

Pap- og papirindustri

PFAS anvendes i hvilke produkter

Produkter til overfladebehandling af pap og papiremballage og fødevarerkontaktpapir.

Funktion og sammensætning i produkter

PFAS-forbindelser anvendes til at sikre, at produktet er smuds- og fedtafvisende eller vandafvisende /1, 2/, herunder til emballagen til fødevarer. Derudover i trykfarver til påtrykning af emballage.

De PFAS-forbindelser, som er anvendt i pap- og papirindustrien, er anderledes end de PFAS-forbindelser anvendt i mange andre industrier. Der er ofte tale om fluortelomer alkohol fosfatestere eller -diestere, som kaldes PAP'er eller DiPAP'er og diverse fluorpolymere /3, 8, 11/ Tidligere (dvs. før det blev forbudt) kan der være tale om PFOS-baseret fosfatestere. De fleste produkter nævnt nedenunder består af blandinger af forskellige typer perfluor- og polyfluoralkylforbindelser, ofte som en serie af homologe forbindelser med stigende længder af kulstofkæden f.eks. x i interval på 4, 6, 8 til 16 eller 12, 14, 16 og op til 34 kulstofatomer. DiPAP'er har to alkylkæder og stofferne beskrives som f.eks. x:2/y:2. Endvidere skal det bemærkes, at CAS-nr. angivet af leverandøren i datablade for fluorpolymer ofte er for de monomere, som indgår i selv polymer. Oplysningerne hos leverandører er ikke altid pålidelige ift. strukturer og navngivninger, idet PFAS-kemien er kompleks. I sikkerhedsdatablade er det ofte de andre indholdsstoffer som isopropanol eller ethylenglycol, som er bestemmende for sikkerhedsvurderingen.

Typiske produktnavne

Der er ikke modtaget oplysninger eller datablade fra de kontaktede virksomheder, og i det følgende er der anvendt oplysninger fra /1 og 2/. Desuden er der hentet oplysninger fra leverandøren/producenten.

Produktnavn	PFAS	Stofnavn (CAS-nr.)	Indhold	Anvendelsesperiode	Datablad vedlagt (udgivelsesår)
Zonyl BA-L ²	Fluortelomer alkohol (x:2) 2-(Perfluoroalkyl)ethanol X = 4 - 16		?	?	
Zonyl NF ²	DiPAP Fluortelomer fosfatestere x:2/y:2 (x+y = 12 - 34)		?	?	
Zonyl UR ²	DiPAP Fluortelomer fosfatestere x:2/y:2 (x+y = 12 - 34)	99637-22-6	?	?	
Zonyl FSE ²	DiPAP Fluortelomer fosfatestere Ammonium bis[2-(perfluoroalkyl)ethyl]phosphat (x+y)=12 - 24	83653-37-6	?	?	2019**
Zonyl FSN/- Zonyl FSO ²	Fluorpolymer Fluoroalkoxylate	65545-80-4	?	?	2005**
Zonyl TM ²	Fluortelomer alkohol acrylat 2-(Perfluoroalkyl)ethyl methacrylate	65530-66-7	?	?	2020**
Zonyl FSA ²	3-[2-(perfluoroalkyl)-ethylthio]propionat (som lithiumsalt) x = 4, 6, 8, 10, 12 Kan være PFOA precursor	65530-69-0?	25 vægt. %	?	2019**
FC 807 ²	DiPAP - di(N-ethyl-2-perfluorooctan sulfonamido ethyl) phosphate Kan være PFOS-precursor /9/	67969- 69-1 2965-52-8	?	?	

(fortsættes)

Pap- og papirindustri

Produkt navn	PFAS	Stofnavn (CAS-nr.)	Indhold	Anvendelses periode	Datablad vedlagt (udgivelsesår)
FF-807 ²	DiPAP Perfluoro alkyl organic phosphate (X+Y = 12 - 18) Kan være PFOS-precursor		?	?	
Fomblin HC/P2 1000 ²	Fluorpolymer Polyperfluoroethoxymethoxy Difluoroethyl PEG Phosphate	200013-65-6	?	?	2015**
Lodyne 2000 ²	di(N-ethyl perfluoroalkyl)N-propansyre X+y = 16 - 24		?	?	
APFO	APFO* (derivativ af PFOA) Ammoniumperfluorooctanoat	3825-26-1	?	?	2021**

De fleste produkter af ovennævnte produkter består af blandinger af forskellige typer perfluor- og polyfluoralkylforbindelser, ofte som en serie af homologe forbindelser med stigende længder af kulstofkæden f.eks. x i interval på 4, 6, 8 til 16 eller 12, 14, 16 og op til 34 kulstofatomer. DiPAP'er har to alkylkæder og stofferne beskrives som f.eks. x:2/y:2.

*Stofnavn. Produkt navn ukendt.

**Sikkerhedsdatablad eller produktoplysninger fra nettet

Anvendelsesperioden i Danmark er ukendt.

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.

De specifikke PFAS-forbindelser, som anvendes i produkter, jf. listen over typiske produkt navne, er dog typisk ikke blandt de 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 standard- eller udvidede analysepakkerne. 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/.

