīvu 2002/95/EK par dažu bīstamu vielu izmantošanas ierobežošanu elektriskās un elektroniskās iekārtās (*RoHS* Direktīvu) ir aizliegta dzīvsudraba izmantošana elektriskajās un elektroniskajās iekārtās. Šajā Direktīvā izņēmums ir dažu veidu gaismas avoti, tomēr nekādi izņēmumi nav noteikti attiecībā uz dzīvsudraba izmantošanu slēdžos, relejos un citās detaļās: (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:037:0019:0023:en:PDF>).

Ar Direktīvu 2000/53/EK par **nolietotajiem transportlīdzekļiem** (*ELV* Direktīvu) ir aizliegta dzīvsudraba izmantošana vieglajos automobiļos. Izņēmums ir dzīvsudrabs gāzes izlādes spuldzēs un instrumentu panelu displejos, tomēr nav noteikti nekādi izņēmumi attiecībā uz dzīvsudraba izmantošanu slēdžos, relejos un citās detaļās: (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2000:269:0034:0042:EN:PDF>).

Ir izdots Valstu Padomes lēmums 1997/0112 par **zobārstniecības kabinetu notekūdeņiem**. Zobārstniecības kabinetu notekūdeņus atļauts iznīcināt tikai caur amalgamas atdalītājiem. Atdalītāja efektivitātei jābūt vismaz 95%. Efektivitātes noteikšanas metodes ir definētas šajā lēmumā.

ED Direktīva 82/176/EEK **nosaka robežvērtības un kvalitātes mērķus attiecībā uz dzīvsudraba emisiju sārnu metālu hlorīdu elektrolīzes rūpniecībā** (vēlāk tā grozīta ar Direktīvu 91/692/EEK).

REACH Regulā Nr. 1907/2006/EK attiecībā uz **dzīvsudrabu noteikti vairāki ierobežojumi**, piemēram, dzīvsudrabu nav atļauts laist tirgū ķermeņa temperatūras mērīšanai paredzētajos termometros un citās mērierīcēs, kas paredzētas tirdzniecībai plašam patērētāju lokam. Šie ierobežojumi ir ietverti REACH Regulas XVII pielikumā.

2.2. HELCOM nosacījumi

Ir izdoti vairāki HELCOM ieteikumi attiecībā uz dzīvsudraba izmantošanu:

- 6/4 – zobārstniecībā;
- 24/2 – baterijās;
- 24/4 – dzelzs un tērauda ražošanā;
- 27/1 – atkritumu kremācijā;
- 17/6 – mēslojumos;
- 18/2 – darbībām atklātā jūrā;
- 23/4 – gaismas avotos un elektroiekārtās;
- 23/6 – sārnu metālu hlorīdu elektrolīzes rūpniecībā;
- 23/7 – metālu virsmu apstrādē;
- 23/11 – ķīmiskajā rūpniecībā;
- 23/12 – tekstilrūpniecībā.

HELCOM (Helsinku komisija) ir pieņēmusi Baltijas jūras rīcības plānu. Tajā ietverti stingri ierobežojumi attiecībā uz dzīvsudraba izmantošanu izstrādājumos un procesos, kā arī atbalstīti pasākumi turpmākai dzīvsudraba izmantošanas ierobežošanai un, kur tas iespējams, pilnīgai aizliegšanai izstrādājumos un procesos.

2.3. Nacionālie normatīvie akti

Tikai trīs dalībvalstis un Norvēģija attiecībā uz dzīvsudraba izmantošanu ir ziņojušas par plašām normatīvajos aktos ietvertām prasībām, kas plašākas par ES pašlaik spēkā esošajām. Norvēģijā noteikts vispārējs aizliegums importēt, eksportēt, pārdot un izmantot dzīvsudrabu un dzīvsudraba savienojumus. Šis aizliegums ir spēkā no 2008. gada 1. janvāra. Dānijā un Nīderlandē ir spēkā vispārējs aizliegums importēt, eksportēt un pārdot dzīvsudrabu un to saturošus izstrādājumus, tomēr abās valstīs daudzi dzīvsudrabu saturoši izstrādājumi ir atļauti izņēmuma kārtā. Zviedrijā ir spēkā aizliegums ražot, pārdot un eksportēt dzīvsudrabu saturošus termometrus un citas mērierīces, līmeņa slēdžus, spiediena slēdžus, termostatus, relejus, strāvas pārtraucējus un elektriskos kontaktus, tomēr šajās izmantošanas jomās ir daži izņēmumi. Zviedrijā ir paredzēts tuvākajā laikā ieviest vispārēju aizliegumu.

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

Dzīvsudraba ķīmiskās un fizikālās īpašības, piemēram, stabilitāte, kustīgums vai toksicitāte, ir ļoti atkarīgas no tā ķīmiskās formas. Dabā dzīvsudrabs var pastāvēt dažādu savienojumu formā, piemēram, kā vienvērtīgā vai divvērtīgā dzīvsudraba savienojumi, metildzīvsudrabs (MeHg), dimetildzīvsudrabs (Me₂Hg), cinobrs (HgS) vai citi dzīvsudraba savienojumi.

Īpašības	
Agregātstāvoklis normālos apstākļos	Šķidrums
Blīvums (g/cm ³)	13,534 (šķidrums)
Atommasa (g/mol)	200,59
Kušanas punkts (°C)	- 38,83 (234,32 K)
Viršanas punkts (°C)	356,73 (629,88 K)
Kritiskais punkts	1750 K, 120,00 MPa
Kušanas siltums (kJ/mol)	2,29
Iztvaikošanas siltums (kJ/mol)	59,11
Siltumietilpība (J/mol/°K)	27,983
Toksikoloģiskā informācija	Pēc ieelpošanas necīga dzīvsudraba tvaika koncentrācija ir ļoti toksiska
Noturība vidē	Noturīgs vidē
Ekotoksikoloģiskā informācija	Bioakumulējas organismos

Dzīvsudrabam ir divas īpaši interesantas īpašības. Pirmkārt, tam ir ļoti liels virsmas spraigums. Virsmas spraigums ir šķidrums īpašība, kas tiem liek izturēties tā, it kā tie būtu pārklāti ar ādu. Dzīvsudrabam ir arī ļoti laba elektrovadītspēja.

Dzīvsudrabs ir vidēji aktīvs metāls. Gaisā tas vidēji aktīvi reaģē ar **s kābekli**. Tas reaģē ar dažām skābēm, kad tās ir karstas, bet nereaģē ar lielāko daļu skābju, kad tās ir aukstas.

4. Izmantošana

Dzīvsudrabs tiek izmantots termometros, barometros, manometros, sfigmomanometros, pludiņu vārstos un citās zinātniskiem mērķiem paredzētās ierīcēs, tomēr šīs vielas toksicitātes dēļ plaša dzīvsudraba termometru un sfigmomanometru izmantošana klīniskajā praksē pakāpeniski ir samazināta, tos nomainot pret spirta, digitālajiem vai termistoru termometriem. Dzīvsudrabs vēl joprojām tiek izmantots daudzos citos veidos – zinātniskajā aparatūrā un zobārstniecībā lietojamās amalgamās. Tas tiek izmantots apgaismes tehnikā: fosfora caurulē elektriskā strāva, kas plūst caur dzīvsudraba tvaikiem, rada īsviļņu ultravioleto gaismu, kas liek fosforam fluorescēt, radot redzamo gaismu.

Intensīva violeta gaisma dzīvsudraba tvaiku izlādes pretmikrobu spuldzēs, kuru spektrā ir daudz ultravioleto staru. Solāriji ar vienu lampu, kurā ir dzīvsudraba tvaiki ar mazu spiedienu, un divām infrasarkanajām lampām, kas darbojas kā gaismas avots un elektriskais balasts.

