



Miljøministeriet
Miljøstyrelsen

Fare- og eksponerings- vurdering af produkter til gør-det- selv imprægnering **Revideret udgave**

Kortlægning af kemiske
stoffer i forbruger pro-
dukter Nr. 193

August 2023

Udgiver: Miljøstyrelsen

Redaktion:

Sara Højriis (COWI A/S)

Frans Christensen (COWI A/S)

Carsten Lassen (COWI A/S)

Vladimir Nikiforov (NILU)

Jorid Birkelund Sørli (NFA)

Alexander Christian Østerskov Jensen (NFA)

ISBN: 978-87-7038-536-7

Rettelse fra "Kortlægning af kemiske stoffer i forbruger produkter Nr. 189" til "Kortlægning af kemiske stoffer i forbruger produkter Nr. 193". Denne rettelse findes på forsiden.

Miljøstyrelsen offentliggør rapporter og indlæg vedrørende forsknings- og udviklingsprojekter inden for miljøsektoren, som er finansieret af Miljøstyrelsen. Det skal bemærkes, at en sådan offentliggørelse ikke nødvendigvis betyder, at det pågældende indlæg giver udtryk for Miljøstyrelsens synspunkter. Offentliggørelsen betyder imidlertid, at Miljøstyrelsen finder, at indholdet udgør et væsentligt indlæg i debatten omkring den danske miljøpolitik.

Må citeres med kildeangivelse.

Indhold

Forord	6
Sammenfatning og konklusion	7
Summary and conclusion	11
1. Indledning	15
1.1 Baggrund	15
1.2 Formål	15
2. Lovgivning	16
2.1 CLP-forordningen	16
2.2 REACH-forordningen	16
2.3 Stockholmkonventionen og forordningen om POP-stoffer	17
3. Kemien i imprægneringsmidler og deres funktion	18
4. Tidligere undersøgelser af imprægneringsprodukter på det danske marked	19
5. Kortlægning af markedet for produkter til gør-det-selv-imprægnering	22
5.1 Indledning	22
5.1.1 Afgrænsning	22
5.2 Kortlægning	22
5.2.1 Internetsøgning	22
5.2.2 Butiksbesøg	27
5.2.3 Kontakt til forhandlere/ tonnage screening	29
5.3 Mærkningsordninger for imprægneringsprodukter	30
6. Imprægnering og toksiske effekter	32
6.1 Forgiftningstilfælde i Danmark	32
6.2 Forgiftningstilfælde i andre europæiske lande	34
6.3 Eksisterende viden om årsagen til de toksiske effekter	36
6.3.1 Toksiske effekter og størrelsesfordeling af aerosoler	37
6.3.2 Mekanismen bag toksiske effekter	38
6.3.3 Andre påvirkninger	39
6.3.4 Opsummering	39
7. Udvælgelseskriterier og produkter udvalgt til analyse	41
7.1 Udvælgelseskriterier	41
7.1.1 Påføringsmetode	41
7.1.2 Tonnage	41
7.1.3 Anvendt mængde og anvendelseskategorier	41
7.1.4 Forgiftningstilfælde	41
7.2 Produkter udvalgt til videre analyse	42

8.	<i>In vitro</i> test af hæmning af lunge surfaktant funktion	44
8.1	Introduktion	44
8.2	Materialer og metoder	44
8.2.1	Aerosolisering af produktet og eksponering	44
8.2.2	Målinger af lungesurfaktant	44
8.2.3	Dataanalyse og intern kontrol	45
8.2.4	Aerosolmålinger i surfaktometer-kammeret	45
8.2.5	Sammenligning af toksicitet	45
8.3	Resultater	45
8.4	Diskussion	48
9.	Kemiske indholdsanalyser	50
9.1	Introduktion	50
9.2	Indledende screening	50
9.2.1	Prøveudtagning	50
9.2.2	NMR-spektroskopi	50
9.2.3	GC-MS-analyser	51
9.2.4	LC-MS analyse	51
9.2.5	TOF - total organisk fluor	51
9.2.6	Resultater af den indledende screening	51
9.2.7	Diskussion og konklusioner	53
9.3	Prøvespecifik analyse	53
9.3.1	Total Oxiderbare Precursore (TOP)	54
9.3.2	Neutral PFAS efter hydrolyse	54
9.3.3	NMR/MS undersøgelse af fluorosilaner	55
9.3.4	NMR / MS-undersøgelse af siloxaner	55
10.	Vurdering af potentiel eksponering	56
10.1	Introduktion	56
10.2	Materialer og metoder	56
10.3	Modellering	58
10.4	Resultater	58
10.5	Diskussion	60
11.	Diskussion	61
	Referencer	67
	Bilag 1. Identificerede imprægneringsprodukter	70
	Bilag 2. Produktinformation for produkter udvalgt til analyser	80
	Produkt nr. 9	80
	Produkt nr. 26	81
	Produkt nr. 27	81
	Produkt nr. 35	82
	Produkt nr. 40	82
	Produkt nr. 45	83
	Produkt nr. 54	83
	Produkt nr. 70	84
	Produkt nr. 82	84
	Produkt nr. 88	85
	Produkt nr. 89	86
	Produkt nr. 91	86
	Produkt nr. 100	86

Produkt nr. 102	86
Produkt nr. 108	87
Bilag 3. Oversigt over imprægneringskemi og funktion	88
Bilag 4. CLP-forordningen og synergistiske effekter	96

Forord

Nærværende rapport indeholder resultaterne af projektet "Fare- og eksponerings-vurdering af produkter til gør-det-selv imprægnering". Projektet er en del af den politiske aftale om en Fælles Kemindsats 2018-2021, som bl.a. fokuserer på, at forbrugere skal føle sig trygge, når de køber fødevarer og produkter. Projektet har haft til formål at opbygge viden om imprægneringsmidler på markedet, samt at få en indikation af om nogle spray imprægneringsmidler udgør en akut fare for forbrugere. Hertil har det været ønsket at indsamle viden om imprægneringsmidler, der påføres med andre metoder end aerosol-spray¹. Projektet har endvidere understøttet arbejdet med at indsamle viden omkring en alternativ testmetode, hvor der ikke bruges forsøgsdyr, til at farevurdere forbrugerprodukter.

Projektet er gennemført af COWI med Det Nationale Forsknings Center for Arbejdsmiljø (NFA) som underleverandør af *in vitro* tests og eksponeringsvurdering og Norsk Institutt for Luftforskning (NILU) som underleverandør af de kemiske analyser. NMR-analyser blev udført på Tromsø Universitet af Dr. Truls Ingebrigtsen. Målinger af det totale indhold af fluor blev udført på Örebro Universitet af professor Leo Yeung.

Projektet blev gennemført i perioden maj 2020 til oktober 2021.

¹ Aerosol-spray omtales ofte på dansk som "spraydåse"

Sammenfatning og konklusion

Fare- og eksponerings-vurdering af produkter til gør-det-selv imprægnering

Der markedsføres til danske forbrugere en lang række gør-det-selv imprægneringsprodukter, som typisk anvendes til gen-imprægnering af forbrugerprodukter, umiddelbart efter produkterne er købt eller når den vand- og/eller smudsafvisende effekt begynder at aftage. Det drejer sig f.eks. om produkter til gen-imprægnering af fodtøj og outdoor tøj.

Formål

Formålet med dette projekt er dels at opbygge viden om gør-det-selv imprægneringsprodukter på markedet tilgængelig for danske forbrugere, dels at få en indikation af, om nogle spray imprægneringsmidler udgør en akut fare for forbrugeren. Viden om markedsførte alternativer til imprægneringsprodukter baseret på aerosol-spray, f.eks. produkter baseret på pumpe-spray, er blevet indsamlet for at få et indtryk af, hvilke alternativer til aerosol-sprayprodukter, der er tilgængelige.

Projektets første fase bestod af en kortlægning af typiske gør-det-selv imprægneringsprodukter tilgængelige for danske forbrugere. Denne fase blev efterfulgt af en udvælgelse af produkter til laboratorieundersøgelser. Laboratorieundersøgelserne, som udgjorde projektets fase to til fire, omfattede en undersøgelse af akut respiratorisk toksicitet *in vitro*², kemiske indholdsanalyser samt en undersøgelse af potentialet for eksponering af forbrugerne, hvor der blev anvendt kammertest og modellering. Undersøgelsen har ikke haft til formål at nå frem til en endelig risikovurdering af eksponeringen af forbrugerne, men resultaterne af laboratorietests og indholdsanalyser kan anvendes som input til sådanne vurderinger i fremtidige undersøgelser.

Kortlægning

I alt blev 110 gør-det-selv imprægneringsprodukter i ti forskellige anvendelseskategorier identificeret. For langt de fleste af disse imprægneringsprodukter var aktivstoffet ikke oplyst i de indsamlede produktinformationer (sikkerhedsdatablade, emballage og hjemmesider for leverandør). Stofgruppen for aktivstoffet blev identificeret for ca. 1/5 af produkterne og de identificerede aktivstoffer var primært "siloxan" og/eller "silikone".

For at vurdere tonnage af imprægneringsprodukter, blev ti forhandlere og distributører i Danmark kontaktet. De fleste kontaktede forhandlere besvarede desværre ikke henvendelserne eller vendte ikke tilbage med brugbare informationer. Det lykkedes derfor i dette projekt kun at indsamle informationer om to anvendelsesområder, "Friluftsudstyr" og "Møbler", og der kunne derfor ikke etableres en bredere forståelse af, hvor stor en del af markedet de forskellige anvendelseskategorier udgør.

Data for det europæiske marked indikerer, at produkter til imprægnering af tekstiler og fodtøj, udgør en væsentlig andel af markedet for imprægneringsprodukter til forbrugere. Ved anvendelse af disse data kunne det i nærværende rapport estimeres, at hver husstand i Danmark i gennemsnit køber et imprægneringsprodukt i en af disse to anvendelseskategorier hvert 3. til 4. år (svarende til ca. 400.000 enheder pr. år).

² *In vitro* (latinsk: i glas) tests er laboratorie tests, som ikke involverer levende organismer i deres normale biologiske kontekst.

Af de 110 identificerede gør-det-selv imprægneringsprodukter blev 15 produkter udvalgt til indledende kemiske indholdsanalyser og fare og -eksponeringsanalyser. Produkterne blev udvalgt i samråd med Miljøstyrelsen ved brug af udvælgelseskriterier fastsat i undersøgelsen. Da et enkelt produkt ikke blev modtaget efter bestilling, indgik der kun 14 produkter i analyserne. Af disse 14 produkter blev 6 produkter udvalgt til prøve-specifik analyse, på baggrund af resultaterne fra den indledende kemiske indholdsanalyse og fare- og eksponeringsanalyserne.

Imprægnering og toksiske effekter

Giftigheden af et imprægneringsprodukt afhænger af den kemiske sammensætning af produktet. Typisk vil et imprægneringsprodukt bestå af aktivstoffer, opløsningsmidler samt drivmidler. Hertil vil partikelstørrelsesfordelingen og partikelkoncentrationen af dannede aerosoler kunne påvirke toksiciteten. Aktivstoffer, aerosol-frigivelse, aerosolstørrelser og opløsningsmidler er i tidligere studier påvist alle at have en effekt på toksiciteten af et imprægneringsprodukt. Der er en bred videnskabelig konsensus om, at anvendelsen af drivmidler såsom propan og butan-isomere i sig selv ikke udgør en risiko for forbrugeren. Det kan dog ikke udelukkes, at synergistiske effekter mellem drivmidler og aktivstoffet kan forekomme. På nuværende tidspunkt er det ikke muligt at vurdere, hvorvidt et imprægneringsprodukt er sundhedsfarligt, uden en undersøgelse af det enkelte produkt.

