

Rejestracja polimerów wg Rozporządzenia REACH

Anna Bańkowska^{1),*}, Marcela Palczewska-Tulińska¹⁾, Andrzej Krześlak¹⁾

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2016.049

Streszczenie: Zgodnie z art. 2, ust. 9 Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), polimery są zwolnione z obowiązku rejestracji i oceny. Zwolnienie to będzie obowiązywało jednak tylko cyt. „...do czasu określenia w funkcjonalny i opłacalny sposób — na podstawie racjonalnych kryteriów technicznych i uzasadnionych kryteriów naukowych — które z nich należy zarejestrować ze względu na ryzyko dla zdrowia człowieka i dla środowiska” (zapis w preambule ww. Rozporządzenia REACH).

Artykuł omawia w skrócie wyniki analizy przeprowadzonej na zlecenie Komisji Europejskiej, które zostały przedstawione w raporcie końcowym i ma na celu zwrócenie uwagi, jak proces rejestracji polimerów lub niektórych spośród nich może wkrótce wyglądać w UE i czego mogą się spodziewać producenci, importerzy i dalsi użytkownicy polimerów.

Słowa kluczowe: Rozporządzenie REACH, rejestracja, polimery, Rozporządzenie CLP, klasyfikacja zagrożeń, zwolnienie z rejestracji, ograniczone wymagania rejestracyjne, polimery wzbudzające niewielkie obawy (PLC), grupowanie polimerów podobnych.

Registration of polymers according to the REACH Regulation

Abstract: According to the Article 2(9) of Regulation (EC) No 1907/2006 of The European Parliament and of The Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), polymers are exempt from registration and evaluation requirement. However, in accordance with the preamble of REACH Regulation “Polymers should be exempted from registration and evaluation until those that need to be registered due to the risks posed to human health or the environment can be selected in a practicable and cost-efficient way on the basis of sound technical and valid scientific criteria”.

The article discuss in brief the results of analysis performed for The European Commission, which were presented in The Final Report. It aims to point out, how the registration process of polymers or some types of polymers could appear soon in EU and what producers, importers and downstream users of polymer could expect.

Keywords: REACH Regulation, registration, polymers, CLP Regulation, hazard classification, exemption from registration, reduced registration requirements, polymers of low concern (PLC), grouping of similar polymers.

W rozumieniu Rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) [1] — „polimer: oznacza substancję składającą się z cząsteczek stanowiących sekwencję jednego lub kilku rodzajów jednostek monomeru. Cząsteczki takie muszą charakteryzować się statystycznym rozkładem masy cząsteczkowej w pewnym zakresie, a różnice w masie cząsteczkowej powinny wynikać przede wszystkim z różnic w liczbie jednostek monomeru w cząsteczce. Polimer zawiera:

a) cząsteczki stanowiące prostą większość wagową, które zawierają co najmniej trzy jednostki monomeru związane kowalencyjnie z co najmniej jeszcze jedną jednostką monomeru lub z innym reagentem;

b) cząsteczki niestanowiące prostej większości wagi wśród cząsteczek o tej samej masie cząsteczkowej.

W kontekście tej definicji »jednostka monomeru« oznacza przereagowaną formę monomeru w polimerze” (art. 3, ust. 5).

Polimery nie podlegają obecnie obowiązkowi rejestracji, ponieważ zakłada się, że stwarzają mniejsze zagrożenie dla zdrowia człowieka i środowiska niż monomery. Jednak w preambule rozporządzenia REACH czytamy: „polimery powinny zostać zwolnione z obowiązku rejestracji i oceny **do czasu** określenia w funkcjonalny i opłacalny sposób — na podstawie racjonalnych kryteriów technicznych i uzasadnionych kryteriów naukowych —

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego, Centrum ds. REACH i CLP, Punkt Konsultacyjny ds. REACH i CLP Ministerstwa Gospodarki, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

^{*}) Autor do korespondencji; e-mail: Anna.Bankowska@ichp.pl

które z nich należy zarejestrować ze względu na ryzyko dla zdrowia człowieka i dla środowiska²⁾.

Obecnie, zgodnie z art. 2, ust. 9 rozporządzenia, nie ma obowiązku rejestracji i oceny polimerów. Nie oznacza to jednak, że rozporządzenie REACH nie dotyczy producentów i importerów polimerów. Mają oni bowiem obowiązek rejestracji monomerów, z których powstał polimer (art. 6 ust. 3) oraz sklasyfikowania i oznakowania tego polimeru zgodnie z Rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin (CLP) [2]. Jeżeli polimer jest sklasyfikowany jako stwarzający zagrożenia i jest wprowadzany do obrotu w postaci własnej lub w mieszaninie, w stężeniu wyższym od stężeń granicznych określonych w rozporządzeniu CLP (co skutkuje sklasyfikowaniem mieszaniny jako stwarzającej zagrożenie), importer lub producent musi dokonać zgłoszenia do Wykazu klasyfikacji i oznakowania prowadzonego przez Europejską Agencję Chemiczną – ECHA (art. 40, ust. 1 rozporządzenia CLP). Więcej informacji dotyczących obowiązków producentów i importerów polimerów można znaleźć w „Poradniku dotyczącym monomerów i polimerów” dostępnym na stronie internetowej ECHA [3].

Producenci i importerzy polimerów muszą również pamiętać o tym, że definicja polimeru przyjęta przez OECD i zastosowana w rozporządzeniu REACH, nie jest w pełni zgodna z definicją polimeru podaną przez IUPAC („substancja złożona z cząsteczek o dużej względnej masie cząsteczkowej, których struktura zasadniczo obejmuje wielokrotnie powtarzające się jednostki pochodzące od cząsteczek o małej względnej masie cząsteczkowej”). Definicja ta zawiera dodatkowe kryteria zaklasyfikowania substancji jako polimeru, dotyczące rozkładu mas cząsteczkowych. Stanowi to poważny problem dla przedsiębiorców gdyż niektóre polimery, w świetle wymogów rozporządzenia REACH nie są zakwalifikowane jako polimer, co skutkuje obowiązkiem ich rejestracji.