Dzīvsudraba patēriņš ražošanas procesos un izstrādājumos 27 ES un vēl divās valstīs (Eiropas Komisijas 2008. gada dati)

Izmantošanas nozare	Dzīvsudraba patēriņš (tonnas gadā)	% kopējā daudzuma
Sārnu metālu hlorīdu elektrolīze	160–190	41,2
Zobārstniecībā lietojamās amalgamas (dozētās kapsulās, šķidrās dzīvsudrabs)	90–110	23,5
Dažādi (porosimetrija un piknometrija, elektrodi tērauda šuvju metināšanā (galvenokārt remontdarbos), dzīvsudraba kontaktgredzeni, bāku remonts, gultņu remonts, zelta ieguve (nelegāla), citi lietojuma veidi)	15–114	15,2
Dzīvsudraba savienojumi (ķīmisko reakciju starpprodukti un katalizatori, katalizatori poliuretāna (PU) ražošanā, laboratorijas un farmaceitiskā ražošana, vakcīnu un kosmētikas konservanti, krāsu konservanti, dezinfekcijas līdzekļi, citi lietojuma veidi ķīmijā)	28–59	10,2
Baterijas (dzīvsudraba pogveida baterijas, universālās baterijas, dzīvsudraba oksīda baterijas)	7–25	3,8
Gaismas avoti (fluorescences spuldzes, kompaktās fluorescences spuldzes, intensīvas izlādes spuldzes, citas spuldzes (ne elektroniskajām ierīcēm), elektronisko ierīču spuldzes)	11–15	3,1
Mērierīces (medicīniskie termometri, citi dzīvsudrabu saturoši stikla termometri, termometri ar ciparnīcu, manometri, barometri, sfigmomanometri, higrometri, tensiometri, žirokompassi, standartelektrodi, uzkarinātā dzīvsudraba pilienu elektrodi, citi lietojuma veidi)	7–17	2,8
Slēdži, releji un citas elektroierīču detaļas (universālie nolieces slēdži, termoregulatori, herkonreleji un slēdži, citi slēdži un releji)	0,3–0,8	0,1

Sārnu metālu hlorīdu elektrolīze

Eiropā vēsturiski nozīmīgajās sārnu metālu hlorīdu elektrolīzes rūpnīcās ar dzīvsudraba katodiem dzīvsudrabs tiek izmantots ļoti energoietilpīgos elektrolīzes procesos, kuri ir senāki par 100 gadiem un kuros dzīvsudrabs darbojas kā ļoti spēcīgas elektriskās strāvas katods, kā arī ar elektriskās strāvas palīdzību no sāļu šķīduma izdalīto nātrija jonu amalgamators. Lai gan Eiropā (un citur) daudzās ražotnēs šī metode jau nomainīta pret alternatīvām metodēm, kas neparedz dzīvsudraba izmantošanu, 2006. gadā ES joprojām darbojās 45 šādas rūpnīcas, kas bija atbildīgas par aptuveni 5,5 miljoniem tonnu hlora un aptuveni 6 miljoniem tonnu citu saražoto kodīgo vielu. Direktīvas 96/61/EK (*IPPC*) elastīgo prasību rosināti un apzinoties, ka līdz 2020. gadam lielākā daļa sārnu metālu hlorīdu hidrolīzes rūpnīcu būs kļuvušas neekonomiskas vai sasniegušas sava tehniski iespējamā darbmuža beigas, nozares pārstāvji ir brīvprātīgi apņēmušies līdz 2020. gadam ES pakāpeniski slēgt visas ražotnes, kurās tiek izmantoti dzīvsudraba elementi.

Gaismas avoti

Dzīvsudraba spuldzes ir efektīvi gaismas avoti, kas parasti patērē trīs līdz piecas reizes mazāk enerģijas nekā kvēlspuldzes ar līdzīgu gaismas atdevi. Turklāt to lietderīgais darbmužs parasti ir 5–10 reizes ilgāks nekā kvēlspuldžu darbmužs, kas ir vidēji 1000 stundu.

Dzīvsudrabu saturošās spuldzes galvenokārt ir fluorescences spuldzes (cauruļveida un kompaktās fluorescences spuldzes (*CFL*), intensīvās izlādes (*HID*) spuldzes (ar dzīvsudraba tvaikiem, metālu

halogenīdiem, nātrija augstspiediena tvaikiem (lielākā daļa), zemspiediena dzīvsudraba izlādes spuldzes utt.) un aukstā katoda gaismas avoti (ultravioletie un (daži) «neona»). Fluorescences spuldzes ir (ne tikai) dažāda garuma taisnās cauruļveida spuldzes, kompaktās fluorescences spuldzes, kas tiek izmantotas kvēlspuldžu aizvietošanai, halogēnspuldzes iekštelpām un sīkās fluorescences (ar regulējamu auksto katodu) spuldzes, kas tiek izmantotas LCD displeja fona apgaismojumam klēpj datoros un citās ierīcēs, navigācijas sistēmās utt. Intensīvas izlādes (HID) spuldzes, kurās starteros un sprieguma kontrolei ir dzīvsudrabs, parasti tiek izmantotas drošības apgaismojumam, ielu apgaismošanai, apgaismošanai ārpus telpām un auto stāvlaukumos, noliktavās un citās «augstās» ēkās.

Papildus iepriekš aprakstītajām spuldzēm daudzi miljoni energoekonomisko spuldžu tiek izmantoti elektroniskajās ierīcēs. Lai gan šīs spuldzes parasti ir sīkas, tehnisku iemeslu dēļ tajās ir gandrīz tikpat daudz dzīvsudraba kā lielākās kompaktās fluorescences spuldzēs un dažās ierīcēs, piemēram, klēpj datoros vai televizoru ekrānos var būt sešas vai vairāk spuldzes uz vienu ekrānu.

Baterijas

Dzīvsudrabs – galvenokārt normatīvo prasību dēļ – vairs netiek pievienots tirdzniecībā esošajās universālajās standarta baterijās, bet miniatūrās jeb pogveida baterijās, kuru pārdošanas apjoms turpina palielināties, joprojām tiek kontrolētas, jo tās satur dzīvsudrabu. Direktīva 98/101/EK aizliedz laist tirgū baterijas un akumulatorus, kas satur vairāk nekā 0,0005% dzīvsudraba (vadoties pēc masas). Joprojām izņēmums ir pogveida baterijas ar dzīvsudraba saturu > 2%, vadoties pēc masas (piemēram, medicīnisko, trauksmes un brīdinājuma ierīču baterijas).

Zobārstniecībā lietojamā amalgama

Dzīvsudraba izmantošana stomatoloģiskajos pildmateriālos nodrošina ievērojamu daļu dzīvsudraba patēriņa ES. Tradicionālās «sudraba» plombas, kas tiek izmantotas zobu dobumu aizpildīšanai, satur aptuveni 50% dzīvsudraba.

Lai gan joprojām ir diskusijas par amalgamu iespējamo ietekmi uz veselību, ir vēl vairāki ceļi, pa kuriem dzīvsudrabs nonāk vidē. Ir daudz veidu, kā stomatoloģijā izmantotais dzīvsudrabs var nonākt vidē: amalgamas atkritumu (tie rodas pēc urbšanas vai agrākas plombēšanas dēļ) nonākšana kanalizācijas sistēmā, pēc jaunas plombēšanas ar amalgamu atlikušo materiālu un neizmantoto amalgamu nonākšana cietajos atkritumos, dzīvsudraba iztvaikošana tieši gaisā, uztvērēju, filtru un citu ierīču izmantošana, lai no zobārstniecības klīniku notekūdeņiem aizvāktu dzīvsudrabu, kā arī dažādu citu atkritumu iznīcināšanas veidu izmantošana.

ES stomatoloģijā lietojamā dzīvsudraba patēriņam ir vispārēja tendence samazināties.

Mērierīces

Mūsdienās dzīvsudrabs tiek izmantots dažādās mērierīcēs:

- termometros:
 - stikla dzīvsudraba termometros;
 - mehāniskajos dzīvsudraba termometros ar ciparnīcu attālinātai kontrolei.
- manometros;
- barometros;
- asinsspiediena mērītājos:
 - sfigmomanometros;
 - tensiometriskajos adapteros;
- higrometros;
- hidrometros;
- tensiometros;
- žirompasos;
- dzīvsudrabu saturošos standartelektrodos;
- uzkarinātā dzīvsudraba piliena elektrodos.

Pašlaik ir aizliegti medicīniskie termometri un lielākā daļa barometru, kas satur dzīvsudrabu un tiek izmantoti mājāsaimniecībās. ,

Slēdži, releji un citas elektroierīču detaļas

Dzīvsudrabs tradicionāli ir izmantots daudzos elektriskajos slēdžos, relejos, taisngriežos un termostatos. Šīs detaļas ir izmantotas daudzās elektriskajās un elektroniskajās ierīcēs, kā arī transportlīdzekļos.

ES šo izstrādājumu grupā dzīvsudrabs joprojām tiek izmantots:

- taisngriežos:
 - medicīniskajās ierīcēs, laboratorijas iekārtās, brīdinājuma ierīcēs, dažos pulksteņos, glābšanas laivu aprīkojumā, kustības/vibrācijas sensoros, termostatos, pārslodzes mērītājos un citur;
 - pludiņu slēdžos un līmeņa sensoros;
 - termostatos;
- termoregulatoros;
- bultveida herkonrelejos ar dzīvsudrabu;
- dzīvsudraba izspiešanas relejos.