Imprægneringsprodukter med per- og polyfluoralkylerede stoffer (PFAS) er de mest undersøgte produkter, hvad angår årsag til toksiske effekter. Flere studier har påvist, at den toksiske virkning af imprægneringsprodukter kan være forårsaget af, at produktet påvirker lungesurfaktanten, som er en tynd væskefilm, der dækker bronkiolerne og alveolerne i lungerne. Selvom den videnskabelige evidens er tungest for imprægneringsprodukter med fluorerede forbindelser, har undersøgelser vist, at imprægneringsprodukter uden fluorerede komponenter, men med alkylsilan/siloxan også kan påvirke lungesurfaktanten og have en sundhedsskadelig effekt i mennesker og mus.

På nuværende tidspunkt er det svært at skelne imellem imprægneringsprodukter, som potentielt kan forårsage toksiske effekter for forbrugeren og imprægneringsprodukter, som ikke kan forårsage skade. Resultaterne tyder dog på, at der generelt er en større risiko for, at produktet kan forårsage skader, når der anvendes aerosol-spray med organiske opløsningsmidler, da aerosol-spray i højere grad danner små dråber/partikler, der ved indånding kan nå de dybere regioner af lungerne, hvor den kemiske blanding kan påvirke lungesurfaktanten.

Kemiske indholdsanalyser

NMR-spektroskopi og gas- og væskekromatografi i kombination med massespektrometri (GC/MS og LC/MS) blev anvendt til kemiske indholdsanalyser af 14 imprægneringssprays. Hovedkomponenterne i størstedelen af produkterne var mættede kulbrinter, men nogle af produkterne indeholdt en mindre eller større del af opløsningsmidler indeholdende ilt, såsom alkoholer, ethere, estere eller ketoner.

Ti produkter indeholdt blandinger af methylsiloxan-derivater. Deres koncentration blev anslået at ligge i intervallet 1,3 - 5,1 vægtprocent. Sådanne siloxaner er almindelige komponenter i mange husholdningsprodukter og produkter til personlig pleje.

To produkter viste sig at indeholde en formodet perfluorcarboxylsyre (PFCA) precursor. Data fra de kemiske analyser tyder på, at det er en polymer eller oligomer, der indeholder fragmenter af perfluorhexylethylmethacrylat (6:2 FTMA). Prøverne viste forekomst af 6:2 fluortelomeralkohol (6:2 FTOH) efter hydrolyse og C4-C7 perfluorcarboxylsyrer efter oxidation. Koncentrationen af polymeren (beregnet som 6:2 FTMA) blev beregnet til 0,53% i det ene produkt og 0,27% i det andet, men disse koncentrationer må med den anvendte metode betragtes som

minimums-koncentrationer. Den "fluorerede polymer" blev angivet i sikkerhedsdatabladet (SDS) for et af produkterne, men ikke i datablade for det andet produkt.

Endvidere blev blødgøreren bis(2-ethylhexyl) phthalat (DEHP) fundet i alle, undtagen to produkter, i koncentrationer på 0,2-2,1 vægtprocent.

Fare- og eksponeringsvurdering

Der blev udført en undersøgelse af potentiel fare af 12 udvalgte imprægnerings-sprayprodukter gennem måling for akut respiratorisk toksicitet ved brug af en *in vitro* metode, som måler, ved hvilken koncentration produkterne hæmmer lungesurfaktanten. Lugesurfaktanten dækker lungens inderside, og dens funktion er at regulere overfladespændingen, når lungernes overfladeareal varierer under vejtrækning. Når lungernes overflade bliver mindre sænker lungesurfaktanten overfladespændingen til meget lave niveauer (<5 mN/m). Hvis funktionen af lungesurfaktanten er hæmmet bliver overfladespændingen ikke sænket tilstrækkeligt. Konsekvensen er, at dele af lungerne klapper sammen, og personen får svært ved at trække vejret og begynder at hoste. Af de 12 testede produkter hæmmede 10 produkter funktionen af lungesurfaktanten og kan derfor potentielt være skadelige at indånde. Ved testen blev produkterne sammenlignet med et PFAS-baseret produkt (NFP1), som i tidligere undersøgelser er påvist at have en betydelig sundhedsskadelig effekt, og er omfattet af anvendelsesbegrænsning på EU-niveau fra 1. januar 2021. Det eneste af de udvalgte produkter, som indeholdt PFAS, udviste ikke samme hæmningseffekt som NFP1, hvorimod flere andre imprægneringsprodukter havde en større hæmningseffekt end det PFAS-holdige produkt undersøgt i dette projekt. Alle udvalgte produkter havde ved de gennemførte *in vitro* forsøg en mindre hæmmende effekt end NFP1. Der kunne således ikke påvises en tendens til, at produkter baseret på PFAS er mere effektive til at hæmme lungesurfaktanten end andre produkter, men antallet af produkter er for lille til at give en entydig konklusion. En række produkter baseret på siloxaner/silikoner udviste hæmning af lungesurfaktanten ved en dosis på 2-4 gange den hæmmende dosis for NFP1.

Emissionsraten har en stor indflydelse på eksponering af brugeren. Til eksponeringsvurderingen blev der foretaget målinger af aerosolsammensætning på de samme 12 produkter. Produktet blev sprayet ind i et kammer og i kammeret blev mængden og størrelsen af de dråber, som blev frigivet fra produktet, målt. Resultaterne af disse målinger blev brugt til at modellere respirable koncentrationer i luften for to forskellige brugsscenerier som del af en eksponeringsvurdering. Ved anvendelse af de testede aerosolsprays varierede emissionsraterne fra 0,28 til 3,35 mg/s. Emissionsraten for det pumpe-sprayprodukt, som blev testet, resulterede som forventet i den laveste målte emissionsrate.

Diskussion og konklusion

Undersøgelsen viser, at hovedparten af de opløsningsbaserede midler, som kunne testes, havde en hæmmende effekt på lungesurfaktanten. Det eneste vandbaserede produkt udviste ikke hæmning af lungesurfaktanten, hvilket er i overensstemmelse med tidligere undersøgelser. Produktet påføres med pumpe-spray, og dette resulterede i en væsentlige lavere emissionsrate for respirable partikler fra dette produkt sammenlignet med de øvrige produkter, der påføres med aerosolspray. Resultatet viser således, at der er nogle produkter tilgængelige for forbrugerne, som må forventes at have en betydeligt mindre sundhedseffekt end hovedparten af de forhandlede imprægneringsprodukter, som er baseret på organiske opløsningsmidler og påføres med aerosolspray.

Udover betydningen af opløsningsmidlet var der ikke et mønster i, hvilke indholdsstoffer der ved *in vitro* forsøg var i stand til at hæmme lungesurfaktanten. Det kunne ikke påvises, at tilstedeværelsen af PFAS resulterede i en hæmning af lungesurfaktanten ved lavere doser, faktisk sås de laveste hæmmende doser for imprægneringsmidler baseret på siloxaner/silikoner.

Et enkelt af produkterne baseret på siloxaner/silikoner og organiske opløsningsmidler have ingen hæmmende effekt på lungesurfaktanten, hvilket viser, at det er vanskeligt at drage entydige konklusioner. Resultaterne viser, at fareegenskaberne for et imprægneringsprodukt ikke udelukkende kan fastsættes ud fra indholdsstofferne, og at det derfor er nødvendigt at undersøge de enkelte produkters evne til at hæmme lungesurfaktanten i forbindelse med en farevurdering.

Projektets resultater indgår i et større arbejde med at indsamle viden omkring, hvordan forskellige kemiske stoffer og blandinger i forbrugerprodukter påvirker lungesurfaktanten *in vitro*. Ved at sammenligne *in vitro* resultaterne med viden omkring, hvordan mennesker og eksponerede forsøgsdyr reagerer på samme eller lignende eksponeringer, understøtter projektet arbejdet med at kunne anvende en alternativ testmetode, der ikke udføres på dyr, til at identificere fare ved indånding.

Summary and conclusion

Hazard and exposure assessment of do-it-yourself products for impregnation

A large number of do-it-yourself impregnation products are marketed to Danish consumers. The products are typically used for re-impregnation of consumer products immediately after the products have been purchased or when the water and/or dirt-repellent effect begins to diminish. This concerns, for example, products for re-impregnation of footwear and outdoor clothing.

Purpose

The purpose of this project is partly to build knowledge about do-it-yourself impregnation products on the market available for Danish consumers, and partly to get an indication of whether some spray impregnating agents pose an acute hazard to the consumer. Information about what is on the market in terms of alternatives to impregnation products based on aerosol sprays, such as pump sprays, has been collected in order to get an idea of what is available.

The first phase of the project consisted of a survey of typical do-it-yourself waterproofing products available to Danish consumers. This phase was followed by a selection of products for laboratory tests. The laboratory tests, which constituted phases two to four of the project, included a study of acute *in vitro*³ respiratory toxicity, chemical content analysis and a study of the potential for exposure of consumers, using chamber tests and modelling. The study did not aim to reach a definitive risk assessment of consumer exposure, but the results of the laboratory tests and chemical content analyses may be used as input for such assessments in future studies.

Survey

A total of 110 do-it-yourself impregnation products in ten different use categories were identified. For the vast majority of these impregnation products, the active substance was not indicated in the collected product information (safety data sheets, packaging and supplier's web-sites). The substance group for the active substance was identified for approx. 1/5 of the products; the identified active substances were primarily "siloxane" and/or "silicone".

In order to assess the tonnage of impregnation products sold annually in Denmark, ten dealers and distributors in Denmark were contacted. Unfortunately, most of the contacted dealers did not respond to the inquiries or did not return usable information. Consequently, in this project we only managed to collect information on two areas of application, "Outdoor Equipment" and "Furniture". A broader understanding of how large a share of the market the various use categories account for could not be established.

Data for the European market indicate that products for the impregnation of textiles and footwear constitute a significant share of the market for impregnation products for consumers. Using these data, it could be estimated in this report that every household in Denmark buys an impregnation product in one of these two use categories every 3 to 4 years on average (corresponding to approximately 400,000 units per year).

³ *In vitro* (Latin: in glass) tests are laboratory tests which do not involve living organisms in their normal biological context.

Of the 110 identified do-it-yourself impregnation products, 15 products were selected for initial chemical content analyses and hazard and exposure analyses. The products were selected in consultation with the Danish Environmental Protection Agency using selection criteria established as part of the investigation. As one product was not received after ordering, only 14 products were included in the analyses. Of these 14 products, 6 products were selected for sample-specific analysis, based on the results of the initial chemical content analysis and the hazard and exposure analyses.

Impregnation and toxic effects

The toxicity of an impregnation product depends on the chemical composition of the product. Typically, an impregnation product consists of active substances, solvents and propellants. In addition, the particle size distribution and the particle concentration of the formed aerosols could affect the toxicity. Active substances, aerosol release, aerosol sizes and solvents have all been shown in previous studies to have an effect on the toxicity of an impregnation product. There is broad scientific consensus that the use of propellants such as propane and butane isomers does not in itself pose a risk to the consumer. However, it cannot be ruled out that synergistic effects between propellants and the active substance may occur. At present, it is not possible to assess whether an impregnation product is hazardous to health without an examination of the individual product.