Evt. oplysning om tidligere produkter

Der er især fluortelomer alkohol fosfatestere, f.eks. PAP'er og DiPAP'er (polyfluoralkylfosforsyre diestere), som er blevet anvendt ved overfladebehandling af pap, papir m.v. /11/.

Der har dog tidligere (før det blev forbudt) været anvendt PFOS- og PFOSA derivativer som N-Et-FOSE og di(N-ethyl-2-perfluorooctan sulfonamido ethyl)phosphat (en DiPAP) til imprægnering af emballage (.).

Nogle DiPAP produkter har C8-kulstofkæder (C8-kemi), og kan derfor teoretisk nedbrydes til PFOS - derivativer, f.eks. produktet, FC 807 /2/.

Opbevaring af produkterne

Ingen oplysninger, men disse typer produkter vil ofte være i voksform eller opløst til påsprøjtning.

Pap- og papirindustri	
Anvendelse af produkterne	Produkterne kan tilsættes papirmassen før tørring eller påføres efterfølgende som en overfladebehandling (påsprøjtning), evt. i pigmentbelægninger.
Mulighed for spild	Spildevand fra processen. Udslip fra oplag. Spild ved omhældning i lager.
Håndtering af affald/restprodukter	Ukendt.
Hvor kan der findes oplysninger?	Teoretiske oplysningerne om anvendelse af PFAS i branchen findes i /1, 2, 3 og 8/. Specifikke oplysninger om aktiviteter på en lokalitet kan muligvis findes i Miljøgodkendelse, sikkerhedsdatablade fra virksomheden, interview med relevante personer, m.v. I /18/ er der opsummeret de meste indberettede PFAS-stoffer for branchen klassificeret som papir og grafisk industri.
Erfaring	<p>Der foreligger ingen erfaringer i Danmark vedrørende undersøgelser af jord- eller grundvandsforurening, hvor forurening skyldes produktion af papir eller pap, som er behandlet med PFAS-forbindelser. Derimod kan udvaskning fra brugt emballage i gl. lossepladser udgøre en kilde til PFAS-forurening i miljøet.</p> <p>I Tyskland blev der i 2013 konstateret en meget omfattende forurening af drikkevand, grundvand og jord ved Rastatt, som er vurderet at være forårsaget af udvaskning af kompost blandt med affald (papirmassen) fra papirmøllen /14/. Komposten blev deponeret på landbrugsjord i perioden mellem 2005 og 2008. Mange af de PFAS-forbindelser i jorden er PAP'er og DiPAP'er /16/, og der er sket en nedbrydning af disse precursorer til en række PFAS-forbindelser (PFOA, PFHpA, PFhxA PFPeA og PFBA som udvaskes til grundvand og konstateres i standardanalysepakkerne /17/.</p> <p>Fødevarestyrelsen har i perioden i 2015 og 2018 undersøgt en række emballageprodukter af pap og papir på det danske marked, hvor der blev fundet fluorerede forbindelser i knap 50 procent af prøverne. Det er burgerpapir, muffinforme og poser til mikroovnspopcorn, som typisk har de højeste indhold.</p> <p>Siden den 1. juli 2020 er det forbudt at markedsføre fødevarekontaktmaterialer (FKM) af papir og pap, hvori der har været anvendt per- og polyfluorerede alkylede stoffer (PFAS), og der er udgivet et fakta ark /10/.</p> <p>Fødevarestyrelsen har indført en indikatorværdi, der kan hjælpe erhvervet med at vurdere, om der er anvendt PFAS i papir og pap. Indikatorværdien er 20 mikrogram organisk fluor per gram papir. Dette svarer til 10 mikrogram organisk fluor per kvadratdecimeter papir, når papiret har en vægt på 0,5 gram per kvadratdecimeter. Indhold under indikatorværdien betragtes som utilsigtet baggrundsforurening, og virksomheder kan dermed bruge værdien til at sikre, at der ikke er anvendt PFAS i papiret.</p> <p>Flere oplysninger og links til baggrundsrapporter findes på Fødevarestyrelsen.</p> <p>I forbindelse med nærværende projekt er der taget kontakt til 8 virksomheder, som potentielt har produceret fødevareemballage i pap/papir og 8 potentielle producenter/leverandører af PFAS-holdige additiver til branchen.</p> <p>Det har været vanskeligt at få information fra virksomheder/producenter. De kontaktede har ikke oplyst, hvorfor de ikke ønsker at udlevere information om potentielle PFAS stoffer i produktionen.</p>

Pap- og papirindustri

Desuden kan det være en udfordring, 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- eller polyfluorerede organiske forbindelser (PFAS). Skal der udføres en forureningsundersøgelse på en sådan virksomhed, bør der derfor indhentes så meget information på tidligere og nuværende anvendte produkter som muligt.