Dzīvsudraba reaģenti

Dzīvsudraba reaģenti ietver gan metālisku dzīvsudrabu, gan dzīvsudraba savienojumus, kas tiek izmantoti daudzos procesos kā piedevas, reaģenti un laboratoriju vajadzībām. Tāpat kā metāliskajam dzīvsudrabam, daudziem dzīvsudraba savienojumiem ir diezgan interesantas, dažkārt pat unikālas īpašības.

ES dzīvsudraba savienojumi galvenokārt tiek izmantoti:

- bateriju vai to daļu ražošanā;
- standartelektrodu ražošanā;
- kā katalizatori poliuretānu ražošanā;
- kā starpprodukti farmaceitiskajā ražošanā;
- kā starpprodukti citu dzīvsudraba savienojumu ražošanā;
- kā reaģenti laboratoriskai ķīmiskā skābekļa patēriņa (KSP) analīzei, kā arī daudzām analīzēm farmācijas un pārtikas ražošanas nozarē;
- kā dzīvsudraba standarti kalibrēšanai;
- kā vakcīnu un acu/deguna ārstniecības līdzekļu konservanti;
- kā konservanti un fungicīdi līdzekļi krāsu sastāvā;
- medicīnisko ierīču dezinfekcijai un tehnoloģiskā aprīkojuma dezinfekcijai;
- kā veterinārie dezinfekcijas līdzekļi;
- kā gleznošanas un restaurēšanas krāsu pigmentu konservanti.

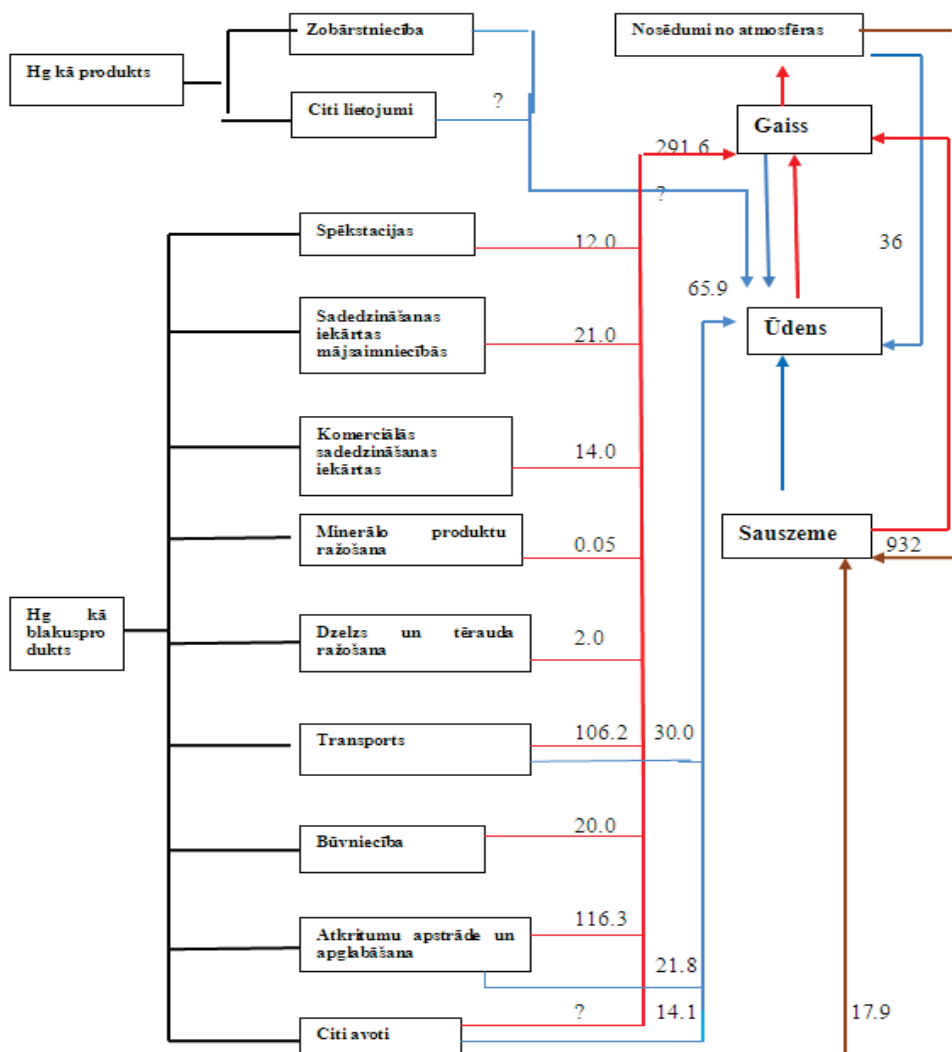
Citi lietojuma veidi ir dzīvsudraba savienojumu izmantošana ādu balinošajās ziepēs, kalnrūpniecībā, uguņošanas vajadzībām un sprāgstvielu detonatoru kapsulās.

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

5.1. Avoti un izplatīšanās ceļi

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais dzīvsudraba daudzums Latvijā (kg/gadā)

- ▶ Izstrādājumu plūsma
- ▶ Emisija āra gaisā
- - -▶ Emisija iekštelpu gaisā
- ▶ Emisija virsmas ūdeņos
- - -▶ Emisija notekūdeņos
- ▶ Emisija uz zemes



Visnozīmīgākie avoti, no kuriem dzīvsudrabs nokļūst gaisā, ir termoelektrostaciju iekārtas un uz zemes jau nonākušais dzīvsudrabs. Visnozīmīgākais avots, no kura dzīvsudrabs nokļūst ūdenī, ir atmosfērā uzkrājies dzīvsudrabs. Nākamie nozīmīgākie avoti ir emisija no notekūdeņu attīrīšanas iekārtām un ķīmiskā rūpniecība. Visnozīmīgākais avots, no kura dzīvsudrabs nokļūst zemē, arī ir atmosfērā uzkrājies dzīvsudrabs, tomēr liela nozīme ir arī nogulšņu iestrādāšanai lauksaimniecības augsnēs. Šķiet, pilsētas notekūdeņu attīrīšanas sistēmā dzīvsudrabs visvairāk nonāk zobārstniecībā lietojamo amalgamu izmantošanas dēļ, kā arī no pildmateriāliem pēc ekskrēcijas vai zobārstniecības klīnikām.

5.2. Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Dzīvsudrabs vidē nonāk pēc normālas iežu un augsnes sastāvā esošo minerālu noārdīšanās vēja un ūdens iedarbībā. Dzīvsudraba izdalīšanās no dabiskajiem avotiem vairāku gadu laikā ir gandrīz nemainīga. Tā kā dzīvsudraba koncentrācija vidē palielinās, tas tiek saistīts ar cilvēku rīcību. Lielākā daļa ar cilvēka darbību saistīto dzīvsudraba izmešu nonāk gaisā fosilā kurināmā sadedzināšanas, kalnrūpniecības, metālkausēšanas un cieta atkritumu kremēšanas dēļ. Dažu cilvēka darbību, piemēram, lauksaimniecības mēslojumu un rūpniecisko atkritumu kremācijas, dēļ dzīvsudrabs nokļūst tieši augsnē vai ūdenī. Viss vidē novadītais dzīvsudrabs beigās nonāks augsnē vai virsmas ūdeņos.

Pārtikas produktos dzīvsudrabs dabiskā ceļā nenonāk, tomēr tas pārtikā var uzkrāties, izplatoties barības ķēdē ar sīkākajiem organismiem, piemēram, zivīm, ko cilvēks lieto uzturā. Dzīvsudraba koncentrācija zivju organismā parasti ir ievērojami lielāka nekā koncentrācija zivju apdzīvotajos ūdeņos.

Arī liellopu barība satur nozīmīgu daudzumu dzīvsudraba. Augu izcelsmes pārtikas produktos dzīvsudrabs atrodams retāk, tomēr cilvēka organismā tas var nonākt ar dāržeņiem un labības augiem, kas tikuši apsmidzināti ar dzīvsudrabu saturošiem lauksaimniecības preparātiem.