Impregnation products with per- and polyfluoroalkylated substances (PFAS) are the most studied products as concerns the cause of toxic effects. Several studies have shown that the toxic effect of impregnation products may be caused by the product's effect on the lung surfactant, which is a thin liquid film that covers the bronchioles and alveoli in the lungs. Although the scientific evidence is heaviest for impregnation products with fluorinated compounds, studies have shown that impregnation products without fluorinated components, but with alkylsilane/siloxane, can also affect the lung surfactant and have a harmful effect in humans and mice.

At present, it is difficult to distinguish between impregnation products that can potentially cause toxic effects for the consumer and those that cannot cause damage. However, the results indicate that there is generally a greater risk that the product may cause damage when using aerosol sprays with organic solvents, as aerosol sprays to a greater extent form droplets/particles which, when inhaled, can reach the deeper regions of the lungs where the chemical mixture may affect the lung surfactant.

Chemical content analysis

NMR spectroscopy and gas and liquid chromatography in combination with mass spectrometry (GC/MS and LC/MS) were used for chemical content analysis of 14 impregnation sprays. The main components in the majority of the products were saturated hydrocarbons, but some of the products contained a smaller or larger proportion of oxygen-containing solvents, such as alcohols, ethers, esters or ketones.

Ten products contained mixtures of methylsiloxane derivatives. Their concentration was estimated to be in the range of 1.3 - 5.1% by weight. Such siloxanes are common components in many household and personal care products.

Two products were found to contain an assumed perfluorocarboxylic acid (PFCA) precursor. Data from the chemical analysis suggest that it is a polymer or oligomer containing fragments of perfluorohexylethyl methacrylate (6:2 FTMA). The samples showed the presence of 6:2 fluorotelomeric alcohol (6:2 FTOH) after hydrolysis and C4-C7 perfluorocarboxylic acids after oxidation. The concentration of the polymer (calculated as 6:2 FTMA) was calculated to be 0.53% in one product and 0.27% in the other, but these concentrations must be considered as minimum concentrations with the method used. The "fluorinated polymer" was stated in the safety data sheet (SDS) for one of the products, but not in the data sheets for the other product.

Furthermore, the plasticizer bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) was found in all but two products, in concentrations of 0.2-2.1% by weight.

Hazard and exposure assessment

An investigation of the potential hazard of 12 selected impregnation spray products was performed by measuring acute respiratory toxicity using an *in vitro* method that measures the concentration at which the products inhibit the lung surfactant. The lung surfactant covers the inside of the lung; its function is to regulate the surface tension when the surface area of the lungs varies during breathing. As the surface area of the lungs becomes smaller, the lung surfactant lowers the surface tension to very low levels (<5 mN/m). If the function of the lung surfactant is inhibited, the surface tension will not be lowered sufficiently. The consequence is that parts of the lungs collapse and the person has difficulty in breathing and start coughing. Of the 12 products tested, 10 products inhibited the function of the lung surfactant and may therefore be potentially harmful by inhalation. By the test, the products were compared with a PFAS-based product (NFP1), which in previous studies has been demonstrated to have a significant health effect. It has been subject to use restriction at the EU level from 1 January 2021. One of the selected products containing PFAS did not show the same inhibitory effect as NFP1, whereas several other impregnation products had a greater inhibitory effect than the PFAS-containing product. All selected products had less inhibitory effect than NFP1 in the performed *in vitro* tests. Thus, no tendency could be demonstrated that products based on PFAS are more effective at inhibiting the lung surfactant than other products, but the number of products is too small to provide a clear conclusion. A number of products based on siloxanes/silicones showed inhibition of the lung surfactant at a dose of 2-4 times the inhibitory dose of NFP1.

The emission rate has a large influence on the exposure of the user. For the exposure assessment, measurements of aerosol composition were made on the same 12 products. The products were sprayed into a chamber and in the chamber, the amount and size of the droplets released from the products were measured. The results from these measurements were used to model the respirable concentrations in the air for two different use scenarios as part of an exposure assessment. The emission rates ranged from 0.28 to 3.35 mg/s. The emission rate of the pump spray product tested resulted, as expected, in the lowest measured emission rate.

Discussion and conclusion

The study shows that the majority of the solvent-based agents that could be tested had an inhibitory effect on the lung surfactant. The only water-based product did not show inhibition of the lung surfactant, which is consistent with previous studies. The product is applied by pump spray, and this resulted in a significantly lower emission rate for respirable particles from this product compared to the other products applied by aerosol spray. The result therefore shows that some products are available to the consumer that are expected to have considerably fewer significant health effects than the majority of the marketed impregnation products which are based on organic solvents and applied using an aerosol spray.

Apart from the importance of solvent, there was no pattern in which ingredients were able to inhibit the lung surfactant in *in vitro* experiments. It could not be demonstrated that the presence of PFAS resulted in an inhibition of the lung surfactant at lower doses; in fact, the lowest inhibitory doses were seen for impregnating agents based on siloxanes/silicones.

One of the products based on siloxanes/silicones and organic solvents did not have any inhibitory effect on the lung surfactant, demonstrating that it is difficult to draw unambiguous conclusions. The results show that the hazardous properties of an impregnation product cannot be determined solely on the basis of the ingredients, and it is therefore necessary to examine the ability of the individual products to inhibit the lung surfactant in connection with a hazard assessment.

The results of the project are part of a larger effort to gather knowledge about how different chemical substances and mixtures in consumer products inhibit the lung surfactant *in vitro*. By comparing results from the *in vitro* test with knowledge on how human and exposed experimental animals react to the same or similar exposures, the project supports the work of using an alternative test method, not performed on experimental animals, to identify hazard by inhalation.

1. Indledning

1.1 Baggrund

Der markedsføres til danske forbrugere en række forskellige produkter, der fra producentens side er imprægneret/overfladebehandlet. En del af disse produkter bliver genimprægneret af forbrugeren umiddelbart efter køb, eller når den vand- og/eller smudsafvisende effekt begynder at aftage. Eksempler på produkter som imprægneres med gør-det-selv imprægneringsprodukter, er forskellig former for tekstiler (f.eks. outdoor tøj og telte), fodtøj, byggematerialer og touchskærme på elektronik.

Imprægneringsprodukter, som anvendes til overfladebehandling, kan være både med og uden per- og polyfluoralkylstoffer (PFAS).

PFAS anvendes til overfladebehandling af en lang række forbrugerprodukter, da det gør produkterne vand-, fedt- og smudsafvisende. PFAS har dog i mange år været anset som problematiske grundet negative miljø- og sundhedseffekter.

Danmark og andre EU lande rapporterer jævnligt om forgiftningstilfælde af forbrugere efter indendørs anvendelse af aerosol-spray imprægneringsprodukter på større emner uden tilstrækkelig ventilation. Nærværende projekt fokuserer derfor hovedsageligt på "gør-det-selv" imprægneringsmidler, der påføres med aerosol-spray.

Da denne rapport omhandler imprægneringsprodukter markedsført til forbrugere, vil betegnelsen "imprægneringsprodukter" bliver anvendt som synonym for "gør-det-selv" imprægneringsprodukter.

1.2 Formål

Formålet med projektet er dels at opbygge viden om gør-det-selv imprægneringsprodukter på markedet, dels at få en indikation af om nogle spray imprægneringsmidler udgør en akut fare for forbrugeren. Projektet vil også bidrage med viden om tilgængelige alternativer til aerosol-spray imprægneringsprodukter, f.eks. produkter med pumpe-spray. Imprægneringsprodukter, som tidligere har forårsaget forgiftning, har primært været aerosol-spray, og sandsynligheden for at alternative produkter til aerosol-spray udgør en akut fare forventes derfor mindre end ved produkter med aerosol-sprays. Den opbyggede viden om markedet for alternative imprægneringsprodukter, vil evt. kunne indgå i fremtidige projekter.

Projektet har bestået af fire aktiviteter:

- Fase 1: Kortlægning af imprægneringsprodukter (både sprayprodukter og imprægneringsprodukter, der påføres med andre metoder) som markedsføres til forbrugere i Danmark.
- Fase 2: Undersøgelse af potentiel fare af udvalgte produkter gennem måling for akut respiratorisk toksicitet (*in vitro*).
- Fase 3: Kemiske analyser af udvalgte produkter.
- Fase 4: Undersøgelse af potentialet for eksponering ved kammertest og modellering.

2. Lovgivning

Dette kapitel indeholder en beskrivelse af den lovgivning, der er relevant for gør-det-selv imprægneringsmidler samt anvendelsesbegrænsninger af PFAS, som omfatter anvendelsen af disse stoffer i gør-det-selv imprægneringsprodukter.

2.1 CLP-forordningen

CLP-forordningen ((EF) Nr. 1272/2008) omfatter med visse undtagelser⁴ kemiske stoffer og blandinger, som markedsføres i EU. Gør-det-selv imprægneringsprodukter vil typisk være omfattet af forordningen. Forordningen forpligter virksomheder i EU, der producerer, importerer, distribuerer eller anvender kemiske stoffer eller blandinger til at sikre en ensartet klassificering, mærkning og emballering af disse produkter. Forordningen dækker både kemiske stoffer, der sælges til private, og kemiske stoffer, der anvendes til professionelt brug.

Klassificering og mærkning af imprægnerings-sprayprodukter under CLP, kan være særligt udfordrende, da blandingen potentielt kan være akut giftig ved indånding, selvom de enkelte indholdsstoffer i blandingen i sig selv ikke er giftige ved indånding. I følge artikel 12 til CLP, skal virksomhederne tage højde for denne synergistiske effekt, men i mange tilfælde kan det være vanskeligt på forhånd at fastslå, om denne effekt vil opstå. Denne problemstilling beskrives yderligere i Bilag 4. CLP-forordningen og synergistiske effekter

Formålet med mærkningen er at oplyse brugeren af produktet om eventuelle fare, og hvordan produktet anvendes sikkert og efter anvendelse bortskaffes.

2.2 REACH-forordningen

REACH-forordningen ((EF) Nr. 1907/2006) omhandler kemiske stoffer, som markedsføres i EU, både til anvendelse i industriprocesser og i blandinger eller artikler. Forordningen forpligter virksomheder i EU, der producerer, importerer, distribuerer eller anvender kemiske stoffer eller blandinger, til at registrere import og/eller fremstilling af stofferne. Fremstilling, markedsføring og anvendelse af stoffer, blandinger og artikler reguleres bl.a. gennem anvendelsesbegrænsninger (REACH, bilag XVII) og en godkendelsesordning (REACH, bilag XIV).

Efter flere rapporterede forgiftningstilfælde efter anvendelse af imprægneringssprays, indeholdende en kombination af visse polyfluorsilaner⁵ og organiske opløsningsmidler, samt studier som påviste at samme type af imprægneringsspray kan trænge dybt ned i lungen og give lungeskader på mus, udarbejdede Miljøstyrelsen et forslag til at forbyde markedsføring af sprayprodukter med denne kombination af indholdsstoffer på EU-niveau. Forslaget vedrørte specifikt produkter, som markedsføres til forbrugeranvendelse. Efter behandling i EU's kemikalieagentur har Europakommissionen udarbejdet en anvendelsesbegrænsning med et forbud mod at sælge sprays indeholdende denne kombination af indholdsstoffer efter d. 1. januar 2021 (REACH-forordningens bilag XVII, indgang 73).

