

Forchromningsindustri

PFAS anvendes i hvilke produkter

PFAS-forbindelser kan være tilsat i dækvæsken (dughindrende), som anvendes i chrombade ved forchromning. PFAS-forbindelser kan dog også findes i produkter anvendt ved fornikling /1/.

Funktion og sammensætning i produkter

Dækvæsken tilsættes chrombade, hvor der dannes et skumlag over chromvæske for at mindske mængden af fordampning og aerosoler af hexavalent chrom (chrom-VI) fra badene. Chrom-VI er kendte for at være kræft- og allergifremkaldende, hvorfor eksponering skal minimeres.

Dækvæsken har tidligere indeholdt PFOS, som er baseret på **C8**-kemi (8 kulstofatomer i fluorkulstof-kæden). Anvendelse af PFOS til hård forchromning blev tilladt efter 2006, men under forbehold af, at anvendelse af PFOS blev udfaset, så snart det var teknisk og økonomisk muligt at anvende sikrere alternativer. Siden 2000 har der været fokus på at omstille PFAS-produktionen fra anvendelse af **C8**-kemi til **C6**-kemi, dvs. fluorkulstofkæden med 6 kulstofatomer eller endnu kortere perfluorerede kæder, f.eks. C4. Produkter med **C6**-kemi bliver ofte omtalt ofte som **PFOS-fri** og bliver markedsført som mere sundheds- og miljøvenlige end de tidligere produkter med **C8**-kemi. Produkter med **C6**-kemi kan dog indeholde mindre mængder af PFAS-forbindelser med længere perfluorerede kæder, som udgør en utilsigtet kontaminering. Der findes i dag også fluor-fri produkter (også omtalt som **PFT-fri**, hvor PFT står for perfluorerede tensider).

Produkter, som indeholder PFAS-forbindelser, har også været anvendt til at reducere overfladespænding i nikkelbade (befugtning). Disse produkter kaldes også overfladeaktive stoffer (tensider, surfaktanter).

Typiske produktnavne

Produkt-navn	PFAS	PFAS Stofnavn(CAS-nr.)	Indhold	Anvendelsesperiode	Årligt forbrug	Datablad vedlagt (udgivelsesår)
Candowet 500 (Dug hindrende)	PFOS salte Tetraethyl-ammonium-heptadecafluor-octansulfonat	PFOS 56773-42-3	2-9 %	? – udfaset siden 2011/2015	10-50 kg ¹	2015
Fumetrol 21 LF2 (Dug hindrende)	6:2 FTS (Tridecafluor-octansulfon-syre fluortelomer med 6 kulstof i fluorkulstof-kæden	6:2 FTS 27619-97-2	2,5-3 %	2015 -	?	2019
SurTec 870 AK ² (Dug hindrende)	PFOS-holdigt			Før 2011 – ca. 2015	?	2011 (tysk)
SurTec 870 S ³ (Dug hindrende)	Ingen PFOS eller PFAS (PFT) se SurTec 871/873	?	?	I brug 2016	?	Nej
SurTec 870 S K4 ⁴ (Dug hindrende)	Ingen PFOS		5-10 %	2015 -	0	2019
SurTec 961 W (Befugtningsmidler)	Indeholde PFAS (PFT) Ingen PFOS se SurTec 871	?	?	?	?	Nej

(fortsættes)

¹ Oplyst af en specifik virksomhed

² SurTec 870 AK -Oplyst af en dansk virksomhed, at de benyttede det indtil ca. 2015, hvor det blev ulovligt.

³ SurTec 870 S – Dughindrende (PFOS-free, PFT-free, fluoride-free)

⁴ Leverandør oplyser, at ingen danske kunder (2021) anvender dette erstatningsprodukt for Surtec 870 AK (frem til 2021), men at Surtec 870 S K4 er produktet, de vil anbefale. Produktet er en PFOS-fri surfaktant, baseret på paraffinolie.

Forchromningsindustri

Produkt-navn	PFAS	PFAS Stofnavn (CAS-nr.)	Indhold	Anvendelsesperiode	Årligt forbrug	Datablad vedlagt (udgivelsesår)
Surtec 871 ⁵	Forchromningsprocess	?	?	?	?	2016
	Surtec 871 I					
	Surtec 871 II					
	Surtec 870 S					
	Surtec 961 W					
	Chromsyre					
SurTec 873 ⁵	Forchromningsprocess	?	?	?	?	2011
	Surtec 873					
	Surtec 871 I					
	Surtec 873 C					
	Surtec 870 S					
	Surtec 961 W					
Surtec netzmittel, 850MA	Befugtningsmidler for nikkelbade- kan muligvis indeholde PFAS	?	?	?	?	Nej

Analysemuligheder

Nye analysemuligheder udvikles løbende, men i juni 2021 er der ofte anvendt en standard PFAS analysepakke for jord og vand for de 12 PFAS-forbindelser, som er omfattet af Miljøstyrelsens sumkriterier (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS, PFOSA og 6:2 FTS). Ud over sumkriteriet for de 12 PFAS-forbindelser i jord, drikkevand og grundvand er der i juni 2021 desuden et mindre sumkriterium for PFOS, PFOA, PFNA og PFHxS i drikkevand. Disse kvalitetskriterier kan forventes justeret løbende.