Zgodnie z art. 138, ust. 2 rozporządzenia REACH, Komisja Europejska **ma prawo podjąć decyzję, które polimery powinny podlegać obowiązkowi rejestracji, a które nie**. „Komisja może przedstawiać wnioski legislacyjne, gdy tylko uda się ustalić wykonalny i opłacalny sposób selekcji polimerów mających podlegać rejestracji na podstawie rozsądnych kryteriów technicznych i uzasadnionych kryteriów naukowych...”.

Decyzja będzie podejmowana na podstawie wyników analizy przeprowadzonej dla Komisji Europejskiej przez firmę BIO by Deloitte we współpracy z Pólo de Inovação em Engenharia de Polímeros (PIEP) (omówione w raporcie końcowym z dnia 17 lutego 2015 r. [4]). W raporcie przedstawiono analizę zasad rejestracji polimerów funkcjonujących w krajach nie należących do UE, takich jak: USA, Australia, Kanada, Japonia, Szwajcaria, Nowa Zelandia, Chiny, Korea Południowa, Tajwan i Filipiny oraz możliwość ich zastosowania w krajach Unii Europejskiej.

Należy zaznaczyć, że kraje, dla których przeprowadzono analizę, stosują tę samą definicję polimeru²⁾ jak kraje Unii Europejskiej.

OGÓLNE WYMAGANIA REJESTRACYJNE DLA POLIMERÓW

We wszystkich krajach, będących przedmiotem analizy, rejestracji podlegają tylko te polimery, które nie zostały dotychczas zarejestrowane lub te, które nie znajdowały się w obrocie przed wejściem w życie odpowiedniej legislacji. Wszystkie pozostałe substancje (w tym polimery), które nie są „nowe”, określa się jako „istniejące”. Należy pamiętać, że obowiązki rejestracyjne wynikające z Rozporządzenia REACH, odnoszą się do wszystkich substancji, zarówno „nowych”, jak i „istniejących”.

Ogólne informacje, które należy przedłożyć w celu zarejestrowania polimeru, w większości analizowanych w raporcie krajów, można podzielić na trzy grupy:

– identyfikacja [numer CAS, inny identyfikator, nazwa chemiczna, wzór cząsteczkowy, liczbowo średnia masa cząsteczkowa, wagowo średnia masa cząsteczkowa, wzór strukturalny, rozkład masy cząsteczkowej, dane analityczne (widma, GPC, HPLC), zawartość składników polimerowych (% mas.) o bezwzględnej masie cząsteczkowej poniżej 1 000, zawartość reagentów (% mas.), rozpuszczalność w wodzie, współczynnik podziału oktanol-woda, temperatura topnienia, temperatura wrzenia, stan fizyczny, czystość];

– ilość i zastosowanie (sposoby transportowania i przechowywania, szacowana roczna produkcja/import, zastosowania);

– potencjalne zagrożenia [spodziewane narażenie (liczba osób, okoliczności, rodzaj), biodegradowalność, działanie drażniące na oczy, działanie uczulające na skórę, toksyczność przy wdychaniu, działanie drażniące na skórę, toksyczność po połknięciu, badania toksyczności ostrej dla środowiska wodnego].

ZWOLNIENIA I OGRANICZONE WYMAGANIA REJESTRACYJNE

Zwolnienie dotyczące niektórych polimerów

Niektóre polimery opisane w raporcie nie są uważane za „nowe” i dlatego ich producenci nie podlegają żadnym obowiązkom prawnym. Prawie we wszystkich krajach poddanych analizie, polimer, który powstaje w wyniku modyfikacji składu „istniejącego” polimeru poprzez dodanie „istniejących” reagentów, z których żaden nie stanowi więcej niż 2 % polimeru, nie jest traktowany jako „nowy”. Kryterium to popularnie nazywane „Regułą 2 %” jest wykorzystywane w Rozporządzeniu REACH

²⁾ Definicja przyjęta na Drugim Spotkaniu Grupy Ekspertów OECD (Paryż, październik 1991).

podczas rejestracji monomerów. Japonia i Korea Południowa, za polimery „istniejące” uważają również polimery blokowe, których jednostki polimerowe są substancjami „istniejącymi” oraz polimery szczepione, których główne łańcuchy i boczne odgałęzienia są substancjami „istniejącymi”.

Zwolnienie lub ograniczone wymagania podczas rejestracji małych ilości polimerów

Producenci lub dostawcy polimerów mogą być zwolnieni z obowiązku rejestracji, jeżeli produkują/importują je w małych ilościach. Progi tonażowe, dla jakich zwolnienie obowiązuje, są różne w różnych krajach. W USA jest to 10 t/r. Japonia i Tajwan zwalniają z rejestracji polimery produkowane w ilości poniżej 1 tony rocznie. Dodatkowo, w Japonii obowiązuje zwolnienie z rejestracji polimerów niedegradowalnych i niewykazujących zdolności do bioakumulacji produkowanych w zakresie tonażowym 1–10 t/r. W innych krajach obowiązują ograniczone wymagania dla polimerów małotonażowych. Na przykład w prawodawstwie australijskim istnieje szereg kryteriów, których spełnienie pozwala na skorzystanie z możliwości zastosowania ograniczonych wymagań. Są to m.in.: mały tonaż (poniżej 100 kg/r. lub 1000 kg/r., jeżeli spełnione są kryteria dotyczące zagrożeń) oraz kontrolowane zastosowanie dla tonażu poniżej 10 t/r. (dotyczy tylko eksportu).