Fremstilling, markedsføring og anvendelse af perfluorooctansyre (PFOA), dets salte og beslægtede forbindelser har førhen stået opført på REACH-forordningens bilag XVII (indgang 68)⁶.

⁴ Eksempelvis er kemiske stoffer i lægemidler undtaget.

⁵ (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silanetriol tri-O-(alkyl). Disse tilhører gruppen af polyfluorooctyltrialkoxysilaner og forkortes ofte til "TDFAer".

⁶ Trådte i kraft juli 2020.

Denne anvendelsesbegrænsning har inkluderet forekomsten af stoffet i bl.a. blandinger og artikler i en koncentration ≥ 25 ppb (dele pr. milliard) af PFOA og salte heraf, samt 1.000 ppb af et PFOA-beslægtet stof eller en kombination af PFOA-beslægtede stoffer. Begrænsningen af PFOA, dets salte og beslægtede forbindelser er fra den 3. december 2020 reguleret under POP-forordningen ((EF) Nr. 850/2004)^{7, 8}. Grænseværdien vedtaget for PFOA, salte herfra og beslægtede forbindelser i POP-forordningen er fastsat til 0,025 mg/kg (25 ppb) for PFOA og salte heraf, og til 1 mg/kg (1.000 ppb) for de enkelte PFOA-beslægtede forbindelser eller en kombination af disse forbindelser.

2.3 Stockholmkonventionen og forordningen om POP-stoffer

Stockholmkonventionen er en global traktat med formålet at beskytte både miljø og mennesker mod persistente organiske miljøgifte (POP-stoffer). Flere fluorholdige organiske stoffer er omfattet af konventionen. Perfluorooctansyre (PFOA), dets salte og beslægtede forbindelser, samt perfluorooctansulfonsyre (PFOS), dets salte og perfluorooctanesulfonylfluorid (PFOSF) er opført under Stockholm Konventionen, hvilket har medført globale restriktioner for stofferne. Hertil har perfluorhexansulfonsyre (PFHxS) og dets beslægtede forbindelser været under granskning for optag under Stockholm Konventionen, men er endnu ikke optaget under konventionen. Stockholmkonventionens krav implementeres i EU gennem POP-forordningen.

⁷ POP-stoffer: Persistent organiske miljøgifte.

⁸ <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/DA/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020R0784&from=DA>

3. Kemien i imprægneringsmidler og deres funktion

På grund af det fokus, der har været på at forbyde/begrænse PFAS som bestanddel i imprægneringsprodukter (se f.eks. kapitel 2), er forskellige nye teknikker og kemiske stoffer under intensiv forskning og udvikling. En omfattende oversigt over teknikker og kemiske stoffer er begrænset af det faktum, at detaljer i disse teknikker og stoffer ofte betragtes som forretningshemmeligheder. I Bilag 3. Oversigt over imprægneringskemi og funktion gives en generel oversigt over grundlæggende kemi i og funktioner af imprægneringsprodukter og forskellige aktive stoffer, herunder en række forskellige kemiske grupper: "Paraffin/voks-emulsioner", "Silaner, siloxaner og silikoner", "Vinyl, (meth-) akrylat- og disisocyanat/polyurethan- kemi", "Dendrimerer", "Nanoteknologi" og "andre typer kemi".

4. Tidligere undersøgelser af imprægneringsprodukter på det danske marked

I dette kapitel gennemgås tidligere undersøgelser, som er relevante for nærværende projekt.

Studier og undersøgelser af det danske marked før 2008 er ikke medtaget, da det vurderes, at de angivne indholdsstoffer og produkter i stort omfang er udskiftet, og de angivne indholdsstoffer dermed ikke er repræsentative for produkter tilgængelig for danske forbrugere i 2020.

Miljøstyrelsen har tidligere publiceret to relevante rapporter vedrørende det danske marked for imprægneringsprodukter:

- "Kortlægning og miljø- og sundhedsmæssig vurdering af fluorforbindelser i imprægnerede produkter og imprægneringsmidler" (Jensen & Poulsen, 2008).
- "Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af mulige sundhedsskadelige komponenter i spraymidler til tekstilimprægnering" (Feilberg et al., 2008).

Begge studier er tolv år gamle, og det forventes, at markedet for imprægneringsprodukter har ændret sig i et vist omfang, både hvad angår produktudvalget og produkternes kemiske indhold.

Jensen & Poulsen (2008) undersøgte imprægneringsprodukter med fluor-forbindelser anvendt i Danmark. Da det ikke var muligt for projektet at kortlægge det danske marked for produkter til forbrugere, indeholder studiet ikke oplysninger, der er relevante for nærværende kortlægning af imprægneringsprodukter på markedet i 2020.

Nedenfor gennemgås de to relevante undersøgelser identificeret: Feilberg et al. (2008) og en undersøgelse publiceret af Forbrugerrådet Tænk Kemi i 2017 (undersøgelse af 11 imprægneringsprodukter til tekstiler).

Feilberg et al. (2008)

Dette studie indeholder en kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af mulige sundhedsskadelige komponenter i sprayprodukter til tekstilimprægnering. Projektet bestod af en litteraturgennemgang og en informationssøgning af forgiftningstilfælde efter eksponering for tekstilimprægnering, en kortlægning af tekstilimprægneringsprodukter på det danske marked samt kemiske analyser og en sundhedsmæssig vurdering af en række udvalgte imprægneringsprodukter.

Under kortlægningen var det ikke muligt for Feilberg et al. (2008) at estimere tonnage af solgte imprægneringsprodukter, og udvælgelseskriterier for produkter til den videre kemiske og sundhedsmæssige analyse blev baseret på: *"... at både spray- og pumpeprodukter skal være repræsenteret, at både fluor- og silikonebaserede produkter undersøges, samt at både produkter med kendt og ukendt virkningsstof undersøges."*(Feilberg et al., 2008. s. 40)

De kemiske analyser bestod af en grundstofanalyse for fluor og silicium i overfladebelægningen på imprægneret tekstil ved røntgenspektroskopi og en screening for indhold af flygtige og

semiflygtige organiske stoffer i aerosoltågen ved hjælp af gaskromatografi med massespektrometrisk detektion (GC/MS). Resultatet af de kemiske analyser viste, at 13 ud af 16 imprægneringsprodukter til tekstiler havde fluor-stoffer som aktivstoffer, og et enkelt produkt indeholdt en lille mængde fluor og væsentlig mere silicium.

Analyserne af de flygtige og semiflygtige organiske stoffer viste, at 10 produkter indeholdt store mængder kulbrinter i form af kulbrinteblandinger, med funktion som organiske opløsningsmidler. Hertil indeholdt de fleste produkter en varierende mængde af polære organiske opløsningsmidler. Enkelte produkter indeholdt aromatiske forbindelser og et enkelt produkt indeholdt klorerede opløsningsmidler.

Foruden en screening af aktivstoffer i imprægneringsprodukterne udførte Feilberg et al. (2008) også en kvantitativ analyse for 14 stoffer i de udvalgte produkter, bl.a. for forskellige fluor-forbindelser. Det lykkede dog ikke Feilberg et al. (2008) at afdække de nøjagtige kemiske strukturer af de detekterede fluor-stoffer. Dette kan skyldes, at aktivstoffet er designet til at polymerisere ved kontakt med luft og dermed danne en imprægneringsbelægning og ikke være til stede i produkterne som detekterbart enkeltstof. Undersøgelsen medførte ingen endegyldige sundhedsvurderinger.

Rapporten konkluderede, at typen af opløsningsmidler, specifikke fluorstoffer og aerosolstørrelsen kan have en betydning for observerede forgiftningstilfælde, men den nærmere årsag kunne ikke udledes af den daværende tilgængelige litteratur.

Forbrugerrådet Tænk Kemi undersøgelse af tekstilimprægnering (2017)

Forbrugerrådet Tænk Kemi publicerede i 2017 resultaterne af en undersøgelse af fluorforbindelser i 11 imprægneringsprodukter på det danske marked⁹. De undersøgte imprægneringsprodukter blev fundet i danske supermarkeder, friluftsbutikker, byggemarkeder, hælebarer og skobutikker. Produkterne blev sprayet på en film, og overfladen blev screenet for indhold af fluor. Flygtige organiske fluorforbindelser blev opsamlet efter opvarmning af den sprayede film til 80 grader og derefter målt. Produkter, som ved screeningen viste indhold af fluor, blev analyseret for indhold af specifikke fluorstoffer i imprægneringsmidlet.

Hertil blev en overflade sprayet med produkterne screenet for silicium, og de positive prøver blev efterfølgende screenet for siloxaner.

TABEL 1. Resultater af Forbrugerrådet Tænk Kemi kemiske screening for fluorstoffer i 11 imprægneringsprodukter til tekstiler på det danske marked 2017.

Mærke	Navn	Påføringsmetode	Fluor-screening
Bulloch	Imprægneringsspray	Aerosol-spray	Negativ
Collonil	Carbon Pro protecting impregnation	Aerosol-spray	Positiv
Fjällräven	PFC Free Waterproof Impregnation	Pumpe-spray	Negativ
*Granger's	Xtreme repel	Pumpe-spray	Positiv
Derby	Protector	Aerosol-spray	Positiv
Royal	Protector	Aerosol-spray	Negativ
Sterling	Textil imprægnering	Aerosol-spray	Positiv
TOKO	Eco Proof textile	Aerosol-spray	Negativ
Woly	Sport waterproof	Aerosol-spray	Negativ
Zebla	Imprægnering til vask	Pumpe-spray	Negativ

⁹ <https://kemi.taenk.dk/bliv-groennere/test-kemi-i-impraegnering-paa-spray>

Milano	All-round Imprægnering	Aerosol-spray	Positiv
--------	------------------------	---------------	---------

*Grangers International bruger ikke længere fluorerede stoffer i deres produkter.

Forbrugerrådet Tænk Kemi identificerede ved screeningen fem imprægneringsprodukter, som indeholdt fluor. De efterfølgende analyser af disse produkter viste indhold af fluortelomeralkoholer (FTOH), som kan være rester af udgangsstoffer anvendt ved produktionen af PFAS eller nedbrydningsprodukter af andre PFAS. Producenterne af disse produkter bekræftede i undersøgelsen, at de anvendte PFAS i de specifikke produkter.

Screening for silicium viste, at otte imprægneringsprodukter havde indhold af silicium. De efterfølgende kemiske analyser viste meget små spor af cyclotetrasiloxan og cyclopentasiloxan i den sprayede film. En vigtig note til analyserne for silicium og de efterfølgende mere specifikke kemiske analyser for siloxaner, er at de to siloxaner er flygtige og reaktive, hvilket gør at negative screeningsresultatet i den sprayede film ikke nødvendigvis betyder, at stofferne ikke findes i imprægneringsmidlet.

5. Kortlægning af markedet for produkter til gør-det-selv-imprægnering

5.1 Indledning

Formålet med kortlægningen er at opbygge viden om gør-det-selv imprægneringsprodukter, som er tilgængelige for danske forbrugere. Ved kortlægningen blev der screenet for typiske tilgængelige gør-det-selv imprægneringsprodukter, og der blev indsamlet viden om tilgængelighed af imprægneringsprodukter med forskellige påføringsmetoder (f.eks. aerosol-spray, pumpe-spray og klud). Påføringsmetoden har betydning, da påføring med andre metoder end aerosol-sprays formodentlig ikke udgør samme risiko ved indånding under påføring.