Der kan også analyseres for flere PFAS-forbindelser med analysepakker med 15, 21 eller op til 33 PFAS-forbindelser hos de kommercielle laboratorier.

Kun få af de specifikke PFAS-forbindelser, som anvendes i produkter (se afsnit om erfaring), er blandt PFAS-forbindelser i standardpakker. Som alternativ kan der vælges en TOP analyse (total oxidizable precursors), hvor der analyseres for en standard- eller udvidet analysepakke for PFAS-forbindelser før og efter oxidation. Metoden betyder, at visse PFAS-forbindelser (precursorer) omdannes til andre PFAS-forbindelser, som eventuelt kan detekteres med disse standard- eller udvidede analysepakker.

En anden mulighed er en analyse for adsorberbare organiske fluorforbindelser, som giver et mål for summen af organiske fluorforbindelser, men ingen oplysninger om, hvilke PFAS-forbindelser der er tale om. Disse teknikker er blandt andet beskrevet i /11/.

Opbevaring af produkterne

Flydende form i dunke af varierende størrelse, afhængig af produktet.

Anvendelse af produkterne

Tilsættes chrombade, hvor der dannes et skumlag over chromvæske for at mindske mængden af fordampning og aerosoler fra badene.

Mulighed for spild

Spildevand fra processen, herunder i forbindelse med chrombadene, skyllebadene og afdrypning. Udslip fra oplag. Utætte kloakker. Spild ved omhældning i lager. Oplag af affaldsprodukter og evt. flokkuleret materiale i bunden af badene.

Håndtering af affald/restprodukter

Afskaffes til godkendt behandling.

Hvor kan der findes oplysninger?

Miljøgodkendelse
Produktblade / sikkerhedsblade

⁵ Forchromningsprocesser med produkter SurTec 871, 873 og 875, som anvender en række underprodukter, herunder fluorholdige katalysatorer eller fluorsyrer (SurTec 871 I og II og 873 C), chromsyre eller chromsalte samt Surtec 870 S som dughindrende middel (PFOS-free, PFT-free) og SurTec 961W som befugtningsagent (PFOS-free, PFAS/PFT-containing).

Forchromningsindustri

Erfaring

Som det fremgår af /2, 3/, har anvendelse af PFOS som dughindrende middel eller befugtningsmiddel til at reducere overfladespænding (mist suppression or wetting agent) været erstattet af enten andre PFAS-forbindelser som fluortelomersulfonsyrer (f.eks. 6:2 FTS) eller kulbrinteblandinger samt ved anvendelse af fysisk barriere. Udfordringen med anvendelse af kulbrinter og 6:2 FTS er, at de stærke oxidiserende og sure forhold i chrombade medfører nedbrydning, hvorfor de alternative dughindrende midler skal tilsættes hyppigt.

Herudover er der sket ændringer i teknologi, således at anvendelse af chrom III anvendes i stedet af chrom VI i dekorativ forchromning /5, 10/. Ud over andre perfluoralkylsulfonsyrer kan der være anvendt fluortelomersulfonsyrer som 6:2 FTS og perfluoroalkyl sulfonamider som PFOSA /10/.

Krav til deklaration i sikkerhedsdatablade

Deklarationskrav iht. sikkerhedsdatablade: PFOS og PFOA er POP stoffer (persistent organic pollutants) og er forbudt med undtagelse af nogle få specifikke anvendelser /6,7 Ifølge arbejdstilsynet er der et deklaraionskrav, såfremt indholdet er $\geq 0,1\%$ ved lovlige anvendelser af PFOS og PFOA /6, 7/.

Fremstilling, markedsføring og anvendelse af PFOS er forbudt siden 2008 /9/. Der har dog været undtagelser til forbuddet, herunder anvendelse af PFOS i dughindrende midler ved hård forchromning. PFOS accepteres, såfremt det er til stede som en utilsigtet sporforurening i stoffer, blandinger eller artikler med et indhold på mindre end 0,001 vægtprocent (10 mg/kg) /6/. Dette betyder, at produkter ikke må indeholde PFOS som et aktivt funktionelt additiv (dvs. tilsættes), og derfor er der i princippet ingen minimumsdeklarationskrav. Ifølge Miljøstyrelsen er PFOS totalt udfaset i Danmark. For PFOA og PFOA-beslægtede stoffer er det defineret, at en utilsigtet sporforurening (f.eks. kontaminering i andre PFAS-holdige blandinger) under henholdsvis 0,0000025% og 0,0001% er tilladt /6, 7/. Generelt er der et deklaraionskrav iht. REACH Forordning, såfremt koncentration af et stof overstiger 0,1% /8/.