Obowiązki dla produkowanych/importowanych polimerów małotonażowych są zazwyczaj związane z określeniem parametrów, takich jak: rodzaj polimeru (np. ogólnie uważa się, że biopolimery stwarzają większe zagrożenia, niż polimery syntetyczne), liczbowo średnia masa cząsteczkowa (polimery o większej masie cząsteczkowej są zwykle traktowane jako stwarzające mniejsze zagrożenie), zastosowanie lub obecność monomerów lub innych reagentów w krajowym wykazie.

Zwolnienie lub ograniczone wymagania dla polimerów R&D

Polimery R&D (stosowane do celów badań i rozwoju) często podlegają wyłączeniom lub ograniczonym wymaganiom rejestracyjnym, ponieważ są produkowane w niewielkich ilościach w jednym miejscu lub importowane do określonego miejsca, co wpływa na zmniejszenie narażenia na ich działanie. W USA wszystkie polimery R&D są zwolnione z rejestracji, natomiast w Japonii i Australii tylko te, które są wytwarzane/importowane w ilości poniżej 1 t/r. W niektórych krajach, np. Australii

i Nowej Zelandii stosuje się również kryterium oparte na zagrożeniach tzn. polimery, które nie stwarzają zagrożeń (zgodnie z obowiązującymi kryteriami np. systemem GHS³) są wyłączone z rejestracji lub korzystają z ograniczonych wymogów.

Zwolnienie lub ograniczone wymagania związane ze statusem rejestracyjnym monomerów

We wszystkich krajach opisywanych w raporcie, poza Nową Zelandią, monomery podlegają rejestracji na tych samych zasadach, co wszystkie inne substancje chemiczne. W większości przypadków umieszczenie monomerów w krajowym wykazie skutkuje zakwalifikowaniem otrzymanych z nich polimerów jako PLC (*Polymers of Low Concern* — polimery wzbudzające niewielkie obawy). W stosunku do producentów takich polimerów stosuje się zwolnienie z obowiązku rejestracji lub ograniczone wymagania rejestracyjne. W Australii, USA i Kanadzie zasada ta dotyczy tylko poliestrów wytworzonych z monomerów znajdujących się na zatwierdzonej liście monomerów „istniejących”. Kryteria, które muszą spełniać polimery w celu uznania ich za PLC są różne w różnych krajach. Zagadnienie to zostało szerzej omówione w dalszej części artykułu.

Status rejestracyjny monomerów (tzn. czy znajdują się one w krajowym wykazie, czy nie) skutkuje również koniecznością spełniania innych przepisów. Na przykład w Kanadzie wymagania różnią się w zależności od tego, czy polimer (lub jego reagenty, łącznie z monomerami) znajdują się na jednym z kanadyjskich wykazów: DSL — *Domestic Substances List* (lista substancji krajowych) lub NDSL — *Non-Domestic Substances List* (lista substancji pochodzących spoza kraju). Polimery produkowane/importowane w ilości 1–10 ton rocznie, na bazie monomerów znajdujących się na jednej z powyższych list, podlegają ograniczonym wymaganiom rejestracyjnym.

Zwolnienie lub ograniczone wymagania dla polimerów PLC

Większość krajów, w których przeprowadzono badania przyjęła, w stosunku do rejestracji polimerów, tzw. *podejście PLC*, polegające na stosowaniu ograniczonych wymagań rejestracyjnych w przypadku polimerów wzbudzających niewielkie obawy.

Definicja polimerów PLC: polimery wzbudzające niewielkie obawy (PLC) są to polimery mające nieznaczny wpływ na zdrowie człowieka i środowisko.

W związku z powyższym, w stosunku do rejestracji tych polimerów powinny obowiązywać ograniczone wymagania prawne⁴. Nie zostały jednak zdefiniowane kryteria, na podstawie których polimer można zakwalifikować do grupy PLC. Dlatego też, kryteria stosowane w krajach, które przyjęły tzw. *podejście PLC*, chociaż nie są zharmonizowane, wykazują wiele podobieństw.

³ *Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals* — Globalnie Zharmonizowany System Klasyfikacji i Oznakowania Chemikaliów opracowany przez ONZ.

⁴ Ogólna definicja PLC uzgodniona przez Grupę Roboczą ds. Polimerów (OECD, 2009).

Niektóre polimery w ogóle nie mogą być zakwalifikowane do kategorii PLC. Są to polimery spełniające następujące kryteria:

- polimery zawierające określone pierwiastki chemiczne (np. w Kanadzie — polimery, które zawierają jakikolwiek inny pierwiastek niż węgiel, wodór, azot, krzem, siarka, fluor, chlor, brom, jod kowalencyjnie związany z atomem węgla);
- polimery kationowe;
- polimery absorbujące wodę;
- polimery degradowalne;
- polimery stwarzające zagrożenia (np. na Tajwanie polimer nie może należeć do kategorii PLC, jeżeli jest sklasyfikowany jako rakotwórczy, reprotoksyczny lub niebezpieczny dla środowiska).

Jeżeli polimer nie spełnia żadnego z powyższych kryteriów, może zostać uznany za „kandydata” do kategorii PLC. Aby jednak znaleźć się w tej grupie, musi spełnić szereg dodatkowych warunków. Warunki te są różne, w zależności od **liczbowo średniej masy cząsteczkowej** (\bar{M}_n). Dla polimerów o \bar{M}_n w zakresie 1 000–10 000 są one bardziej ostre, niż dla tych, których \bar{M}_n wynosi powyżej 10 000, ponieważ istnieje większe prawdopodobieństwo, że są one reaktywne (dane wskazują, że przy $\bar{M}_n = 10\ 000$ polimery są w zasadzie niereaktywne⁵⁾). Z kryterium \bar{M}_n ściśle związane są ograniczenia dotyczące **zawartości oligomeru**. W USA, Kanadzie, Australii, Chinach, Korei Południowej i Tajwanie są dokładnie określone wymagania dotyczące zawartości oligomeru o określonej masie cząsteczkowej w polimerze.