Metāliskis dzīvsudrabs tiek izmantots daudzos māsaimniecības priekšmetos, piemēram, barometros, termometros un fluorescences spuldzēs. Tajos dzīvsudrabs parasti ir ieslēgts un nerada nekādus veselības traucējumus. Tomēr pēc termometra sasišanas īsajā laikā, kamēr dzīvsudrabs nebūs iztvaikojis, ir iespējama nozīmīga, dzīvsudraba izraisīta iedarbība. Tā var izraisīt nevēlamas parādības, piemēram, nervu, smadzeņu un nieru bojājumus, plaušu un acu kairinājumu, ādas izsitumus, vemšanu un caureju.

Dzīvsudrabs uz cilvēka organismu var iedarboties dažādos veidos, ko iespējams vienkāršoti aprakstīt kā šādas galvenās parādības:

- nervu sistēmas bojājumi;
- smadzeņu darbības traucējumi;
- DNS un hromosomu bojājumi;
- alerģiskas reakcijas, kas izraisa ādas izsitumus, noguruma sajūtu un galvassāpes;
- negatīva ietekme uz reprodukcijas spēju, piemēram, spermatozoīdu bojājumi, iedzimtas anomālijas un spontāni aborti.

Smadzeņu darbības traucējumi var traucēt spēju mācīties, izraisīt depersonalizāciju, ķermeņa trīci, redzes pārmaiņas, kurlumu, muskuļu darbības koordinācijas traucējumus un atmiņas zudumu. Ir zināms, ka hromosomu aberācija var izraisīt Dauna slimību.

Augsnē esošais dzīvsudrabs var uzkrāties sēnēs. Nozīmīgu daudzumu dzīvsudraba var saturēt skābi virsmas ūdeņi. Ja vides pH ir 5–7, augsnē esošā dzīvsudraba mobilizācijas dēļ ūdenī var palielināties dzīvsudraba koncentrācija.

Pēc tam, kad dzīvsudrabs ir sasniedzis virsmas ūdeņus vai augsni, mikroorganismi spēj to pārveidot par metildzīvsudrabu – vielu, kura spēj ātri absorbēties lielākajā daļā organismu un par kuru ir zināms, ka tā izraisa nervu bojājumus. Zivju organisms no virsmas ūdeņiem katru dienu uzsūc daudz metildzīvsudraba. Tādēļ metildzīvsudrabs var uzkrāties zivju organismā un barības ķēdēs, kurās ir zivis. Dzīvsudrabs dzīvniekiem izraisa nieru un kuņģa-zarnu trakta bojājumus, nomāc reprodukcijas spēju un izraisa DNS pārmaiņas.

6. Izmešu daudzuma samazināšanas pasākumu apskats

Pasākumu un atbilstošo dzīvsudraba avotu pārskats

Nr.	Pasākumi	Atbilstošie avoti
1.	Aizvietošana	Atkritumu kremācija, cementa ražošana, zobārstniecībā lietojamo amalgamu izmantošana, gaismas avoti, baterijas un mērierīces
2.	Labākās pieejamās tehnoloģijas	Fosilā kurināmā sadedzināšana spēkstacijās, industriālie un dzīvojamā sektora apkures katli, kā arī krāsaino metālu un cementa ražošana, sārmu metālu hlorīdu elektrolīzes rūpniecība
3.	Bīstamo atkritumu apsaimniekošana: efektīvu dzīvsudraba savākšanas un drošas iznīcināšanas sistēmu ieviešana. Dzīvsudrabu saturošu izstrādājumu šķīrošana	Zobārstniecībā lietojamo amalgamas, atkritumu kremācija
4.	Izpratnes uzlabošana	Viss iepriekšminētais

6.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

6.1.1. Aizvietošana

DZĪVSUDRABA aizvietošanas iespēju pārskats

- Sārnu metālu hlorīdu elektrolīzes rūpniecībā – līdz 100%
- Baterijās – 50% līdz 100%
- Gaismas ķermeņos – aptuveni 25%
- Mērierīcēs – 75% līdz 100%
- Stomatoloģiskajās amalgamās – 50%
- Reāģentos – 50% līdz 100%

Stomatoloģisko amalgamu izmantošana

Jau tagad ir pieejami daudzi dzīvsudrabu nesaturoši aizvietotāji: dažādu veidu kompozītmateriāli (piemēram, materiāli uz polimērsveķu bāzes), keramiskie (tostarp porcelāna) un stikla jonometri, materiālu kombinācijas, piemēram, «kompomēri» – koniskas formas pusfabrikāti no modificēta kompozītmateriāla, kas iepresēts kompozītmateriāla formās, lai mazinātu nodilumu, hidratēti keramiskie materiāli, un metode, kas paredz keramiska pulvera sajaukšanu ar kompozītmateriālu.

Gaismas avoti

Ir izstrādātas energoekonomiskas spuldzes un gaismas diodes (*LED*), kas ir pieejamas tirdzniecībā. Organiskās gaismas diodes (*OLED*) apgaismes ierīcēm. Šīs ierīces ir plānas polimēru plēves, kas, saņemot strāvu, izdala gaismu.

Baterijas

Dzīvsudrabu saturošās pogveida baterijas iespējams aizstāt ar cinka-gaisa, litija, sārma vai dzīvsudrabu nesaturošām sudraba oksīda pogveida baterijām. Cinka-gaisa baterijas bieži iespējams izmantot telemetriskajās sirdsdarbības kontroles ierīcēs. Aprakstīts, ka šīm baterijām ir labāka veiktspēja un ka tās darbojas ilgāk nekā dzīvsudrabu saturošās baterijas. Cinka-gaisa baterijas var būt īpaši piemērotas monitoriem, jo tām raksturīga stabila darbība un tās turpina izlādēties uzglabāšanas laikā.

Mērierīces

Saskaņā ar Direktīvu 76/769/EK dzīvsudrabu nav atļauts laist tirgū:

(a) termometros ķermeņa temperatūras mērīšanai;

b) citās mērierīcēs, kas paredzētas tirdzniecībai plašam patērētāju lokam (piemēram, manometros, barometros, sfigmomanometros un termometros, kas nav paredzēti ķermeņa temperatūras mērīšanai). Dalībvalstīs šie pasākumi jāievieš no 2009. gada 3. aprīļa. Šie Direktīvā noteiktie ierobežojumi nav attiecināmi uz: a) mērierīcēm, kas 2007. gada 3. oktobrī ir vecākas par 50 gadiem; vai b) barometriem (izņemot «a» punktā iekļautajiem barometriem) līdz 2009. gada 3. oktobrim.

Parasts termometrs ar ciparnīcu ir divas līdz četras reizes dārgāks par līdzīgu dzīvsudraba termometru.

6.1.2. Vislabāko pieejamo tehnoloģiju ieviešana

Spēkstacijas, kas tiek darbinātas ar kurināmo

Dzīvsudraba emisiju var ievērojami samazināt aktivētās ogles piedeva, komerciālā mērogā to izmantojot kopā ar daļiņu kontroles ierīci, piemēram, **elektrostatisko filtru** (ESF), – novērota samazināšanās par vairāk nekā 90%. Attīrot dūmgāzes, kas satur vairāk elementārā dzīvsudraba tvaiku, ķīmiski apstrādāta ogle, piemēram, bromēta ogle, ir daudz efektīvāka par parasto neapstrādāto aktivēto ogli.

Lai oglēs samazinātu sēra un pelnu daudzumu, pirms sadedzināšanas bieži tiek veikta priekšapstrāde, piemēram, ogļu skalošana. Ar šīs operācijas palīdzību tiek aizvākts arī atšķirīgs daudzums ogļu sastāvā esošā dzīvsudraba. Pierādīts, ka pasākumi pirms sadedzināšanas vidēji par 30% samazina dzīvsudraba emisiju. Tādu ogļu maisījumi, kas satur maz dzīvsudraba, atbilstoši mazina tā emisiju.

Cementa ražošana

Cementa rūpnīcu dzīvsudraba izmešus rada ogles un citu veidu kurināmais, kā arī izejvielas, piemēram, kaļķakmens un citas piedevas. Dzīvsudraba saturs kurināmajā un izejvielās ievērojami atšķiras, tādēļ nozīmīgu izmešu daudzuma samazināšanos iespējams panākt, pārejot uz izejvielām, kas satur mazāk dzīvsudraba.

Citi cementa ražošanā iespējamie pasākumi «caurules galā», lai nodrošinātu gaisa piesārņotāju kontroli, ir tādi paši kā ar oglēm darbināmajās spēkstacijās, un ir paredzama ievērojama dzīvsudraba daudzuma samazināšanās dūmgāzēs, ja ir ieviesta dūmgāzu atsērošana, lai galvenokārt samazinātu skābo gāzu daudzumu.