Øvrige oplysninger

PFOS-holdige produkter er blevet benyttet i forchromningsindustrien som dæklag til chrombadene for at mindske mængden af fordampning og aerosoler af hexavalent chrom (chrom-VI) fra badene. Chrom-VI er kendte for at være kræft- og allergifremkaldende, og derfor skal eksponering minimeres. NIRAS har dog ved en tidligere forureningsundersøgelse fundet PFAS på en forniklingsvirksomhed, hvor PFAS-forbindelser ligeledes har været anvendt til at reducere overfladespænding i nikkelbade. Anvendelse af PFOS i kontrollerede elektropletteringssystemer har været reguleret af EU siden 2006 /9/, hvor anvendelse af PFOS udfases i takt med, at det er teknisk og økonomisk muligt at anvende sikrere alternativer. Anvendelse af PFOS blev dermed kun tilladt, såfremt der blev gjort rede for, hvad der er gjort for at finde sikrere alternativer jf. EU forordning 2019/1021 af 20. juni 2019 /6/. Dette betyder, at anvendelse af PFOS-holdige produkter i elektrolytiske overfladebehandlings-systemer er udfaset i Danmark og ifølge oplysninger fra leverandører sandsynligvis ikke forekommer efter ca. 2015. Der anvendes dog fortsat PFAS-holdige produkter (**C6**-kemi) til formålet.

Det er generelt vanskeligt at fremskaffe sikkerhedsdatablade med tilstrækkelig kemisk information på anvendte produkter. De anvendte produkter er en del af virksomhedernes konkurrencefordele og ønskes ikke offentliggjort. Producenter af produkterne oplyser, at sikkerhedsdatablade for produkter, der ikke længere sælges, slettes og derfor ikke kan fremskaffes.

Desuden er der en udfordring i, at flere virksomheder måske ikke ved, at de benytter PFAS-holdige produkter, da mange oplyses som PFOS-fri, hvilket ikke nødvendigvis betyder fri for per- og polyfluorerede organiske forbindelser. Skal der udføres en forureningsundersøgelse på en sådan virksomhed, bør der derfor indhentes så meget information på tidligere og nuværende anvendte produkter som muligt.

I /5/ nævnes, at den primære erstatning for PFOS i dækvæsken for chrombadene er 1*H*,1*H*,2*H*,2*H* perfluorooctansulfonsyre, også kaldt 6:2 FTS og tridecafluorooctansulfonsyre (CAS nr. 27651-97-2. se liste over produktnavn), som er en **C6**-PFAS-forbindelse - en fluortelomer med 6 kulstof i fluorkulstofkæden.

Litteratur

1. Nicolajsen, E.S. og Tsitonaki, K. 2016. Miljøprojekt nr. 1905. Kortlægning af brancher der anvender PFAS. Miljøstyrelsen. November 2016.
2. Poulsen, Bruun. P., Gram, L.K., Jensen, Astrup J., Rasmussen, Alsted A., Ravn, C., Møller, P., Jørgensen, Ree, C. og Løkkegaard, K. 2011, Miljøprojekt nr. 1371. Substitution of PFOS for use in nondecorative hard chrome plating.

3. Poulsen, Bruun, P., Jensen, Astrup J. og Wallström. 2005, Miljøprojekt nr. 1013. More environmentally friendly alternatives to PFOS-compounds and PFOA.
4. Tsitonaki, K., Jepsen, T.S, Larsen T.H. 2014. Miljøprojekt nr. 1600. Screeningsundersøgelse af udvalgte PFAS-forbindelser som jord og grundvandsforurening i forbindelse med punktkilder. Miljøstyrelsen. 2014.
5. Nordan. Per- og polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Uses, occurrence and toxicology. TemaNORD 2013:542. <http://dx.doi.org/10.6027/TN2013-542>
6. Europa-Parlamentets og Rådets Forordning (EU) 2019/1021 af 20. juni 2019 om persistente organiske miljøgifte.
7. Kommissionens delegerede forordning (EU) 2020/784 af 8. april 2020 om ændring af bilag I til Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EU) 2019/1021 for så vidt angår opførelse af perfluorooctansyre (PFOA), salte heraf og PFOA-beslægtede forbindelser.
8. Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) 1272/2008 af 16. december juni 2019 om klassificering, mærkning og emballage af stoffer og blandinger og ophævelse af direktiv 67/548/EØF og 1999/45/EF og om ændring af forordning (EF) nr. 1907/2006.
9. EU direktiv 2006/122 af 12. december 2006.
10. Glüge, J., Schering, M., Cousins, I.T., DeWitt, J.C., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C.A., Trier, Z. og Wang Z. 2020. An overview of the uses of per- og polyfluoroalkyl substances (PFAS). Se supplementary information. Environmental Science Processes & Impacts. <https://doi.org/10.1039/D0EM00291G>
11. Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer. 2018. Håndbogen om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser. Teknik og Administration nr. 2 2018.