Polimer — „kandydat”, o \bar{M}_n w zakresie 1 000–10 000, musi ponadto spełniać kryteria bezpośrednio odnoszące się do **zagrożeń**. W większości krajów obejmują one kryterium ilości **reaktywnych grup funkcyjnych**, wyrażonej jako masa równoważnikowa grup funkcyjnych (*FGEW* — *Functional Group Equivalent Weight*⁶⁾) obecnych w polimerze. Grupy funkcyjne są podzielone na kategorie, w zależności od obaw dotyczących ich niekorzystnego wpływu na zdrowie człowieka i środowisko. Podział ten jest różny w poszczególnych krajach. Najczęściej grupy funkcyjne, takie jak: karboksylowa, alifatyczno-hydroksylowa, liniowa niesprężona grupa olefinowa, halogenki oraz blokowane izocyjaniany uważa się za wzbudzające niewielkie obawy, ze względu na brak ich reaktywności w środowisku biologicznym. Grupy wzbudzające większe obawy są to grupy, w stosunku do których istnieją dowody ich szkodliwego wpływu na zdrowie człowieka i środowiska, np. grupa azyrydynowa, izocyjanianowa i tioizocyjanianowa.

W krajach, w których nie stosuje się kryterium reaktywnych grup funkcyjnych, polimery o \bar{M}_n w zakresie 1 000–10 000 muszą spełniać inne warunki. Na przykład w Korei Południowej:

- wszystkie wyjściowe monomery/reagenty powinny znajdować się na liście KECI (*Korean Existing Chemical Substances Inventory*⁷⁾) i nie mogą być obecne na liście toksycznych chemikaliów, opublikowanej przez NIER (*National Institute of Environmental Research*⁸⁾);
- polimery nie powinny być wytworzone z chemikaliów toksycznych, nowo otrzymanych i związków epoksydowych;
- rozpuszczalność w wodzie polimeru PLC powinna być mniejsza lub równa 5 mg/g przy pH = 2, 7 i pH = 9;
- polimery nie mogą zawierać więcej niż 2 % monomerów, które są niebezpiecznymi substancjami chemicznymi, związkami epoksydowymi, związkami azyrydynowymi oraz „nowymi” substancjami chemicznymi.

W niektórych przypadkach, nie obowiązują wcześniej omówione kryteria (\bar{M}_n , zawartość oligomeru, liczba reaktywnych grup funkcyjnych czy kryteria związane z zagrożeniami). Dotyczy to poliestrów wytworzonych z określonych alkoholi i kwasów, które spełniają wstępne warunki zakwalifikowania do grupy PLC. Poliestry te mogą być uważane za PLC, bez względu na masę cząsteczkową i zawartość oligomerów, jeżeli znajdują się na liście utworzonej przez EPA (USA), a następnie włączonej w całości do prawodawstwa Kanady i Australii. Na powyższej liście znajdują się również monomery i inne reagenty stosowane do otrzymywania określonych poliestrów. Są one na nią wpisywane pod warunkiem, że nie istnieją w stosunku do nich obawy przed niekorzystnym wpływem na zdrowie człowieka i środowisko. Podejście takie opiera się na założeniu, że poliestry mogą ulegać degradacji do monomerów, w związku z czym toksyczność tych monomerów/reagentów może być istotna dla środowiska. Podobnie, jeżeli poliestry nie muszą spełniać ograniczenia dotyczącego masy cząsteczkowej (tzn. mogą być polimerami o relatywnie małej masie cząsteczkowej), niebezpieczne właściwości monomerów/reagentów służą jako wskaźniki toksyczności wytworzonego na ich bazie poliestru dla zdrowia człowieka. W przypadku poliestrów o większych masach cząsteczkowych, ze względu na gorszą absorpcję takich polimerów, toksyczność monomerów nie będzie bezpośrednio wiązała się z toksycznością poliestru.

Zwolnienie z rejestracji polimerów PLC

W Japonii i Korei Południowej nie jest wymagana rejestracja polimerów PLC, ale ich producenci/importerzy muszą przedkładać właściwym organom władzy wnioski zawierający uzasadnienie, że dany polimer spełnia warunki PLC. W USA nie ma obowiązku rejestracji ani składania odpowiedniego wniosku, natomiast wymagane jest, aby producenci/importerzy posiadali stosowne dokumenty, na wypadek kontroli. Ponadto są oni zobowiązani

⁵⁾ Opinia US EPA (Agencja Ochrony Środowiska, USA).

⁶⁾ Masa polimeru, który zawiera jeden równoważnik grupy funkcyjnej lub stosunek \bar{M}_w do liczby grup funkcyjnych w polimerze.

⁷⁾ Koreański wykaz istniejących substancji chemicznych.

⁸⁾ Narodowy Instytut Badań nad Środowiskiem (<http://ncis.nier.go.kr/totinfo/TotInfoList.jsp>).

wiązani raz do roku dostarczać EPA informacje na temat ilości polimerów wyprodukowanych/importowanych w danym roku.

Ograniczone wymagania podczas rejestracji polimerów PLC

W Kanadzie, Australii, Chinach i Tajwanie producenci/importerzy polimerów PLC muszą przedłożyć kompetentnym organom władzy odpowiednie zgłoszenie, ale wymagania w porównaniu do rejestracji „normalnych” polimerów są ograniczone. Różnica pomiędzy systemami obowiązującymi w tych krajach wynika z ilości danych wymaganych do rejestracji. W Kanadzie i Australii zakres tych informacji jest dość obszerny, natomiast w Chinach i Tajwanie ogranicza się w zasadzie do uzasadnienia, na podstawie badań, że polimer jest PLC oraz informacji na temat zagrożeń (np. wpływu na zdrowie człowieka i środowisko).