5.1.1 Afgrænsning

Kortlægningens fokus har været på imprægneringsprodukter til de danske forbrugere. I de tidligere nævnte projekter publiceret af Miljøstyrelsen (Feilberg et al., 2008; Jensen & Poulsen, 2008) har projekternes fokus været afgrænset til imprægneringsprodukter med fluor-stoffer (Jensen & Poulsen, 2008), eller specifikt tekstilimprægneringsprodukter med aerosol-spray til forbrugere (Feilberg et al., 2008). Nærværende projekts kortlægning giver et overblik over cirka et hundrede typiske imprægneringsprodukter til danske forbrugere.

Dataindsamlingen har omfattet følgende kategorier af forbrugerprodukter:

- Udendørstekstiler (outdoor-tøj, telte, puder/hynder til havemøbler, barnevogne mm.)
- Sko/støvler
- Sofaer
- Tæpper (man kan også få professionelle til at imprægner sine tæpper)
- Byggematerialer (fliser, beton, maling, mm.)
- Glas/(bil)vinduer/solceller
- Ski (skivoks/spray)
- Touchskærm (mobiltelefon, iPad osv.) (f.eks. beskyttelse mod fedtede fingre)
- Tørfluespray (fiskegrej)

5.2 Kortlægning

Kortlægningen er gennemført som en kombination af internetsøgninger, enkelte butikbesøg og telefonisk kontakt til udvalgte forhandlere.

Der er stort udvalg af imprægneringsprodukter tilgængelige for de danske forbrugere. Kortlægning giver et overblik over, hvilke typer af imprægneringsprodukter der er tilgængelige for danske forbrugere, men kan ikke anses for at være udtømmende. Kortlægningen giver desuden et overblik over, om alternativer til de mere typiske og potentielt problematiske aerosol-sprays er tilgængelige, men listen over alternativer kan ikke anses for at være udtømmende.

5.2.1 Internetsøgning

Det har været prioriteret at foretage søgninger efter imprægneringsprodukter på større forretningskæders hjemmesider, for at identificere de mere "typiske" imprægneringsprodukter på markedet. Dette har bl.a. inkluderet forskellige sports-, friluftstøjs- og byggemarkedskæder. Søgningerne blev typisk foretaget med en enkelt søgning på "imprægnering" på disse forhandleres hjemmesider, hvorefter forhandlerens udvalg af imprægneringsmidler fremgik. For

at dække alle forbrugerkategorierne (se sektion 5.1.1) blev en mere generel site-specifik Google søgning udført f.eks. med søgeordet "imprægnering* " kombineret med forskellige søgetermer såsom "glas", "skærm" eller "beskyttelse".

Oplysninger for specifikke produkter, som har forårsaget forgiftningstilfælde, blev indhentet fra Giftcentralen på Bispebjerg Hospital og fra det Nationale Forgiftningscenter i Holland. Den generelle internetsøgning blev suppleret med en specifik søgning efter disse imprægneringsprodukter.

Identificerede imprægneringsprodukter er blevet opdelt i ti forskellige anvendelseskategorier. Hvilke forbrugerproduktkategorier, disse anvendelseskategorier dækker over, fremgår af parenteserne. Det er vigtigt at bemærke, at anvendelseskategorierne kan dække flere produktkategorier:

1. Friluftudstyr (udendørstekstiler og ski)
2. Udendørs hårde overflader (byggematerialer til udendørs brug)
3. Indendørs hårde overflader (byggematerialer til indendørs brug, glas og touch-skærm)
4. All-round: læder, ruskind og tekstiler (denne kategori dækker over imprægneringsprodukter der markedsføres som "all-round" imprægneringsmidler og dækker over mange typer imprægneringsmidler, f.eks. udendørstekstiler, sko/støvler, tæpper og møbler)
5. Tekstiler – beklædning (udendørstekstiler)
6. Møbler – læder og stof (sofaer)
7. Fodtøj (sko/støvler)
8. Brandimprægnering (sofaer)
9. Andet (tørfluespray)
10. Tæpper (tæpper)

Foruden at opdele identificerede imprægneringsprodukter i anvendelseskategorierne, blev yderligere produktinformation forsøgt indhentet via forhandlernes hjemmesider og hvis tilgængelig, suppleret med data fra indhentede sikkerhedsdatablade. Internetsøgningens resultater inkluderer følgende produktinformation:

- Anvendelseskategori
- Specifikt anvendelsesområde (f.eks. på komposit eller kunststofoverflader)
- Påføringsmetode (aerosol-spray, pumpe-spray, ved vask eller andet f.eks. pensel, klud, polering eller dyse udendørs)
- Imprægneringsproduktets effekt (beskyttelse mod vand, eller vand og smuds, o.a.)
- Mængde, som anvendes
- Imprægneringsproduktets aktivstof¹⁰ eller kemisk gruppe, som aktivstoffet indgår i.
- Yderligere relevant information
- Sikkerhedsdatablad for produktet

Identificerede imprægneringsprodukter fremgår af Bilag 1 "Identificerede imprægneringsprodukter" som i alt inkluderer 110 imprægneringsprodukter. Oplysningerne i Bilag 1 inkluderer ikke producentens navn og produktnavn.

Tabel 2 nedenfor opsummerer de identificerede imprægneringsprodukter og indhentet produktinformation. Tabellen angiver for hver anvendelseskategori antal imprægneringsprodukter

¹⁰ "Aktivstof" anvendes her for de stoffer, som har en aktiv funktion i relation til den imprægnerende effekt.

identificeret, påføringsmetode, forventelig gennemsnitlige størrelse på overfladen som imprægneres, samt hvorvidt imprægneringen forventes at blive foretaget indendørs og/eller udendørs.

TABEL 2. Oversigt over identificerede imprægneringsprodukter opdelt på anvendelseskategorier.

Anvendelses-kategori	Specifikt anvendelsesområde	Påføringsmetode	Estimat for gennemsnitlig overflade, som imprægneres	Typisk anvendelse – indendørs/udendørs
Friluftsudstyr	Telte, ryksække, parasoller	Aerosol-spray: 3 stk.	1-25 m ²	Ude
		Pumpe-spray: 3 stk.		
		Andet/ukendt: 5 stk.		
	Skiudstyr	Aerosol-spray: 1 stk.	0,5 m ²	Ude og inde
		Pumpe-spray: 1 stk.		
		Andet/ukendt: 6 stk.		
Udendørs hårde overflader	Sten komposit, nonwood, mursten og træ	Pumpe-spray: 2 stk.	0,5–25 m ²	Ude
		Andet/ukendt: 9 stk.		
Indendørs hårde overflader	Touch-skærme	Andet/ukendt: 4 stk.	0,005 – 0,1 m ²	Inde
	Fliser, sten o lign.	Pumpe-spray: 7 stk.	0,5-50 m ²	Inde
		Andet/ukendt: 4 stk.		
	Glas	Pumpe-spray: 1 stk.	0,5-4 m ²	Inde
All-round: læder, ruskind og tekstiler	Sko, jakker o. lign.	Aerosol-spray: 10 stk. Pumpe-spray: 1	0,1-1 m ²	Ude og inde
Tekstiler (beklædning)	Jakker, bukser og flyverdragter	Aerosol-spray: 1 stk. Pumpe-spray: 5 stk. Vask: 17 stk. Andet/ukendt: 1 stk.	0,5-2 m ²	Ude og inde
Møbler (læder og stof)	Sofa og tæpper	Aerosol-spray: 5 stk.	6,2 m ²	Inde
		Pumpe-spray: 2 stk.		
Fodtøj	Læderstøvler og sneakers	Aerosol-spray: 5 stk.	0,5 m ²	Ude og inde
		Pumpe-spray: 3 stk.		
		Andet/ukendt: 6 stk.		
Brandimprægnering	Gardiner, juletræ, karton og lamper	Aerosol-spray: 2 stk.	0,5-20 m ²	Inde
Andet	Kæledyr, fiskegrej og stegepander	Pumpe-spray: 2 stk.	0,01–0,25 m ²	Ude og inde
		Andet: 3 stk.		
Tæpper	Tæpper	Ukendt: 1 stk.	15 m ²	Inde

Internetsøgningens fokus har været imprægneringsprodukter målrettet den danske forbruger, og derfor har internetsøgningen samt identificerede internetsider været på dansk. Tre imprægneringsprodukter, som ikke umiddelbart er tilgængelige i Danmark, men i andre europæiske lande er blevet identificeret via information om forgiftningstilfælde. Der er ikke generelt søgt på imprægneringsmidler, som er tilgængelige i andre EU-lande eller uden for EU. Hertil kan det noteres, at de større producenter/mærker, som leverer imprægneringsprodukter til den danske forbruger, ligger i EU. Virksomheder, som på internettet markedsfører produkter på dansk til danske forbrugere, kan meget vel være hjemmehørende i andre lande, og produkterne vil

blive sendt til forbrugerne fra adresser uden for landets grænser. Det er derfor for internethandelen vanskeligt at tale om et "dansk marked".

I anvendelseskategorierne "Friluftsudstyr" og "Fodtøj" blev der ved internetsøgningen både identificeret en række aerosol- og pumpe-sprays, og en række imprægneringsprodukter som er tiltænkt påføring med pensel eller anden påføringsmetode. Imprægneringsprodukter, som er tiltænkt påføring med pensel og/eller klud eller lignende, må dog forventes ikke at have samme brede anvendelse som en aerosol-spray eller pumpe-spray. De vil formentlig være mindre velegnede til imprægnering af produkter med ujævne overflader som eksempelvis en rygsæk.

De identificerede imprægneringsprodukter til hårde overflader, både inde og ude, blev ikke forhandlet i aerosol-sprays. Denne tendens sås også i anvendelseskategorien "tekstiler (beklædning)", hvor den typiske påføringsmetode af imprægneringsprodukter var imprægnering ved vask. Dog blev et enkelt imprægneringsprodukt til tekstiler med aerosol-spray identificeret.

Imprægneringsprodukterne i anvendelseskategorierne "All-round: læder, ruskind og tekstiler" og "Møbler (læder og stof)" og "Brandimprægnering" er alle, på nær et enkelt produkt, påført med aerosol-sprays. "Møbler (læder og stof)" og "Brandimprægnering" må forventes i vid udstrækning at blive anvendt indendørs af forbrugeren. Kombinationen af forventet indendørs anvendelse og påføringsmetode med aerosol-spray gør produkter i denne kategori særligt interessante mht. farevurdering. Dog vurderes imprægneringsprodukter med en brandhæmmende effekt ikke at være i fokus af nærværende projekt, hvorfor disse produkter ikke er udvalgt til de videre analyser.

Ved internetsøgningen var produktinformationer om mængdeanvendelse tilgængelige for ca. 1/5 af produkterne. Dette indebærer, at mængdeanvendelsen af ca. 4/5 af produkterne ikke blev oplyst på forhandlerens hjemmeside. Tabel 3 opsummerer produktinformationer for anvendelsesmængden i anvendelseskategorier, samt påføringsmetoder.

TABEL 3. Oversigt over påføringsmetode og anvendelsesmængde for de produkter, hvor anvendelsesmængde er oplyst.