Krāsaino metālu ražošana

Dzīvsudraba daudzums dažādās rūdās ievērojami atšķiras. Lielas krāsaino metālu kausētavas bieži ir aprīkotas ar ļoti efektīvām gaisa piesārņojuma novēršanas ierīcēm, lai kontrolētu SO₂ un daļiņu emisiju no apdedzināšanas krāsnīm, kausēšanas krāsnīm un konvertoriem. Dūmgāzu emisijas kontrole tiek panākta, absorbējot sēra dioksīdu sērskābes ražotnēs, kas bieži ir kausēšanas rūpnīcu daļa.

Specifisku attīrīšanu no dzīvsudraba (par aptuveni 90–95%) iespējams panākt, izmantojot, piemēram, uzņēmumos «Boliden» un «Norzink» radīto procesu, kas paredz dzīvsudraba absorbciju kalomela (vienvērtīgā dzīvsudraba hlorīda jeb Hg₂Cl₂ šķīdumā) pirms nonākšanas sērskābes ražotnēs.

Citās termiskās apstrādes iekārtās, kas tiek izmantotas zelta ražošanā, piemēram, cepļos, retortēs un kausēšanas krāsnīs, specifiska dzīvsudraba izmešu kontroles metode ir ar sēru impregnētas ogles filtri, kuru sasniegtā dzīvsudraba izmešu kontroles efektivitāte ir 93% līdz > 99% robežās.

Sārnu metālu hlorīdu elektrolīze

Ir divi galvenie sārnu metālu hlorīdu elektrolīzes procesi, kuriem nav vajadzīgs dzīvsudrabs, – **membrānu un diafragmas**. Šie procesi ir jau ilgi pieejami, lētāki un daudz energoefektīvāki, turklāt mazāk kaitīgi videi. Tā kā no 2011. gada 15. marta ir stājies spēkā aizliegums no ES eksportēt dzīvsudrabu, vistuvākajā nākotnē tiks pakāpeniski pārtraukta to tehnoloģiju izmantošana, kas paredz dzīvsudraba elementu lietošanu.

2007.–2008. gadā ir pārkārtotas trīs sārnu metālu hlorīdu elektrolīzes rūpnīcas, kurās tika izmantots dzīvsudrabs, lai turpmāk izmantotu tehnoloģiju bez dzīvsudraba.

6.2. Bīstamo atkritumu apsaimniekošana

6.2.1. Atkritumu dedzināšana

Tā kā atkritumos esošais dzīvsudrabs ir avots visai dzīvsudraba emisijai, kas veidojas atkritumu kremācijas laikā, vissvarīgākais pirmās nepieciešamības pasākums ir kremācijas iekārtā nonākušā dzīvsudraba daudzuma samazināšana. To iespējams panākt, ar atkritumu plūsmas šķirošanas palīdzību pirms kremācijas atdalot no tās dzīvsudrabu saturošos izstrādājumus.

Vismodernākās pilsētas atkritumu sadedzināšanas iekārtas ir aprīkotas ar dažādu piesārņotāju emisijas kontroles ierīcēm. Dažas no tām iespējams optimizēt dzīvsudraba uztveršanai, piemēram, ar temperatūras kontroles palīdzību.

Specifisku dzīvsudraba izmešu kontroli iespējams panākt, izmantojot ogles piedevas, gāzu skalotnes vai abas metodes.

KADMIJS

1. Vispārēja informācija par vielām

Kadmiji ir dabiski mikroelementi – viens no zemes garozā un okeānu ūdeņos esošajiem metāliem, kas mūsu vidē ir visur. Kadmiji ir diezgan reti, mīksti, zilganbalts metāls, kas ir cinka rūdas sastāvā. Kadmiji cilvēkam ir toksiski, kā arī izraisa vēzi. Ilgstoša arodekspozīcija var izraisīt veselībai kaitīgu ietekmi uz plaušām un nierēm. Vērtējot ar metālisku kadmiju un kadmija oksīdu saistīto risku cilvēka veselībai un videi, ir konstatēts, ka problēmas, kas saistītas ar kadmija emisiju ūdenī, Eiropas mērogā ir diezgan maznozīmīgas. Pastāv jautājums par dažos rajonos nepieciešamu ekosistēmām un cilvēkam esoša riska samazināšanu, vai arī tā var būt tikai lokāla, ar konkrētu vietu saistīta problēma. Cilvēka veselībai visnopietnākie riska faktori ir smēķēšana un pārtikas (īpaši dārzeņu) piesārņojums.

2. Reglamentētais statuss

Kadmija un kadmija hlorīda reglamentētā statusa apskats

Kadmija izmantošana izstrādājumos un ražošanas procesos ir stingri reglamentēta. Lielākā daļa kādreizējo lietojuma veidu mūsdienās ir aizliegta. Kadmiju atļauts izmantot tikai profesionāliem mērķiem.

Eiropas Savienība	Starptautiskie normatīvie akti
Direktīva 2000/60/EK, ar kuru izveidota sistēma Kopienas rīcībai ūdens resursu politikas jomā, jeb tā sauktā <i>WFD</i> . Padomes Direktīva, ar kuru desmito reizi grozīta Direktīva 76/769/EEK par dalībvalstu normatīvo un administratīvo aktu tuvināšanu attiecībā uz dažu bīstamu vielu un preparātu tirgū laišanas un lietošanas ierobežojumiem (91/338/EEK). Direktīva 2006/66/EK par baterijām un akumulatoriem, un bateriju un akumulatoru atkritumiem. Direktīva 76/769/EEK par dalībvalstu normatīvo un administratīvo aktu tuvināšanu attiecībā uz dažu bīstamu vielu un preparātu tirgū laišanas un lietošanas ierobežojumiem. Direktīva 2000/53/EK par nolietotajiem transportlīdzekļiem. Direktīva 94/62/EK par iepakojumu un izlietoto iepakojumu (nosaka kadmija robežkoncentrāciju). Eiropas Parlamenta un Padomes Direktīva 2010/75/ES (2010. gada 24. novembris) par rūpnieciskajām emisijām (piesārņojuma integrēta novēršana un kontrole). OSPAR Konvencija par jūras vides aizsardzību Atlantijas okeāna ziemeļaustrumu daļā.	Stokholmas konvencija par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem (2009.). ANO Vides aizsardzības programmas protokols par gaisa pārrobežu piesārņojumu lielos attālumos (Protokols par noturīgajiem organiskajiem piesārņotājiem). ANO EKK konvencijas par gaisa pārrobežu piesārņojumu lielos attālumos 1998. gada protokols par smagajiem metāliem (<i>LRTAP</i>). Helsinku Konvencija par Baltijas jūras reģiona jūras vides aizsardzību. Bāzeles konvencija par bīstamo atkritumu pārrobežu kustības kontroli un to iznīcināšanu.

3. Ķīmiskās, fizikālās, toksikoloģiskās un ekotoksikoloģiskās īpašības

Kadmija fizikālās īpašības (*Handbook of Chemistry and Physics*, 1987.):

- blīvums – 8,65 g/cm³;
- atommasa – 112,42;
- kušanas punkts – 594,22 K (321,07°C);
- kušanas punkts – 1040 K (767°C);
- kušanas siltums – 6,21 kJ/mol⁻¹;
- iztvaikošanas siltums – 99,87 kJ/mol⁻¹;
- siltumietilpība – 20,020 J/mol⁻¹/K⁻¹ (25°C temperatūrā).

1. tabula. Kadmija un kadmija oksīda iedalījums

Riska veidi un ieteikumi	Klasifikācija
Risku pamato toksikoloģiskās īpašības	T; R48/23/25 - T+; R26
Risku pamato ietekme uz cilvēka veselību	Kancerogenitātes kategorija – 2; (R45) Mutagenitātes kategorija – 3; (R68) Kategorija pēc ietekmes uz reprodukcijas spēju – 3; R62–63)
Risku pamato ietekme uz vidi	N; R50–53
Drošības ieteikumi	S45-53-60-61
Visi riska veidi	Carc. Cat. 2; R45 - Muta. Cat. 3; R68 - Repr. Cat. 3; R62–63 - T; R48/23/25 - T+; R26 - N; R50–53

4. Izmantošana (kur: ražošanas nozares, procesi un produkti)

2000. gadā aprēķinātais ES tirā kadmija ražošanas kopapjoms ir 3330 tonnu (*COWI*, 2003.), bet kopējā aprēķinātā ES ražotspēja ir 7900 tonnu (*ECB*, 2007.)²⁴. Kadmijam ir dažādi lietojuma veidi, jo kadmijs un kadmija oksīds tiek plaši izmantots rūpniecībā un plaša patēriņa precēs. 2007.–2008. gadā ES reģionā kadmija patēriņš sasniedza 1910 tonnu, no kurām 89% tika izmantoti Ni-Cd baterijās, 7% krāsvielu ražošanai, 3% sakausējumu sastāvā un 0,5% pārklājumiem (*RPA*, 2009.).