Metoda grupowania polimerów podobnych

W USA, Australii i Kanadzie, równoległe do podejścia PLC, stosowana jest tzw. metoda grupowania polimerów podobnych, pozwalająca na dokonanie jednej rejestracji dla grupy polimerów. Pojęcie grupowania występowało również w stosunku do polimerów w przepisach Unii Europejskiej – na mocy Załącznika VII D do Dyrektywy 67/548/EWG dotyczącej klasyfikacji, pakowania i etykietowania substancji niebezpiecznych istniała możliwość grupowania polimerów w tzw. rodziny, w celu uniknięcia zbędnych badań.

Uzasadnieniem grupowania jest założenie, że polimery o podobnej budowie cząsteczkowej, składzie lub zastosowaniu, posiadają podobne właściwości fizyko-chemiczne. Pozwala to na przeprowadzenie wspólnej oceny grupy polimerów, wymaganej do celów rejestracji, zamiast indywidualnej oceny każdego polimeru. Zaletą takiego podejścia jest ograniczenie liczby przedłożeń dokumentacji rejestracyjnej (jedno przedłożenie dla grupy/rodziny polimerów), co skutkuje ograniczeniem liczby wykonywanych badań oraz obniżeniem kosztów i oszczędnością czasu podmiotów zobowiązanych do rejestracji.

W starych przepisach europejskich (Dyrektywa 67/548/EWG), podobnie jak w prawodawstwie australijskim, odpowiedzialność za decyzję, czy dana grupa polimerów może zostać wspólnie zgłoszona spoczywa na przedsiębiorstwach, które do takiego zgłoszenia są zobowiązane.

Australia definiuje zestaw kryteriów i parametrów, które muszą być spełnione, aby polimery mogły należeć do jednej grupy. Należą do nich między innymi: podobieństwo struktury (rodzaj wiązań, grupy funkcyjne) i właściwości fizyko-chemiczne, ten sam zakres tonażowy produkcji/importu, zbliżone zastosowania, narażenie oraz toksyczność (toksyczność ostra – droga pokarmowa, toksyczność ostra dla środowiska wodnego).

Podejście europejskie było jeszcze bardziej złożone, gdyż obejmowało znacznie więcej kryteriów grupowania polimerów, a wytyczne dotyczące tego zagadnienia uważane są za zbyt skomplikowane. Dlatego też europejski przemysł w niewielkim zakresie korzystał z tzw. podejścia rodzinnego.

Z kolei w USA i Kanadzie decyzja o zaliczeniu polimeru do danej grupy (oparta na podobieństwie) należy nie do przedsiębiorców, lecz do kompetentnych organów władzy, np. EPA (USA) nie opracowała określonych kryteriów podobieństwa polimerów, a ocenę przeprowadzając eksperci.

Propozycje zastosowania w krajach UE elementów podejścia do rejestracji polimerów stosowanych poza UE

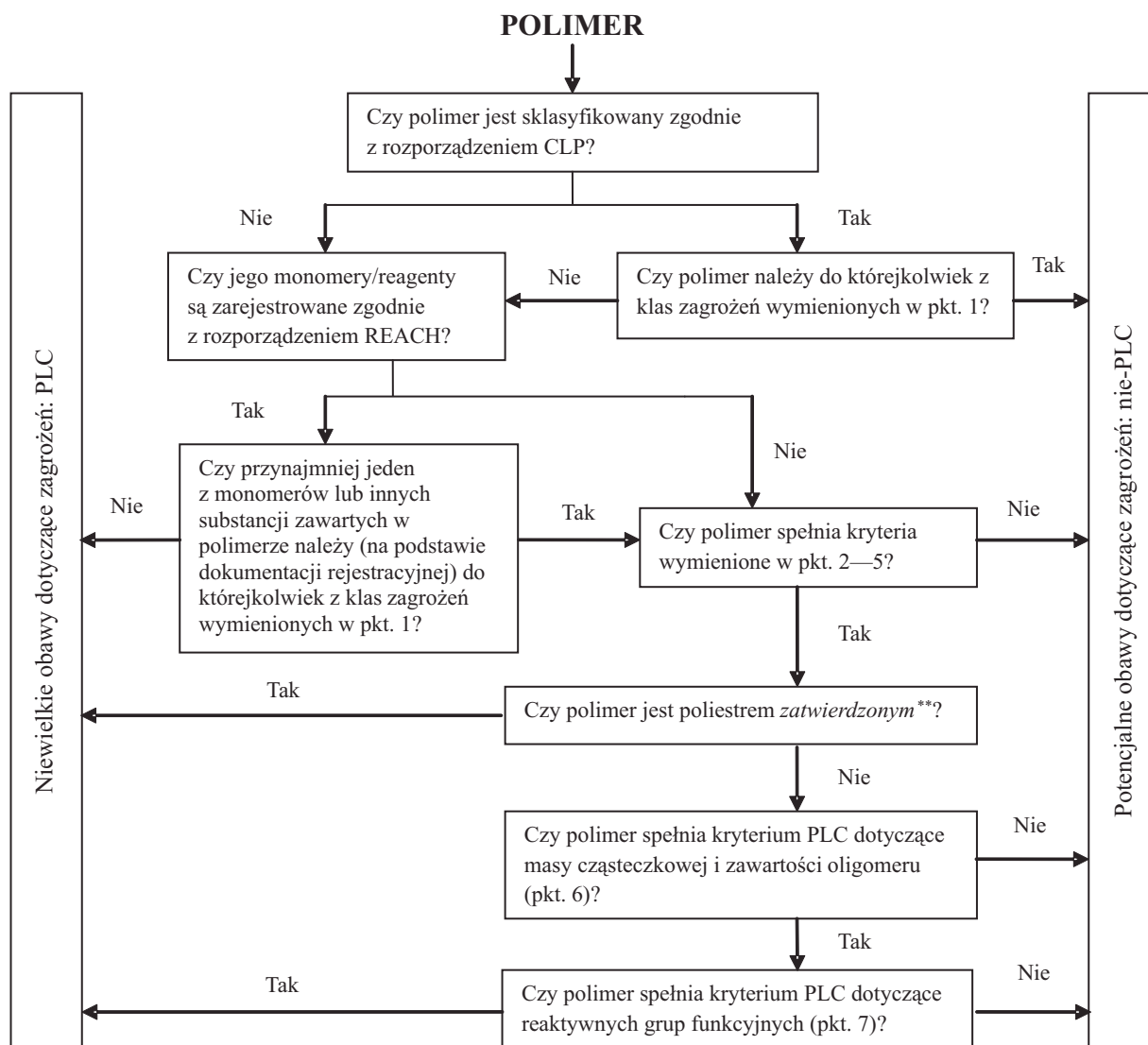
W omawianym Raporcie przedstawiono propozycje „przeniesienia na grunt europejski” elementów dwóch podstawowych zasad, obowiązujących podczas rejestracji polimerów w niektórych krajach spoza UE: ograniczonych wymagań dla polimerów wzbudzających niewielkie obawy (PLC) oraz możliwości wspólnej rejestracji dla grup polimerów podobnych (metoda grupowania).