Anvendelseskategori	Antal identificerede produkter	Påføringsmetode	Mængde, som anvendes
Friluftsudstyr (telte o. lign.)	3 stk.	Andet/ukendt: 1 stk.	18 m ² / L
		Aerosol-spray: 2 stk.	5-25 m ² / L
Udendørs hårde overflader	6 stk.	Andet/ukendt: 4	10-25 m ² / L
		Dyse ^a : 1 stk.	20-30 m ² /L
Indendørs hårde overflader (fliser, sten o. lign.)	6 stk.	Pumpe-spray: 5 stk.	10-100 mL/m ² (3,7-7,5 m ² /L ^b)
		Andet/ukendt: 1 stk.	7-10 mL/ m ²
Indendørs hårde overflader (glas)	1 stk.	Pumpe-spray	10-25 mL/m ²
All-round-læder: læder, ruskind og tekstil	1 stk.	Pumpe-spray	30-40 mL/m ²
Tekstiler (beklædning)	2 stk.	Vask	50-100 mL per stk. tøj
Møbler (læder)	1 stk.	Aerosol-spray	15-20 m ² /L
Møbler (tekstil)	1 stk.	Pumpe-spray	12-14m ² /L
Tæpper	1 stk.	Ukendt	25 m ² / L

^a: Disse produkter skal omhældes til sprøjte.

Anvendelseskategori	Antal identificerede produkter	Påføringsmetode	Mængde, som anvendes
---------------------	--------------------------------	-----------------	----------------------

^b: For et enkelt produkt blev anvendelsesmængden angivet i en anden enhed.

Det fremgår af tabel 3, at der kun for 3 imprægneringsprodukter med aerosol-spray bliver angivet anvendelsesmængde.

Som det også fremgår i kortlægningen af imprægneringsprodukter til tekstiler udarbejdet af Feilberg et al. (2008), er information om de kemiske komponenter af imprægneringsprodukterne i stor udstrækning ikke tilgængelig. Dette skyldes formentlig, at sammensætningen af imprægneringsprodukterne betragtes som forretningshemmeligheder, da producenterne vil undgå kopiering af imprægneringsmidlerne. Ved internetsøgningen i nærværende projekt er det ligeledes konstateret, at der kun for nogle få imprægneringsprodukter fremgår oplysninger om det kemiske indhold af produktet, herunder informationer om aktivstofferne. Af de identificerede imprægneringsprodukter var det for ca. 1/3 af produkterne muligt at identificere, hvilken kemisk stofgruppe aktivstoffet tilhører fra udbydernes hjemmesider, sikkerhedsdatablade (SDS) eller emballagen. Tabel 4 giver et overblik over disse imprægneringsprodukter, og hvilken anvendelseskategori de tilhører. Data er indhentet via billeder af emballagen, SDS og beskrivelser på leverandørens hjemmeside.

I de tilfælde hvor "Nano" har fremgået af produktet er dette noteret i kolonnen "Stofgruppe for aktivstoffet". Dette er dog ikke en stofgruppe eller et specifikt aktivstof, men vurderes relevant da det ofte dækker over aktivstoffer, som laver en nanofilm, se også Bilag 3. Overordnet vurderes betegnelsen "Nano" at blive anvendt til markedsføringsformål.

TABEL 4. Identificerede produkter med angivelse af stofgruppe for aktivstofferne.

Anvendelseskategori	Stofgruppe for aktivstofferne (som angivet af producent eller leverandør)	Antal (stk.)
Friluftsudstyr	"Nano" ^a	1
	Silikone	2
Udendørs hårde overflader	Silikone	2
	Silikone/siloxan	1
Indendørs hårde overflader	"Nano" ^a	8
	Siloxan	2
All-round: læder, ruskind og tekstiler	"Nano" ^a	3
	Silikone	2
	Fluorchemical Urethane	1
Tekstiler (beklædning)	Akryl Polymer Teknologi (APT)	2
	Paraffin og bivoks	1
	Polyuretanbaseret aktivt stof	1
	Siloxan	1
Møbler (læder og stof)	Ingen oplysning	
Fodtøj	Bivoks	1
	"Nano" ^a	1
	Siloxan	3
	Læderfedt og silikoneolie	1
Brandimprægnering	Ingen oplysning	
Andet	Silikone ("nano" ^a)	1

Anvendelseskategori	Stofgruppe for aktivstofferne (som angivet af producent eller leverandør)	Antal (stk.)
	Svinefedt	1
Tæpper	Siloxan	1

^a: "Nano" kan ikke kategoriseres som en aktiv stofgruppe, men vurderes relevant at inkludere.

Af tabel 4 fremgår det, at det kun for et enkelt produkt fremgår, at aktivstofferne er fluor-stoffer. For en række af produkterne, tilhører aktivstofferne gruppen siloxan/silikone. For flere imprægneringsprodukter er det angivet, at de indeholder en del andre aktivstof-grupper, såsom polyuretanbaseret aktivstof og "akryl polymer teknologi", men disse beskriver ikke kemi-indholdet yderligere. Da nogle PFAS kan bestå af polyuretan- og akrylpolymere med per- eller polyfluorerede sidekæder, kan oplysningerne meget vel dække over PFAS-baserede aktivstoffer.

For langt de fleste imprægneringsprodukter fundet i internetsøgningen var sikkerhedsdatablad ikke direkte tilgængeligt på udbyderens hjemmeside. Det kan for nogle produkter skyldes, at de mest/kun er beregnet til forbrugere, hvor sikkerhedsdatablad ikke er påkrævet. Dog kunne mange af sikkerhedsdatabladene fremskaffes ved en søgning specifikt herfor oftest på producentens egen hjemmeside. I mange tilfælde indeholdt sikkerhedsdatabladene ikke oplysninger vedr. imprægneringsproduktets kemiske komponenter. I de tilfælde, hvor der var oplyst indholdsstoffer, vedrørte oplysningerne oftest drivmidlerne eller opløsningsmidlerne i imprægneringsproduktet. Dette hænger sammen med det forhold, at der kun er krav om at inkludere kemiske stoffer, som klassificeres som farlige i henhold til principperne i CLP-forordningen, samt at nogle af aktivstoffer af producenten er karakteriseret som en polymer, hvilket gør at de er undtaget fra registrering under REACH og dermed normalt heller ikke er klassificeret i henhold til CLP.

5.2.2 Butiksbesøg

For at undersøge, om de produkter, som blev identificeret under internetsøgningen, var fyldestgørende, blev imprægneringsprodukter i to fysiske butikker gennemgået. Dermed blev imprægneringsprodukter identificeret ved internetsøgningen krydstjekket med udvalget tilgængelige for forbrugerne i fysiske butikker. De to butikker udvalgt til besøg blev valgt med det fokus at kunne krydstjekke med en type butik, der forventes at ligge mange steder i Danmark. De to butikker repræsenterer butikker, hvor det kan forventes, at der er et bredt udvalg af imprægneringsprodukter indenfor de udvalgte forbrugerkategorier (se sektion 5.1.1), og hvor der sælges de mere typiske imprægneringsprodukter. For at dække disse parametre blev der valgt et bygemarked og en outdoor butik, som begge tilhører større forretningskæder i Danmark.

Imprægneringsprodukter identificeret i de to fysiske butikker fremgår af tabellerne nedenfor. Resultatet af de to butiksbesøg fremgår også af Bilag 1, hvor produkterne fundet i de enkelte butikker er angivet.

TABEL 5. Imprægneringsprodukter i en fysisk outdoor butik.

Produkt nr.	Anvendelseskategori	Påføringsmetode	Også identificeret ved internetsøgning
14	Fodtøj	Pumpe-spray	Ja
29	Friluftsudstyr (telt o. lign.)	Pensel eller pumpe-spray	Ja
64	Tekstiler (beklædning)	Gnides på ^a	Ja
66	Tekstiler (beklædning)	Pumpe-spray	Ja

82	Friluftsudstyr (telt o. lign.)	Aerosol-spray	Ja
90	Tekstiler (beklædning)	Pumpe-spray	Ja
109	Læder	Klud	Nej
110	Læder	Klud	Nej

^a: Produktet er en blok, som gnides på tekstilet. ^a

De to produkter i ovenstående tabel, som ikke blev identificerede under internetsøgning, er begge voks-produkter. Disse produkter påføres ved brug af en klud. Sådanne produkter har ikke været i fokus ved identificeringen af imprægneringsprodukter. Derfor var det også forventeligt, at sortimentet i outdoorbutikken havde et udbud af voks-imprægneringsprodukter, som ikke blev identificerede under internetsøgningen. De øvrige imprægneringsprodukter i ovenstående tabel blev alle identificeret ved internetsøgningen.

TABEL 6. Imprægneringsprodukter identificeret i fysisk byggemarked.

Produkt nr.	Anvendelses-kategori	Påføringsmetode	Specifik anvendelse	Også identificeret ved internetsøgning
24	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o. lign.)	Pumpe-spray	Overflader f.eks. cement, murværk, mursten, beton, træbeklædning, træplader, gips, tørmur, kalkede overflader, m.fl.	Ja
81	Udendørs hårde overflader	Pensel/moppe	Sten og fliser	Ja
88	Friluftsudstyr (telt o. lign.)	Aerosol-spray	Udendørs tekstiler	Ja
93	Udendørs hårde overflader	Sprøjtepistol (ud fra billede)	Fliser	Ja
101	Udendørs hårde overflader	Pensel eller rulle	Komposit/WPC	Ja
103	Udendørs hårde overflader	Sprøjte eller pensel ^a	Træ	Ja
106	Udendørs hårde overflader	Pumpe-spray	Havemøbler og hegn af plast eller polyrattan ^b .	Ja

^a: Oplysning fra producentens hjemmeside. Hvilke type spray der kan anvendes til påføringen er ikke beskrevet.

^b: "Polyrattan" anvendes ofte for flettet plast.

Alle imprægneringsprodukter fundet i det fysiske byggemarked er også identificeret ved internetsøgningen.

Samlet var der således kun to produkter, som blev fundet i de fysiske butikker, som ikke var blevet identificeret ved internetsøgningen. Disse to produkter er begge voks-produkter til læder. Fokus i nærværende kortlægning har været at lave en screening af imprægneringsprodukter til den danske forbruger, både aerosol-spray, men også alternative produkter til disse.

Lædervoks betragtes ikke som alternativer til de typiske anvendelser af aerosol-spray, og derfor har screeningen ikke inkluderet sådanne produkter.

5.2.3 Kontakt til forhandlere/ tonnage screening

Der findes i Danmark ikke et register over kemiske produkter solgt til forbrugere. For at få et indtryk af tonnagen af forskellige produkter og produktområder blev der rettet henvendelse til forskellige leverandører og distributører i Danmark: 2 friluftsudstys-kæder, 2 byggemarkeder, 3 distributører, 2 møbelbutikker og 1 sko-kæde.

De fleste kontaktede forhandlere besvarede ikke henvendelserne eller vendte ikke tilbage med brugbare informationer. Det lykkedes at indsamle informationer om to anvendelsesområder: "Friluftsudstyr" og "Møbler".