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 /4, 5/. Ifølge arbejdstilsynet er der et deklarationskrav, såfremt indholdet er $\geq 0,1\%$ ved lovlige anvendelser af PFOS og PFOA /4, 5/. Fremstilling, markedsføring og anvendelse af PFOS er forbudt siden 2008 /7/. For PFOS, PFOA og PFOA-beslægtede stoffer er det defineret, at en utilsigtet sporforurening (f.eks. kontaminering i andre PFAS-holdige blandinger) under henholdsvis 0,001%, 0,0000025 % og 0,0001% er tilladt /4, 5, og 12/. Generelt er der et deklarationskrav iht. REACH Forordning, såfremt koncentration af et stof overstiger 0,1% /6/.

Øvrige oplysninger

PFAS forbindelser har været benyttet i pap- og papiremballage (herefter benævnt P & P) industrien siden 1960'erne og anvendes bredt. Der er hovedsagelig benyttet polyfluoralkylfosforsyre estere og diestere (PAP'er og DiPAP'er, se /1, 2, 3 og 11/. Stofferne tilsættes til papirmassen, inden den formes eller påføres efterfølgende ved sprøjtning eller folie /1, 2 og 3/.

Indholdet af PFAS forbindelser i P&P er reguleret af EU forordning nr. 1935/2004 om materialer og genstande bestemt til kontakt med fødevarer /13/. P&P skal produceres på en sådan måde, at der under normale og forudseelige omstændigheder ikke overføres stoffer i en skadelig koncentration til det mad, der emballeres. Med skadelige koncentrationer menes mængder, der kan frembyde en fare for menneskers sundhed eller forårsage en uacceptabel ændring af fødevarernes sammensætning eller en forringelse af deres organoleptiske (eks. smag, konsistens mv.) egenskaber for maden /13/.

Litteratur

1. Nordic Council of Ministers. 2017. Trier, X., Taxvig, C., Anna Kjerstine Rosenmai, A.K. and G. Pedersen, G.A. PFAS in paper and board for food contact. Options for risk management of poly- and perfluorinated substances. TemaNord 2017:573. <http://norden.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1201324&dsid=5580>
2. Trier, X, Granby, K. og Christensen, J.H. 2011. Polyfluorinated surfactants in paper and board coatings for packaging. Environ Sci Pollut Res. 18:1108-1120. DOI 10.1007/s11356-010-0439-3. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21327544/>
3. Norden. 2013. Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. TemaNORD 2013:542. Nordic Council of Ministers 2013. <http://norden.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A701876&dsid=-5379>
4. Europa-Parlamentets og Rådets Forordning (EU) 2019/1021 af 20. juni 2019 om persistente organiske miljøgifte.
5. 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.
6. 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.
7. EU direktiv 2006/122 af 12. december 2006.
8. 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). Environmental Science Processes & Impacts. DOI: 10.1039/d0em00291g
9. Zhang, S., Peng, H., Mu, D., Zhao, H. og Hu, J. 2018. Simultaneous determination of (N-ethyl perfluorooctanesulfonamido ethanol)-based phosphate diester and triester and their biotransformation to perfluorooctanesulfonate in freshwater sediments. Environmental Pollution. 234 (2018) 821 - 829.
10. Miljø- og Fødevareministeriet. 2020. Forbud mod fluorerede stoffer I fødevarekontaktmaterialer (FKM) af papir og pap. Fakta ark juni 2020.
11. Regionernes Videncenter for Miljø og Ressourcer. 2013. Håndbogen om undersøgelse og afværge af forurening med PFAS-forbindelser. Teknik og administration nr. 2, 2018.
12. Kommissionens forordning (EU) 2017/1000 af 13. juni 2017 om ændring af bilag XVII til Europa-Parlamentets og Rådets forordning (EF) nr. 1907/2006 om registrering,

Pap- og papirindustri

- vurdering og godkendelse af samt begrænsninger for kemikalier (REACH) for så vidt angår perfluorooctansyre (PFOA), salte heraf og PFOA-beslægtede stoffer.
13. Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. Consolidated text. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02004R1935-20210327>
 14. Nordic Council of Ministers. 2019. The cost of inaction. A socioeconomic analysis of environmental and health impacts linked to exposure to PFAS. TemaNORD 2019:516. <http://norden.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1295959&dswid=9517>.
 15. Brendel, S., Fetter, E., Staude, C., Vierke, L., Biegel-Engler, A. 2018. Short-chain perfluoroalkyl acids: environmental concerns and a regulatory strategy under REACH. Environmental Sciences Europe. (2018) 30:9. <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0134-4>.
 16. Kotthoff, M., Fliedner, A., Rüdell, H., Göckner, B., Bücking, M., Biegel-Engler, A og Koscherreck, J. 2020 Per- and polyfluoroalkyl substances in the German environment – Levels and patterns in different matrices. SDscience of the total environmental 740 (2020) 140116. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140116>.
 17. Landkreis. Rastatt. PFC-Belastung von Böden und Grundwasser im Raum Rastatt/Baden-Baden. https://www.landkreis-rastatt.de/site/kreis-rastatt/get/documents_E-1958743887/kreis-rastatt/Objekte/03_Aktuelles/PFC/Historie%20und%20Zusammenfassung_Stand%20September%202016.pdf
 18. Nicolajsen, E.S. og Tsitonaki, K. 2016. Kortlægning af brancher der anvender PFAS. Miljøprojekt nr. 1905. 2016.