2. tabula. Kadmija un kadmija oksīda izmantošana

Rūpniecības nozare	Lietojums	
	Kadmijs	Kadmija oksīds
Ķīmiskā rūpniecība: pamatviela	Starpproduktu ražošana	Starpproduktu ražošana
Ķīmiskā rūpniecība: reaģenti, kas tiek izmantoti sintēzēm	Starpproduktu ražošana, laboratorijas reaģents	Starpproduktu ražošana, laboratorijas reaģents, izejviela citu savienojumu ražošanai
Elektrisko un elektronisko ierīču ražošana, mašīnbūve	Strāvas vadītāji, baterijas un akumulatoru elementi	Strāvas vadītāji, baterijas, akumulatoru elementi un galvaniskie pārklājumi
Profesionāla izmantošana/lietošana mājturībā	Baterijas un akumulatoru elementi*	Baterijas un akumulatoru elementi*
Metālu izdališanas, attīrīšanas un apstrādes rūpniecība	Galvaniskie pārklājumi un citi sakausējumi	–
Krāsas un lakas	Reprogrāfijas līdzekļi	Krāsvielas, pildvielas, reprogrāfijas līdzekļi
Citi bāziskie metāli, kas tiek izmantoti metālapstrādes rūpniecībā	Korozijas inhibitori	–
Polimēru rūpniecība	–	Stabilizatori
Keramikas un stikla rūpniecība	–	Krāsviela

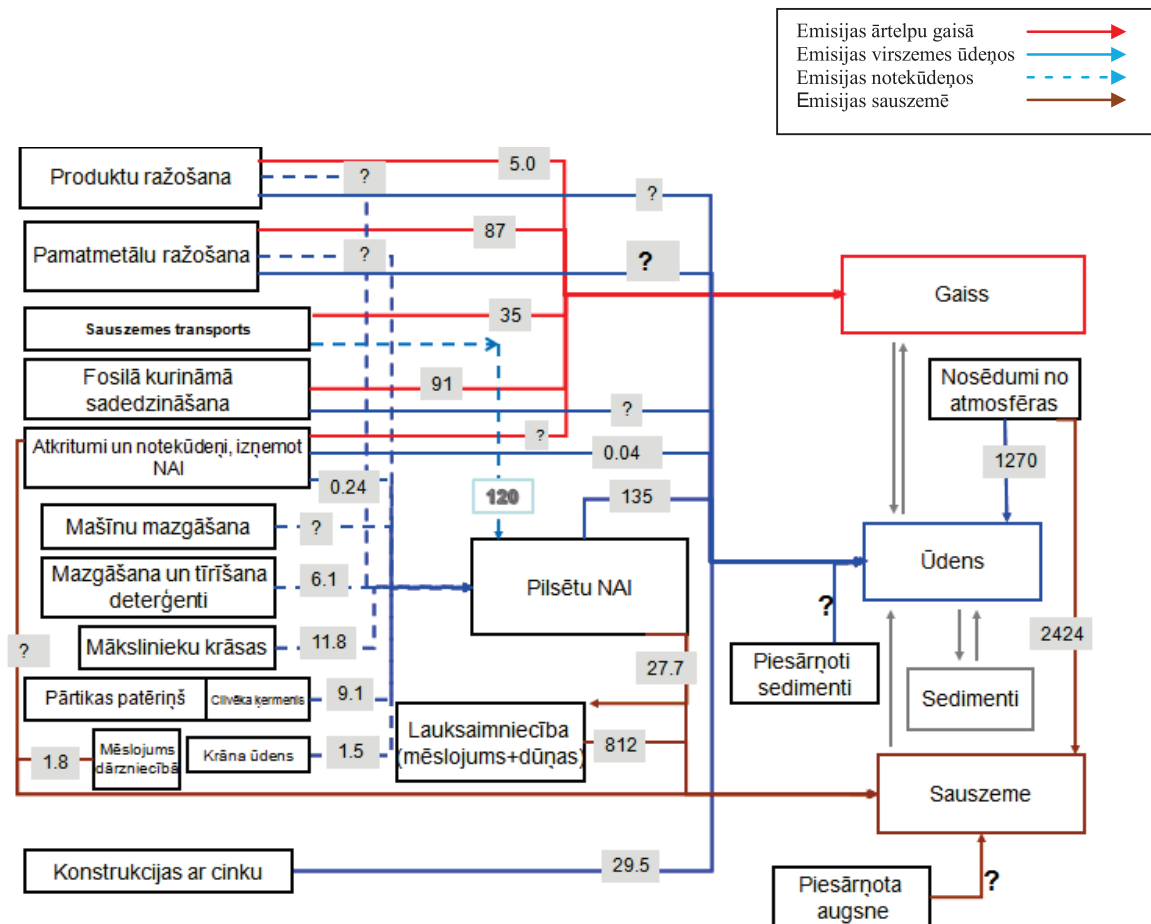
* Izmantošana ir ierobežota.

24 Pašlaik visu pasaules Ni-Cd bateriju otrreizējās pārstrādes rūpnīcu jauda ir 500–5400 tonnu, bet pašreizējā kopējā efektīvā jauda ir aptuveni 15 000 tonnu.

5. Izplatīšanās ceļi un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Avoti un izplatīšanās ceļi

Avoti, izplatīšanās ceļi un aprēķinātais kadmija/kadmija oksīda daudzums (kg/gadā)



Dabiskā veidā kadmiji nokļūst vidē pakāpeniskas iežu un augsnes erozijas un nodiluma dēļ, kā arī pēc kādiem notikumiem, piemēram, meža ugunsgrēkiem vai vulkānu izvirdumiem. Kadmiji nonāk atmosfērā, kā arī ūdenī un sauszemes vidē. Ūdenī tas nonāk kopā ar rūpnieciskajiem un sadzīves izmešiem. Zemē un ūdenī tas uzkrājas no gaisa, kur kadmija uzkrāšanos izraisījuši gan rūpnieciskie, gan sadzīves izmeši. Nozīmīgs avots ir arī nogulšņu un mēslojumu izmantošana lauksaimniecības zemes platībās.

Punktveida avoti

Dzelzs un tērauda ražošanas, enerģijas ieguve, krāsaino metālu ražošanas un ķīmiskā rūpniecība. Šķiet, galvenie antropogēnie kadmija avoti ir dzelzs, tērauda un krāsaino metālu (īpaši cinka) ražošanas, fosfātu mēslojuma līdzekļu ražošanas un rūpnieciska fosilā kurināmā sadedzināšana. Metāliskais kadmiji tiek iegūts kā blakusprodukts, izdalot, kausējot un attīrot krāsainos metālus – cinku, svinu un varu. Pēc tam tas tiek izmantots kadmija oksīda ražošanai. Minēto metālu rūdu bagātināšanas procesos kā blakusprodukts tiek iegūts kadmiji. Sekundāri kadmiji tiek iegūti, to otrreizējās pārstrādes rūpniecībā izdalot no Ni-Cd baterijām. Vēlāk tas tiek pārstrādāts par citām vielām, tostarp kadmija oksīdu. Kadmija izmešus var radīt arī galvanizācijas ražotnes, otrreizēja kadmija saturoša PVH pārstrāde un stikla ražošanas.

Difūzie avoti

Nozīmīgi avoti, no kuriem vidē nokļūst kadmijs, ir to saturošu izstrādājumu izmantošana, atkritumu iznīcināšana, kā arī kanalizācijas sistēmas nogulšņu un fosfora mēslojuma līdzekļu izmantošana lauksaimniecībā. Lokālā mērogā vislielāko risku var radīt specifiska kadmija izmantošana, tostarp kadmija ražošana (ECB, 2007.).