Ograniczone wymagania dla polimerów PLC

Podstawowym problemem tzw. podejścia PLC jest poprawne określenie, czy dany polimer spełnia wymagania, stawiane polimerom wzbudzającym niewielkie obawy. Przedstawione poniżej drzewo decyzyjne (Rys. 1) zostało opracowane z uwzględnieniem zarówno sposobu podejścia do polimerów PLC w krajach spoza UE, jak i przepisów obowiązujących w UE (klasyfikacja zgodnie z rozporządzeniem CLP; obowiązek rejestracji monomerów zgodnie z rozporządzeniem REACH).

Kryteria, do których odnosi się drzewo decyzyjne dotyczą zarówno klasyfikacji zgodnej z rozporządzeniem CLP (punkt 1), jak i budowy oraz właściwości polimerów, branych pod uwagę w podejściu PLC w krajach spoza UE:

- 1) Klasy zagrożeń:
 - toksyczność ostra (Acute Tox. 1 – Acute Tox. 4);
 - działanie mutagenne na komórki rozrodcze (Muta. 1A, Muta. 1B, Muta. 2);
 - rakotwórczość (Carc. 1A, Carc. 1B, Carc. 2);
 - działanie szkodliwe na rozrodczość (Repr. 1A, Repr. 1B, Repr. 2, Lact.);
 - zagrożenie spowodowane aspiracją (Asp. Tox. 1);
 - działanie uczulające na drogi oddechowe/skórę (Resp. Sens. 1 i Skin Sens. 1);
 - działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (STOT SE 1 – STOT SE 3);
 - działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane (STOT RE 1 – STOT RE 2);
 - stwarzające zagrożenie dla środowiska wodnego (Aquatic Acute 1, Aquatic Chronic 1 – 4);



Rys. 1. Drzewo decyzyjne, określające czy polimer jest polimerem wzbudzającym niewielkie obawy (PLC)

(**) Poliester, którego reagenty znajdują się na Liście reagentów zatwierdzonych dla poliesterów, zaproponowanej w raporcie do wykorzystania podczas stosowania podejścia PLC w krajach UE)

– stwarzające zagrożenie dla warstwy ozonowej (Ozone).

Ponadto polimer, monomery, ani inne substancje zawarte w polimerze nie mogą być substancjami PBT oraz vPvB⁹⁾.

Niniejsze kryterium nie obowiązuje, jeżeli informacje na temat zagrożeń stwarzanych przez polimer nie są dostępne, a także w przypadku, gdy żaden z monomerów lub substancje zawarte w polimerze nie są sklasyfikowane zgodnie z rozporządzeniem CLP i/lub zarejestrowane zgodnie z rozporządzeniem REACH.

2) Ograniczenia dotyczące zawartości niektórych pierwiastków:

⁹⁾ PBT – *Persistent, Bioaccumulative and Toxic* (substancja trwała, wykazująca zdolność do bioakumulacji i toksyczna), vPvB – *very Persistent and very Bioaccumulative* (substancja bardzo trwała i wykazująca bardzo dużą zdolność do bioakumulacji).

– polimer nie może zawierać mniej niż dwa z następujących pierwiastków: C, H, N, O, Si, S;

– polimer nie może zawierać innych pierwiastków niż F, Cl, Br, I kowalencyjnie związanych z atomem węgla. Nie może zawierać grup perfluoroalkilowych, składających się z -CF₃ lub dłuższych łańcuchów;

– polimer nie może zawierać innych jonów niż następujące: Cl⁻, Br⁻, I⁻, Na⁺, Mg²⁺, Al³⁺, K⁺ i Ca²⁺;

– polimer nie może zawierać więcej niż 2 % mas. następujących pierwiastków: Li, B, P, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sn, Zr. Inne pierwiastki nie są dozwolone.

3) Kationowość:

– polimer nie może być polimerem kationowym, tzn. zawierającym wolne atomy z ładunkiem dodatnim lub związane grupy atomów kowalencyjnie przyłączone do cząsteczki polimeru (np. kationy amoniowe, fosfoniowe i sulfoniowe);

– polimer nie może zawierać grup, które w przewidywalny sposób mogłyby stać się kationami, co spowo-

dawałoby kationowość polimeru, np. aminy i izocyjaniiny i/lub nie może być polimerem kationowym w naturalnym środowisku wodnym ($4 < \text{pH} < 9$).