Friluftsudstyr

En outdoor-butik tilhørende top-5 i Danmark mht. salg, vurderer at de alt i alt markedsfører ca. 30 forskellige imprægneringsprodukter inkl. lædervoks og atypiske imprægneringsprodukter (f.eks. tuber af silikone elastomer til telte). Af de mere typiske imprægneringsprodukter oplyste butikken, at de markedsfører 15-20 forskellige produkter fra to større producenter. Navnene på disse betegnes af fortrolighedshensyn henholdsvis som "Producent-A" og "Producent-B". Producent-A producerer imprægneringsprodukter, som anvendes meget bredt, og Producent-B producerer imprægneringsprodukter til sko, tøj og tasker. Producent-As mest solgte produkt indeholder ifølge produktinformationer silikone og det angives på produktet, at det anvendes på parasoller, telte og lign., men flere forhandlere af friluftsudstyr angiver, at produktet har en bredere anvendelse herunder tøj, selvom produktet ikke specifikt markedsføres til disse anvendelser. Én forhandler informerede, at de rådgav deres kunder om at anvende andre produkter til tøj, men at nogle kunder specifikt spurgte efter produktet for at kunne anvende dette på tøj. Dette indikerer, at forbrugere af imprægneringsprodukter ikke nødvendigvis følger vejledninger, men går efter effekten af imprægneringsproduktet. Samme forhandler markedsførte også produkter fra en tredje producent og fortalte, at dette typisk blev anvist til kunder som spurgte efter imprægneringsprodukter til overtøj. Efter kontakt med forhandlere af friluftsudstyr vurderes det, at tre mærker udgør en væsentlig del af markedet.

Møbel-imprægnering

Ved kontakt med forhandlere og distributører viste det sig, at særligt én producent dækker en meget stor andel af imprægneringsprodukter til møbelimprægnering. Produkter fra denne producent markedsføres af flere forhandlere, der markedsfører produkterne med egen emballage. Én af disse forhandlere oplyste om et årligt salg på 17.946 stk. imprægneringsprodukter til møbelimprægnering. Producenten af produktet blev kontaktet for yderligere information om tonnage og salg, men producenten var ikke villig til at levere oplysninger til undersøgelsen.

Feilberg et al. (2008) konkluderede, at det ikke var muligt at få oplysninger om tonnage fra de importører, de var i kontakt med under deres kortlægning af imprægneringsprodukter til tekstil-imprægnering, og de var ikke i stand til at estimere antallet af solgte produkter på det danske marked i 2008. I nærværende projekt har det heller ikke været muligt at få information vedr. tonnage, som kan bidrage med at vurdere de samlede tonnager eller hvilke anvendelsesområder, der repræsenterer de største tonnager på det danske marked. Flere forhandlere og distributører var meget imødekommende og interesserede i nærværende undersøgelse og gav udtryk for, at de gerne ville fremsende tonnager og statistikker vedrørende salg af imprægneringsprodukter. Dette blev dog ikke indfriet, og der er i nærværende undersøgelse ikke modtaget yderligere informationer om salg og tonnage af imprægneringsprodukter.

Ifølge European Aerosol Federation blev der Danmark i 2018 produceret ca. 4.600.000 enheder af aerosolprodukter (FEA, 2018). En kontaktet leverandør oplyser, at den danske produktion primært består af andre aerosolprodukter end imprægneringsprodukter, bl.a. kosmetiske produkter.

Fordelingen af produktionen i EU af aerosolprodukter til husholdninger fremgår af nedenstående tabel. "Tekstil- og stofplejeprodukter" og "sko- og læderplejeprodukter" må forventes i høj grad at udgøres af imprægneringsprodukter. Hertil kommer, at en del af produkterne inden for "Møbel voks og polering" måske vil kunne henregnes til imprægneringsprodukter, men det er uklart om imprægneringsprodukter til stof- og lædermøbler vil falde under denne anvendelseskategori. Da "andre" ikke er specificerede, er det ikke muligt at fastlægge, i hvilket omfang imprægneringsprodukter vil kunne være omfattet af denne kategori. Hvis det groft antages på basis af indbyggertal, at forbruget i Danmark svarer til 1% af produktionen i EU, fås, at der i 2018 blev anvendt godt 400.000 enheder af henh. "tekstil- og stofpleje produkter" og "sko- og læderplejeprodukter". Det svarer til, at hver af landets 2,7 mio. husstande¹¹ køber et af disse imprægneringsprodukter hvert 3. til 4. år.

TABEL 7. Produktion af aerosol-produkter til husholdning, 2018, i EU opdelt på anvendelseskategorier (FEA, 2018).

Anvendelseskategori	Antal (l.000 enheder)	Imprægneringsprodukter
Luftfriskere	623.773	Nej
Insekticider og plante-beskyttelses produkter	242.492	Nej
Andre	135.286	Måske
Møbel voks og polering	75.806	Ja, en del
Tekstil- og stofpleje produkter	41.640	Ja
Sko- og læderplejeprodukter	41.450	Ja
Badeværelse og køkken rengøring	20.335	Nej
Ovn rens	11.800	Nej

5.3 Mærkningsordninger for imprægneringsprodukter

BlueSign

Flere produkter bliver markedsført med mærkatet "Bluesign®". Mærkningsordningen vedrører fremstillingen af tekstiler til forbrugere og vedrører bæredygtighed. Hovedkvarteret ligger i Schweiz. På hjemmesiden for Bluesign®¹² står der beskrevet, at et Bluesign®-produkt bliver tilbudt af virksomheder, som har engageret sig til "Bluesign®systemet", som omhandler at produktet består af mindst 90% Bluesign®godkendt tekstiler og 30% Bluesign®godkendt tilbehør. På en leverandørs hjemmeside er Bluesign® beskrevet som "... den førende uafhængige teststandard for miljøvenlige produkter inden for tekstilindustrien og tager hensyn til alle miljø-mæssige aspekter – Både når det gælder materialeindhold, produktionsforhold, energiforhold ved produktion, miljøbelastning i brug og ved bortanskaffelse"¹³. Ifølge Bluesign®'s egen rapport, som specificerer mærkets grænser for kemiske stoffer i forbrugerprodukter, er visse PFAS begrænset (Bluesign, 2019).

Ni produkter mærket med Blue Sign blev identificeret.

¹¹ <https://www.dst.dk/da/Statistik/emner/befolkning-og-valg/husstande-familier-boern/husstande>

¹² <https://www.bluesign.com/en>

¹³ <https://www.spejdersport.dk/toko-eco-textile-proof-500ml-impraegnering>

Bra Miljöval

Under internetsøgningen fremkom et imprægneringsprodukt med mærkatet "Bra Miljöval". "Bra Miljöval" er den Svenske Naturfredningsforenings miljømærke¹⁴. Mærket er blevet kontrolleret under Global Ecolabelling Network's Internationalt Koordinerede Miljømærkningssystem (GENICES), som varetages af Global Ecolabelling Network (GEN). GEN er et internationalt netværk af miljømærkningsorganisationer, der arbejder for at fremme, forbedre og udvikle miljømærkning af produkter og tjenester.

Et enkelt produkt med mærket med "Bra Miljöval" blev fundet.

Svanemærket

Svanemærket er det officielle miljømærke i hele Norden. De Nordiske Miljømærkningsorganisationer er også medlem af Global Ecolabelling Network (GEN), som er et internationalt netværk af miljømærkningsorganisationer. Mærket er et bæredygtighedsmærke og kan tildeles produkter, som lever op til særlige kriterier vedrørende produktets samlede miljø- og sundhedsbelastning. Der er ikke specifikke kriterier for imprægneringsmidler, men nogle typer af imprægneringsprodukter vil kunne være indeholdt i kriterier for bredere produktgrupper. Imprægneringsprodukter til byggematerialer er som eksempel specifikt nævnt i kriteriedokumentet for kemiske byggeprodukter¹⁵.

Et enkelt produkt med Svanemærket blev identificeret, og produktet må derfor bl.a. ikke indeholde organiske fluorholdige stoffer.

¹⁴ <https://www.naturskyddsforeningen.se/bra-miljoval/det-har-ar-bra-miljoval>

¹⁵ <https://www.ecolabel.dk/da/blomsten-og-svanen/kriterier/vis-produktgruppe?produktgruppeid=097&projektgruppe=Svanen#tab:kriterier>

6. Imprægnering og toksiske effekter

Eksisterende viden om årsagen til de toksiske effekter ved indånding af nogle spray imprægneringsprodukter beskrives i nærværende kapitel.

6.1 Forgiftningstilfælde i Danmark

Der er i undersøgelsen modtaget information om forgiftningstilfælde registreret af Giftcentralen i perioden 2006 til 2020 (nuværende navn Giftlinjen). Det har for denne periode ikke været muligt at få så detaljerede oplysninger, som er rapporteret i en tidligere undersøgelse baseret på oplysninger fra 1991 til 2007, og den tidligere undersøgelse omtales derfor først.

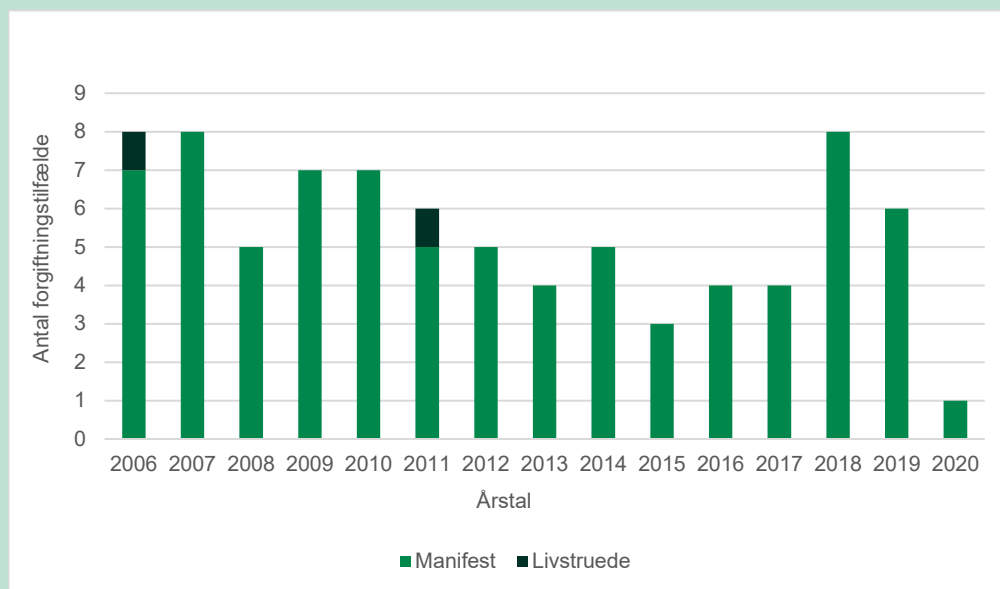
Forgiftningstilfælde fra Giftcentralen ved Bispebjerg Hospital, registreret fra 1991 til 2007, er beskrevet i Feilberg et al. (2008). Disse forgiftningstilfælde blev identificeret retrospektivt og inkluderede i alt 126 potentielle forgiftningstilfælde. Af disse blev 42 tilfælde udelukket, fordi produkterne ikke var imprægneringsprodukter eller fordi symptomerne ikke var relateret til inhalering, men udelukkende eksponering af øjnene. Det endelige tal for perioden 1. januar 1991 til 31. maj 2007 inkluderede dermed 84 tilfælde. Af disse tilfælde blev en effekt på ånde-rættet rapporteret for 92% af tilfældene; oftest sammen med andre symptomer som feber, kvalme, uroligt mave/tarmsystem og symptomer vedrørende det centrale nervesystem. Alvorlighedsgraden blev angivet som moderat til alvorlig for 58% af forgiftningstilfældene, mild for 37% og ingen forgiftning for 4%. De alvorligste tilfælde kunne kobles til behandling/imprægnering af møbler, som også udgjorde den overvejende del af forgiftningstilfælde. Nedenfor fremgår en tabel, som viser anvendelseskategorien for imprægneringsproduktet og antal forgiftningstilfælde.