Uzkrāšanās vidē

Rajonos, kas ir tālu no punktveida avotiem, kadmija koncentrācija augsnē ir 0,05–14 mg/kg (vadoties pēc sausās masas), bet maksimālā atrastā koncentrācija ir 0,1–1,8 mg/kg (vadoties pēc sausās masas). Parasti kadmija vidējā koncentrācija augsnē, kas atrodas tālu no punktveida avotiem, ir 0,30 mg/kg (vadoties pēc sausās masas). Šī koncentrācija ir tuva vidējai dažādu Eiropā veiktu novērojumu laikā konstatētajai kadmija koncentrācijai augsnē (ECB, 2007.). Konstatēts, ka upju ūdenī izšķīdušā kadmija koncentrācija parasti ir salīdzinoši maza (10–500 ng/l). Okeānu vai atklātas jūras ūdenī novērotā kadmija koncentrācija ir 0,5–10 ng/l, bet vairāk noslēgtās jūrās, īpaši piekrastes zonās, kas atrodas tuvu piesārņotajām upju grīvām, novērotā koncentrācija ir lielāka. Kadmija koncentrācija to virsmas ūdeņu nogulsnēs, kuri atrodas tālu no punktveida emisijas avotiem, ir 0,1–34 mg/kg (maksimālās vērtības ir 1–10 mg/kg), robežās no 0,38 līdz 3,8 mg/kg. Saldūdens ezeru nogulsnēs ir aprakstītas koncentrācijas, kas ir 3 līdz 30 reizes lielākas nekā fona koncentrācijas virsmas slāņos vai nogulsnēs. Jūru nogulsnēs ir konstatēta divas reizes lielāka (atklātā jūrā) vai pat 5 līdz 10 reizes lielāka koncentrācija (lokāli) (ECB, 2007.).

Vielu turpmākā atrašanās vidē un ietekme uz vidi un cilvēka veselību

Kadmijs vidē nonāk kopā ar notekūdeņiem, bet difūzu piesārņojumu rada tā uzkrāšanās no gaisa. Eiropā lielākā daļa atmosfērā emitētā kadmija daudzuma mitrās un sausās izgulsnēšanās veidā uzkrājas ūdenī un uz sauszemes virsmas. Nozīmīga kopējā kadmija daudzuma daļa saldūdenī uzsūcas no suspendētajām nogulšņu daļiņām. Kadmija koncentrācija suspendētajās nogulšņu daļiņās parasti ir 1–10 mg/kg (vadoties pēc sausās masas) (ECB, 2007.). Nogulsnēs esošais kadmijs ir salīdzinoši mobilāks. Ūdens organismus iespējams iedalīt vājākas bioakumulācijas secībā: aļģes, mīkstmieši, vēžveidīgie un zivis. Nav pierādījumu tam, ka kadmijs biokoncentrētos jūras vai saldūdens barības ķēdēs. Biokoncentrācija sauszemes barības ķēdēs nav novērota. Kadmija uzsūkšanās augos ir specifiska. Izšķirošs faktors, kas mazina ekoloģisko un ar cilvēku saistīto risku, ir virsmas ūdeņu cietība.

6. Daudzuma samazināšanas pasākumu pārskats (vairāk vispārīgs, bet ne saistīts ar nozari)

6.1. Kontrole uzņēmuma līmenī

6.1.1. Pasākumi «caurules galā»

Kadmija daudzuma samazināšana notekūdeņos

Tehniskie uzlabojumi ietver šādus pasākumus: notekūdeņu attīrīšanas tehnoloģisko procesu, piemēram, pamatprocesu (pirmapstrādes, papildu pH līmeņa pielāgošanas/izgulsnēšanas, koagulācijas, aiztures laika pielāgošanas, filtrēšanas caur smiltīm un tehnoloģisko procesu notekūdeņu pirmapstrādes) optimizāciju, kā arī otrreizējās pārstrādes, metalurģisko un tērauda ražošanas rūpnīcu atkritumu apstrādi. No galvenajiem avotiem – ieguves rūpniecības, kalnrūpniecības un papīra rūpniecības uzņēmumiem – lielā daudzumā saņemto notekūdeņu ar mazu kadmija koncentrāciju papildapstrādei iespējams izmantot optimizētu filtrēšanu caur smiltīm un mākslīgās ūdenstilpes.

Augstas efektivitātes sasniegšanai var būt lietderīgi izmantot jaunākās absorbcijas metodes. Kā progresīvas papildu stadijas, lai ūdenī samazinātu izmešu daudzumu, galvenokārt tiek izmantotas metodes īpašos tehnoloģiskajos procesos lietojamā ūdens attīrīšanai. Tās ir bioloģiskās metodes, jonapmaiņa, absorbcija uz modificētas aktivētās ogles, filtrēšana caur membrānām, nanofiltrēšana un elektroķīmiskās metodes. Šīs metodes var samazināt kaitīgo izmešu daudzumu, piemēram, metāl rūpniecībā un elektronisko ierīču ražošanas nozarē. Šiem mērķiem īpaši elastīgus risinājumus nodrošina jonapmaiņas procesi.

Samazināšanas efektivitāte ražotnes līmenī ir atkarīga no vislabāko pieejamo tehnoloģiju izmantošanas un ražotnei specifiskajiem apstākļiem. Efektivitāte ir atkarīga no notekūdeņu daudzuma samazināšanas veidiem, ūdens otrreizējās apstrādes un ieplūstošo notekūdeņu iekārtas tipa – vai tā ir lokāla vai centrāla iekārta. Atbilstošos apstākļos izgulsnēšanas kā galvenās metodes efektivitāte ir 99–99,9%. Melno un krāsaino metālu ražošanā izmantojot izgulsnēšanas metodes kopā ar efektīvu koagulāciju, kadmija koncentrāciju attīrītajā ūdenī iespējams samazināt pat līdz līmenim, kas mazāks par 0,05 mg/l (Rao, 2010., BREF). Elektrokoagulācijas efektivitāte, attīrāmo ūdeni atbrīvojot no kadmija, ir 95–99% (kadmija koncentrācija attīrītajā ūdenī ir 0,3 mg/l). Izmaksas saistībā ar tāda ūdens attīrīšanu, kas satur maz kadmija (< 5 g/l), ir salīdzinoši lielas. Tomēr, ja koncentrācija ir liela, nepieciešamas papildu attīrīšanas stadijas.

Izmaksas ir atkarīgas no konkrētās iekārtas, izmantojamās tehnoloģijas un izmešu daudzuma samazināšanas veida. Salīdzinājumā ar esošajām izmaksām, kas saistītas ar notekūdeņu attīrīšanu, papildu izmaksas, kas saistītas ar vienkāršām izmešu daudzuma samazināšanas papildu metodēm, ir mērenas (5–15%). Ar filtrēšanu saistītās izmaksas ir salīdzinoši mazas. Ar elektrokoagulāciju un elektroflotāciju saistītās izmaksas, no kadmija un niķeļa par 99,4% attīrot elektrogalvanizācijā izmantoto skalojamo ūdeni, ir no 0,05 eiro par kubikmetru (20 mg kadmija) līdz 0,7 eiro par kubikmetru. (Buttler, 2011.). Izmaksas, kas saistītas ar liela notekūdeņu daudzuma attīrīšanu ar progresīvām metodēm, ir salīdzinoši lielas. Lai panāktu nelielas izmaksas un augstu efektivitāti, nozīmīgs faktors var būt lēti absorbenti.

Gaisā nonākušā kadmija daudzuma samazināšana

Kadmija emisija gaisā ir saistīta ar putekļiem, kas tur nokļūst kopā ar dūmgāzēm, īpaši sīkajām daļiņām (PM 2,5). Uzlabojumu iespējams nodrošināt ar pasākumiem putekļu daudzuma samazināšanai – izmantot elektrostātiskos izgulsnētājus, auduma filtrus, gāzu skalotnes un progresīvus pasākumus, kas ir procesam specifiskas izmešu daudzuma samazināšanas metodes. Konkrēta metode ir atkarīga no ražošanas procesa veida un kurināmā tipa. Piemēram, emisiju iespējams samazināt, spēkstacijās, kas tiek darbinātas ar cieto kurināmo, un industriālajās iekārtās ar 5–600 MW jaudu uzstādot auduma filtrus, ar smagajām naftas frakcijām darbināmās apkures katlu iekārtās ar 1–5 MW jaudu izmantojot elektrostātiskos filtrus jeb ESF, bet ar oglēm darbināmās spēkstacijās ar 300–1300 MW jaudu izmantojot divu līdz trīs stadiju elektrostātiskos filtrus un mitrās atsērošanas sistēmas (Karvosenoja, 2007.).