Wyłączone z powyższych ograniczeń są stałe polimery niedyspergowalne lub nierozpuszczalne w wodzie oraz niedyspergowalne w powietrzu (tzn. takie, które nie mogą występować w postaci spray'u lub proszku), które w sposób zamierzony będą stosowane tylko w postaci stałej, a także polimery o małej gęstości kationowej, tzn. takie, których grupy kationowe mają łączną masę równoważnikową większą niż 5 000.

4) Degradowalność:

– polimer nie może ulegać znaczącej¹⁰⁾ degradacji, dekompozycji lub depolimeryzacji, tzn. rozpadowi na mniejsze, prostsze substancje poprzez utlenianie, hydrolizę, działanie rozpuszczalników, temperatury, światła, czynników mikrobiologicznych lub innych procesów;

– polimer nie może, w przewidywalny sposób, ulegać znaczącej degradacji, dekompozycji lub depolimeryzacji po jego wytworzeniu lub zastosowaniu, nawet jeżeli nie jest to zamierzone.

5) Absorpcja wody:

Polimer o $\bar{M}_w \geq 10\,000$ nie może absorbować wody, tzn. nie może być zdolny do absorpcji wody o masie równej jego własnej masie.

Ograniczenie to wynika z faktu, że istnieje podejrzenie, iż polimery o dużej wagowo średniej masie cząsteczkowej, absorbujące bardzo dużą ilość wody (o masie równej jego własnej masie lub większej) mogą być rakotwórcze.

6) Kryterium dotyczące średniej masy cząsteczkowej i zawartości oligomeru:

– polimer o \bar{M}_w z przedziału 1 000–10 000 musi zawierać mniej niż 10 % oligomeru o $\bar{M}_w < 500$ i mniej niż 25 % oligomeru o $\bar{M}_w < 1\,000$;

– polimer o $\bar{M}_w > 10\,000$ musi zawierać mniej niż 2 % oligomeru o $\bar{M}_w < 500$ i mniej niż 5 % oligomeru o $\bar{M}_w < 1\,000$.

7) Kryterium dotyczące zawartości reaktywnych grup funkcyjnych (obowiązuje tylko w wypadku polimerów o \bar{M}_w z przedziału 1 000–10 000, spełniających kryterium dotyczące zawartości oligomeru). Jeżeli polimer zawiera tylko:

– grupy wzbudzające niewielkie obawy (np. karboksylowe, alifatyczno-hydroksylowe, liniowe niesprężone grupy olefinowe, blokowane izocyjaniiny, tiole, niesprężone grupy nitrylowe, sprężone grupy olefinowe obecne w tłuszczach, olejach i kwasach karboksylowych pochodzenia naturalnego, halogeny z wyjątkiem halogenów reaktywnych zawierających grupy takie, jak halogenki benzyłowe lub allilowe), nie obowiązują żadne dodatkowe ograniczenia związane z obecnością tych grup;

– grupy wzbudzające umiarkowane obawy (np. sprzężone grupy olefinowe nie występujące w tłuszczach, olejach i kwasach karboksylowych pochodzenia naturalnego, alkoksylilany o zawartości grup alkoksylowych $> C_2$) masa równoważnikowa każdej z tych grup (FGEW) powinna wynosić powyżej 1 000 i łączna FGEW powinna wynosić powyżej 1 000;

– grupy wzbudzające duże obawy (np. boczne grupy akrylowe i metakrylowe, azyrydiny, karbodiimidy, hydrazyny, aldehydy, metyloaminy, cyjaniiny, epoksydy, iminy i wszystkie inne reaktywne grupy funkcyjne nie należące do grup wzbudzających niewielkie i umiarkowane obawy) lub grupy wzbudzające duże i umiarkowane obawy, łączna FGEW tych grup powinna wynosić ponad 5 000. Ponadto, każda z grup wzbudzających duże obawy powinna mieć FGEW powyżej 5 000, a każda z grup wzbudzających umiarkowane obawy powyżej 1 000.

Zgodnie z przyjętym założeniem, polimer zakwalifikowany, na podstawie drzewa decyzyjnego, do grupy polimerów PLC może zostać zwolniony z obowiązku rejestracji lub podlegać ograniczonym wymaganiom rejestracyjnym zgodnie z zasadami obowiązującymi w niektórych krajach spoza UE.

Metoda grupowania polimerów podobnych

Proponowana metoda, polegająca na łączeniu w grupy polimerów podobnych, opiera się na podejściu stosowanym w Australii i obejmuje elementy Dyrektywy 67/548/EWG (Załącznik VII D) dotyczące sposobu traktowania polimerów oraz kategoryzację OECD w celu uwzględnienia swoistej zmienności tej grupy substancji chemicznych.

Aby zapewnić podobny stopień czystości polimerów należących do jednej grupy, nie mogą się w niej znaleźć jednocześnie polimery PLC i „nie-PLC”. Ponadto, w obrębie jednej rodziny mogą znajdować się tylko polimery o takich samych grupach funkcyjnych.