Progress attiecībā uz labāko pieejamo tehnoloģiju izmantošanu un potenciāla izmešu daudzuma samazināšana ir atkarīga no sākotnējās situācijas un specifiskajiem apstākļiem konkrētajā ražotnē. Vislielākais izmešu daudzuma samazināšanas potenciāls ir iekārtās, kas nenodrošina izmešu daudzuma samazināšanu, kā tur, kur tiek izmantoti neefektīvi pasākumi, piemēram, ir uzstādītas multiciklonu iekārtas (to efektivitāte ir 50%). Papildu samazinājumu iespējams sasniegt šādi: 5–50 MW jaudas iekārtās vienstadijas elektrostātiskā filtra jeb ESF vai auduma filtra izmantošana nodrošina samazinājumu par attiecīgi 93% un 99,7%, divstadiju ESF izmantošana – samazinājumu par 96%, bet lielās enerģijas ražošanas iekārtās, izmantojot 2–3 stadiju ESF un mitros dūmgāzu atsērošanas filtrus, ir sasniegta 99% efektivitāte (Karvosenoja, 2007.).

Papildu izmaksas, kas saistītas ar progresīvu izmešu daudzuma samazināšanas metožu izmantošanu salīdzinājumā ar pašlaik izmantotajām metodēm gaisā nonākušā izmešu daudzuma samazināšanai, ir mazas vai mērenas. Tās ir attiecīgi 380–480 eiro par 1 Mg 2,5 μm lieluma putekļu daļiņu, izmantojot 2–3 stadiju ESF un mitros dūmgāzu atsērošanas filtrus, 260–2300 eiro par 1 Mg putekļu (1 g STEF), cietā kurināmā sadedzināšanas iekārtās ar 5–50 MW jaudu izmantojot vienstadijas ESF, un 220–13 000 eiro iekārtām ar jaudu, kas mazāka par 50 MW. Ziņots, ka auduma filtru uzstādīšanas izmaksas ir 330–2900 eiro par 1 Mg. Paredzams, ka izmaksas, kas saistītas ar kadmija izmešu daudzuma samazināšanu, ir 0,7–200 tūkstoši eiro par kilogramu kadmija. Rūpnieciskajos procesos ESF/ESF un gāzes skalotņu/auduma filtru izmaksas, kas saistītas ar izmešu daudzuma samazināšanu, ir 17–1500 eiro par 1 Mg putekļu (1 g STEF) (Karvosenoja, 2007.).

6.2. Kontrole vietējā līmenī

Atkritumu apsaimniekošana

Nozīmīgs pasākums, ko iespējams veikt uzņēmuma, pašvaldības un ražošanas nozares līmenī, ir kadmiju saturošo nolietoto elektronisko ierīču, PVH un citu izstrādājumu savākšanas sistēmu organizēšana. Līdzās atkritumu savākšanai dažās rūpniecības nozarēs efektīvs pasākums kadmiju saturošo materiālu atgūšanai ir brīvprātīga vienošanās. Lai atgūtu kadmiju saturošu PVH, tā ražotājiem jāvienojas par nolietoto, kadmiju saturošu PVH izstrādājumu savākšanu.

2010. gadā Eiropā saistībā ar programmu *Vinyl 2010* otrreizējai pārstrādei tika pakļauti vairāk nekā 250 tūkstoši tonnu nolietoto PVH materiālu. Šīs programmas 10 gadu ilgās pastāvēšanas laikā ir savākti un atbilstošā veidā pārstrādāti 930 tūkstoši tonnu polivinilhlorīda. Atgūto daudzumu veidoja logu profili (45% visa pārstrādātā materiāla), kabeļu apvalki (26%), elastīgā PVH izstrādājumi (16%), caurules (11%) un neelastīgā PVH plēves (3%). Programma *Vinyl 2010* ir brīvprātīgs pasākums, kurā piedalās vadošie starptautiskie ražotāji, kas iesaistīti PVH izstrādājumu ražošanā, apstrādē, tirdzniecībā, dizaina veidošanā un attīstībā.

6.3. Kontrole māsaimniecības līmenī

Izmešu daudzuma samazināšanas potenciāls ir 10–100 kW jaudas tvaika apkures katliem gan viengimenes mājās, gan daudzdzīvokļu ēkās, vidēja lieluma spēkstacijām ar 100 kW–1 MW jaudu, kuras izmanto mazie un vidējie uzņēmumi, kā arī centrālapkures iekārtām ar > 2 MW jaudu, kuras izmanto privātie uzņēmumi vai sabiedriskās iestādes. Mazefektīvas krāsnis, nekvalitatīvs kurināmais un atkritumu dedzināšana izraisa kadmiju saturošu daļiņu emisiju. Šīs emisijas samazināšanas pamatā ir apkures katlu, ēku infrastruktūras, piemēram, centrālapkures sistēmas, un dūmgāzu attīrīšanas ierīču rekonstrukcija un modernizācija, kā arī pāreja uz ļoti kvalitatīvu kurināmo. Ir daudzi tehniski risinājumi, kas piemēroti cietā kurināmā sadedzināšanas iekārtām: papildu sadegšanas kamera, apstākļu uzlabošana pēdēģšanas kamerā un dūmgāzu attīrīšana ar elektrostatiskajiem filtriem jeb ESF. Nozīmīgs faktors, kas nosaka galīgo efektivitāti un metodes izvēli, ir rajona centrālapkures sistēmas attīstības pakāpe un ēku siltumizolācija. Putekļu emisijas samazināšanas pasākumiem māsaimniecību līmenī ir raksturīga augsta efektivitāte – 50% līdz 99%. Tā ir atkarīga no tehniskajiem risinājumiem un spēkā esošajiem tehniskajiem standartiem, tomēr praksē efektivitāte ir atkarīga arī no namīpašnieku apzinīguma un rīcības. Piemēram, automātiskie apkures katli kopā ar kvalitatīvu kurināmo nodrošina 95–99% izmešu daudzuma samazināšanas efektivitāti, bet elektrostatisķo filtru efektivitāte, kurinot ar malku, ir 80–95%.

Izmaksas atkarībā no tehniskajiem risinājumiem un iekārtas stāvokļa ir mērenas vai lielas. Tās jāsedz namīpašniekiem vai sabiedriskajām iestādēm. Salīdzinājumā ar sākotnējām investīcijām visvienkāršākajās krāsnīs, kas vāji nodrošina izmešu daudzuma samazināšanu (šādas krāsnis maksā 400–500 eiro), investīcijas jaunās iekārtās, kas nodrošina ievērojamu putekļu emisijas samazināšanu, ir mazas vai mērenas (1000–2000 eiro). Jāpieskaita maksa par papildierīcēm, uzstādīšanu un apkalpošanu. Ar ekspluatāciju saistītās izmaksas namīpašniekiem ir atkarīgas no maksas par infrastruktūras uzturēšanu

un kurināmo. Ļoti kvalitatīvs kurināmais, tostarp ogles, maksā par 50% dārgāk nekā parasti izmantotās zemākas kvalitātes ogles (ne vairāk kā 200 eiro par tonnu). Investīcijas, kas saistītas ar maziem ESF, kuru efektivitāte ir 80–95%, ir 420–15 000 eiro par Mg PM 2,5 daļiņu (*Karvosenoja*, 2007.) jeb 8–300 tūkstoši eiro par vienu kilogramu kadmija (atkarībā no efektivitātes). Ir aptuveni aprēķināts, ka Polijā ar apkures katlu nomaiņu saistītās izmaksas, lai samazinātu cieta daļiņu ar izmēru līdz 10 μm emisiju, bija 3000–8000 eiro par Mg putekļu (60–160 tūkstoši eiro par vienu kilogramu kadmija)

Vadlīnijas sagatavotas projekta "Bīstamo vielu kontrole Baltijas jūras reģionā" (COHIBA) ietvaros. Detalizētāka informācija, ieskaitot projekta gaitā sagatavoto sākotnējo informāciju par visām vielu grupām, kā arī izmantotās literatūras saraksts atrodama projekta mājaslapā *www.cohiba-project.net*.

NVO "Baltijas Vides Forums" uzņemas pilnu atbildību par šā dokumenta saturu, un tas neatspoguļo ES nostāju.

Kontaktinformācija:

Valters Toropovs

Baltijas Vides Forums Latvija - Projekta koordinators

Tel: +371 6735 7546

Fax: +371 6750 7071

E-pasts: Valters.toropovs@bef.lv

Mājaslapa: www.bef.lv

COHIBA



DAĻĒJI FINANSĒTS NO EIROPAS SAVIENĪBAS
(EIROPAS REĢIONĀLĀ ATTĪSTĪBAS FONDA)



Baltic Sea Region
Programme 2007–2013



COHIBA

PUBLIKĀCIJA