Proponowane podejście zostało podzielone na dwie podstawowe kategorie:

1) Grupowanie polimerów złożonych z takich samych komponentów, tzn. takich samych monomerów i innych substancji należących do struktury polimeru, takich jak np. jony. Do tej grupy będą należały:

– polimery o identycznej strukturze, ale wytwarzane w różnych procesach, często z zastosowaniem różnych reagentów. Identyczność ich struktury musi być potwierdzona analitycznie (chromatografia, widma NMR, itp.);

– polimery, które są uważane za jedną substancję, zgodnie z Dyrektywą 67/548/EWG – polimery o podobnym składzie i podobnej liczbowo średniej masie cząsteczkowej (\bar{M}_n), co oznacza, że dozwolone są niewielkie rozbieżności. Dla homopolimerów \bar{M}_n mogą różnić się najwyżej trzykrotnie. Dla kopolimerów dozwolone są dwa przypadki: a) \bar{M}_n pozostaje w przybliżeniu stała (tzn. może różnić się najwyżej dwukrotnie), a dopusz-

¹⁰⁾ Na dużą skalę; nie obejmuje powolnej, naturalnej biodegradacji, która zachodzi podczas takich procesów, jak np. starzenie farby. Jednak polimery łatwo biodegradowalne podlegają pod niniejsze ograniczenie.

czalne różnice w składzie wynoszą $\pm 10\%$ w stosunku do składu „bezwzględny”; b) skład pozostaje w przybliżeniu stały (tzn. dozwolone są zmiany do 3% w stosunku do składu „bezwzględny”), a \overline{M}_n może się różnić najwyżej trzykrotnie;

– polimery wykazujące przyrostowe lub stałe zmiany w obrębie grupy – szeregi homologiczne polimerów, np. szeregi homologiczne alfa-olefin (różnice w ilości grup metylenowych) oraz szeregi homologiczne grup końcowych (te same jednostki polimerowe z przyłączonymi szeregami homologicznymi grup końcowych).

2) Grupowanie polimerów złożonych z różnych komponentów:

– jeżeli polimer występuje w postaci soli, w obrębie danej grupy dopuszczalne są różnice wynikające z obecności różnych przeciwjonów (jony te muszą być podobne, a pozostałe elementy struktury polimeru takie same), np. sole powstające w wyniku podstawienia atomu wodoru grupy kwasowej metalem alkalicznym lub kationem o jednakowej rozpuszczalności (np. NH_4^+);

– w danej grupie mogą znajdować się polimery złożone z różnych monomerów, pod warunkiem, że monomery te są izomerami (izomery pozycyjne, stereoisomery, z wyjątkiem izomerów, o których wiadomo, że wpływają na zmianę profilu toksyczności) lub wykazują niewielkie różnice strukturalne, np. akrylany i metakrylany.

Zastosowanie metody grupowania polimerów podobnych, zgodnie z powyższymi zasadami pozwoli na przeprowadzenie wspólnej oceny grupy polimerów, wymaganej do celów rejestracji, zamiast indywidualnej oceny każdego polimeru. Jeżeli takie podejście zostanie zaakceptowane przez Komisję Europejską, liczba przedłożeń dokumentacji rejestracyjnej zostanie znacznie ograniczona (jedno przedłożenie dla grupy/rodziny polimerów).

PODSUMOWANIE

Ze względu na fakt, że zgodnie z zapisami Rozporządzenia REACH polimery zostały zwolnione z obowiązku rejestracji i oceny tylko do czasu „...określenia w funkcjonalny i opłacalny sposób – na podstawie racjonalnych kryteriów technicznych i uzasadnionych kryteriów naukowych – które z nich należy zarejestrować ze względu na ryzyko dla zdrowia człowieka i dla środowiska”, Komisja Europejska zleciła analizę systemów rejestracji polimerów funkcjonujących w niektórych krajach spoza UE. W raporcie, zawierającym omówienie wyników przeprowadzonej analizy, zostały przedstawione propozycje podejścia do polimerów w krajach UE, które uwzględniają zarówno elementy systemów stosowanych poza UE, jak i przepisy obowiązujące w UE (rozporządzenia REACH i CLP):

– podejście, polegające na stosowaniu ograniczonych wymagań rejestracyjnych w stosunku do polimerów wzbudzających niewielkie obawy (PLC), oraz

– podejście, polegające na rejestracji grup polimerów podobnych, zamiast indywidualnej rejestracji każdego polimeru.

Wyniki analizy zostały zaprezentowane na ostatnim spotkaniu Kompetentnych Organów Władzy ds. REACH i CLP (Caracal) w marcu 2015 roku i zostaną wykorzystane przez Komisję Europejską w części dotyczącej polimerów i ich potencjalnej rejestracji w kolejnym sprawozdaniu ogólnym dotyczącym funkcjonowania rozporządzenia REACH [5]. Wyniki analizy przedstawionej w raporcie zostaną wykorzystane przy podejmowaniu decyzji przez Komisję, czy i jakie rodzaje polimerów powinny podlegać rejestracji zgodnie z rozporządzeniem REACH oraz na jakich zasadach, a także przy przygotowaniu odpowiednich wniosków legislacyjnych (zgodnie z art. 138 ust. 2 rozporządzenia REACH).

LITERATURA

- [1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) 1907/2006 z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH), utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów, zmieniające dyrektywę 1999/45/WE oraz uchylające rozporządzenie Rady (EWG) nr 793/93 i rozporządzenie Komisji (WE) nr 1488/94, jak również dyrektywę Rady 76/769/EWG i dyrektywy Komisji 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/WE i 2000/21/WE (Dz. U. L 396 z 30.12.2006) z późniejszymi zmianami.
- [2] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (Dz. U. L 353 z 31.12.2008) z późniejszymi zmianami.
- [3] http://echa.europa.eu/documents/10162/13632/polymers_pl.pdf (data dostępu: 22.05.2015).
- [4] „Technical assistance related to the review of REACH with regard to the registration requirements on polymers – Final report”, 17 lutego 2015 r. Raport przygotowany dla Komisji Europejskiej (DG ENV) przez BIO by Deloitte przy współpracy z PIEP.
- [5] Paun C.: „Study analyses options for REACH polymers registration”, Chemical Watch, 9 kwietnia 2015 r. (<https://chemicalwatch.com/23377/study-analyses-options-for-reach-polymers-registration>, data dostępu: 22.05.2015).



Otrzymano: 9 VI 2015.