TABEL 8. Forgiftningstilfælde registreret af Giftcentralen for perioden 1991-2007 fordelt på anvendelseskategorier for imprægneringsprodukt (Feilberg et al., 2008).

Anvendelseskategori	Antal forgiftningstilfælde
Møbel	54
Tekstil	9
Fodtøj	4
Keramiske overflader	4
Tæpper	2
Telte	2
Rideudstyr	1
Bilsæder	1
Forsegler til maling	1
Ukendt	6

Informationer om indholdsstoffer i produkterne var tilgængelig for halvdelen af de rapporterede forgiftningstilfælde i perioden 1991-2007. De aktivstoffer i imprægneringsprodukterne, som forårsagede flest forgiftningstilfælde, var fluorstoffer. Silikone indgik også i flere af imprægneringsprodukterne, og nogle produkter indeholdt begge typer af aktivstoffer.

I nærværende projekt er Giftcentralen ved Bispebjerg Hospital kontaktet med henblik på at opdatere antallet af historiske forgiftningstilfælde med spray imprægneringsprodukter for perioden 2007-2020. Det har dog ikke været muligt for Giftcentralen at anvende samme filter til dataudtræk fra deres database som i perioden 1991-2007. Derfor er det ikke muligt at sammenligne de to perioder. Nedenstående figur indeholder data modtaget fra Giftcentralen i nærværende projekt.



FIGUR 1. Forgiftningstilfælde registreret af Giftcentralen 2006-2020. (Manifest: meget syg, men ikke livstruende). Der er usikkerhed om, i hvilket omfang forgiftningstilfælde indberettes til Giftcentralen.

Nedenfor fremgår produktinformationer, modtaget fra Giftcentralen, for de forgiftningstilfælde, hvor der er søgt lægehjælp og der forekommer oplysninger i Giftcentralen. Produktinformationerne for alle relevante forgiftningstilfælde kunne ikke erhverves, og produktinformationerne nedenfor er derfor ikke dækkende for alle tilfælde hvor der er søgt lægehjælp. Grundet fortrolighedshensyn fremgår navne på producent og produkt ikke i de tilfælde, hvor dette har været oplyst. Det fremgår desuden af nedenstående, om det har været muligt at identificere produktet ved nærværende kortlægning:

- 2006 – livstruende forgiftningstilfælde.
Symptomer: Trykken for brystet og febril.
Produkt med indhold af dimethylether, heptan, ethylacetat, sec-butylacetat, fluoropolymer. Imprægneringsprodukt kunne ikke identificeres ved internetsøgning.
- 2011 – livstruende forgiftningstilfælde.
Symptomer: Feber, åndenød og høje infektionsparametre.
Ved internetsøgningen blev et produkt fra samme producent identificeret, produkt nr. 27. Imprægneringsproduktet som forårsagede forgiftningen blev beskrevet som et tekstil-imprægneringsprodukt, hvorimod produkt nr. 27 beskrives som et all-round imprægneringsprodukt. Det vurderes dog, at der kan være tale om det samme produkt, da produkt nr. 27 er fra samme producent og kan anvendes til tekstil. Dog må det forventes, at komponenterne i produktet kan være ændret siden 2011.

- 2019 – meget syg, men ikke livstruende. Ukendt produkt. Anvendelse indendørs.
Symptomer: Feber, åndenød hoste. Indlagt.
Imprægneringsprodukt kunne ikke identificeres ved internetsøgning.
- 2019 – meget syg, men ikke livstruende.
Symptomer: Feber og lav iltmætning.
Ved internetsøgningen blev et produkt fra samme producent til samme anvendelse identificeret, produkt nr. 95. Det er dog ikke helt sikkert, at der er tale om det samme produkt, da produktnavn ikke fremgik af produktinformationerne fra Giftcentralen.
- 2019 – meget syg, men ikke livstruende. Ukendt produkt. Anvendelse inde i telt.
Symptomer: Dårligt tilpas, åndenød, men ikke indlagt.
Imprægneringsprodukt kunne ikke identificeres ved internetsøgning.
- 2019 - meget syg, men ikke livstruende. Ukendt produkt. Ukendt anvendelse.
Symptomer: Trykken for brystet og svært ved at trække vejret.
Imprægneringsprodukt kunne ikke identificeres ved internetsøgning.
- 2020 – meget syg, men ikke livstruende. Ukendt produkt. Anvendelse indendørs (imprægnering af sofa)
Symptomer: Opkast, hovedpine, ikke indlagt
Imprægneringsprodukt kunne ikke identificeres ved internetsøgning.

Forgiftningstilfældene registreret hos Giftcentralen hos Bispebjerg Hospital er baseret på de forgiftningstilfælde, hvor brugeren af imprægneringsproduktet har søgt hjælp efter anvendelse af imprægneringsproduktet. Flere undersøgelser peger på, at der kan forekomme tilfælde af små påvirkninger af lungefunktionen, hvor brugeren af imprægneringsproduktet ikke søger lægehjælp, og at disse små påvirkninger kan have en effekt på lungernes funktion på længere sigt (f.eks. udvikling af astma eller KOL) (Sørli et al., 2019).

6.2 Forgiftningstilfælde i andre europæiske lande

I forbindelse med restriktionsdossieret for anvendelsesbegrænsning af sprayprodukter med TDFA'er¹⁶ (ECHA, 2017), blev der indsamlet data for forgiftningstilfælde. Data for Europæiske lande fra år 2000 og frem, fremgår af tabel 9.

TABEL 9. Rapporterede tilfælde af respiratoriske påvirkninger efter anvendelse af imprægneringsprodukter ved spray-påføring. Tilfældene er fra 2000 og frem og inkluderer data fra andre europæiske lande (DK ikke inkluderet). Baseret på ECHA (2017), hvoraf originalreferencer fremgår, samt oplysninger fra det Nationale Forgiftningscenter i Holland.

Land/ år	Produktnavn	Påføringsmetode og anvendelse	Aktivstoffer	Sandsynlig TDFA'er ¹	Opløsningsmiddel	Antal påvirket
Holland, 2002-2003	Forsk. produkter, ukendte navne	Spray Ukendt anvendelse	Fluorcarbon resin	+	n-heptan, blanding af opløsningsmidler	99
Holland, 2011	Ingen information	Aerosol-spray Fodtøj	Fluorcarbon polymer	+	Ingen information	1

¹⁶ (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silantriol og enhver af dets mono-, di- eller tri-O-(alkyl) derivater

Land/ år	Produkt navn	Påføringsmetode og anvendelse	Aktivstoffer	Sandsynlig TDFA'er ¹	Opløsningsmiddel	Antal påvirket
Holland, 2013-2015	HG protector for untreated wooden furniture HG water, oil, fat & dirt proof for leather HG water, oil, fat & dirt proof for textile Scapino trend spray Ukendt for 22 stk.	Spray Anvendelsesområde træmøbler, læder, tekstiler og ukendt.	Fluorcarbon polymer	+	Ukendt	26
Holland, 2016-2020	Ingen information	Ukendt anvendelse	Ukendt	Ukendt	Ukendt	54
Frankrig, 2003	Ingen information	Spray Læder og tekstil	Ingen information	+	Ukendt	1 (fatal)
Grønland, 2010	Stain Repellent Super®	Sprøjtepistol med højt tryk (135 bar) Indendørs hårde overflader - fliser	Ikke fluorede alkylsiloxaner	+	Hydrogeneret naphtha(C ₉ -C ₁₂)	40
Irland, 2006-2016 ²	3-4 forsk. produkter m. ukendt navn.	Aerosol-spray: 3 stk. Ukendt: 1 stk. Fodtøj: 2 stk. Tekstil: 1 stk. Træforsegler: 1 stk.	Ingen information	+	Ukendt Propanol og hydrocarboner Alkohol, isopropanol og petroleum	4
Schweiz, 2002-2003	Rapi-AquaStop (46% af tilfældene) K2R (27% af tilfældene) RapiIntemp (12% af tilfældene) Patina-Fala: 3 tilfælde)	Aerosol-spray og pumpe-spray (3 tilfælde) Anvendelse: Læder og tekstiler Hårde overflader indendørs - fliser (3 tilfælde)	Fluoreret acrylat polymer	+	Isoparaffinske hydrocarboner	180
Scotland, 2005	Rucoguard EPF 1610	Sprøjtepistol tilsluttet en kompressor Tekstil	Fluorcarbon polymer	+	Isopropanol	4
Spanien, 2004-2015	Ingen information	Spray Anvendelse: industri, rengøring og andre	Fluorerede silaner og fluorerede komponenter	+	Aromatiske eller iso-paraffinske hydrocarboner	5
Sverige, 2001-2015	6 forsk. produkter med	Aerosol-spray: 3 stk.	Fluorcarbon resiner	+	n-heptan, butylacetat, 2-propanol og isopropylacetat	98

Land/ år	Produkt navn	Påføringsmetode og anvendelse	Aktivstoffer	Sandsynlig TDFA'er ¹	Opløsningsmiddel	Antal påvirket
	ukendte navne	Ikke angivet: 3 stk. Anvendelse ikke angivet	Fluoreret polymer Fluoreret polymer Fluoreret polymer. Fluorcarboner Fluoreret polymer.		n-heptan, 2-propanol og ethylacetat 2-propanol og methylisobutylketon Isoparaffiner Tripropylenglykol Råoliedestillater og acetone.	
Tyskland, 2006	Magic Nano Glass og Ceramic Magic Nano Bath og WC	Aerosol-spray Hårde flader inden-dørs - badeværelse	(fluoro)silaner	++	Dimethylether og ethanol	154
Tyskland, 2006	Nano HiTech	Aerosol-spray Ukendt anvendelse	Ukendt	+	Ingen information	16
UK, 2003	Ingen information	Spray produkter	Fluorcarboner	+	Ingen information	1 (fatal)

¹ +++ Kendt for at være spray produkter, som indeholder en blanding af TDFA'er og organiske opløsningsmidler og sælges til den brede offentlighed. ++ Det er meget sandsynligt, at produktet indeholder TDFA'er og organiske opløsningsmidler og sælges til den brede offentlighed. + Produktet indeholder måske TDFA'er og organiske opløsningsmidler og sælges til den brede offentlighed. + Kendt for ikke at indeholde en blanding af TDFA'er og organiske opløsningsmidler.

TDFA'er = (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silanetriol tri-O-(alkyl) og enhver af dets mono-, di- eller tri-O-(alkyl) derivater.

²Data, som vedrører erhvervsmæssig eksponering, er ikke inkluderet i tabellen.

De tilgængelige data for forgiftningstilfælde viser, at imprægneringsprodukter med TDFA'er i organiske opløsningsmidler forårsager mange af tilfældene. Op til 50% af de registrerede forgiftningstilfælde i EU (DK ikke inkluderet) har siden 2000 muligvis været forårsaget af produkter med TDFA'er og organiske opløsningsmidler. Forgiftningstilfældene efter anvendelse af imprægneringsprodukter rapporteret i Danmark i perioden 1991-2007 har i følge ECHA (2017) ikke været forårsaget af TDFA'er.

6.3 Eksisterende viden om årsagen til de toksiske effekter

Flere undersøgelser og mange rapporterede casestudier har påvist, at imprægneringsprodukter anvendt af forbrugere har givet gener og forgiftning. Symptomerne har varieret, og er blandt andet afhængig af eksponeringstid og mængde samt indholdsstoffer i imprægneringsproduktet. Forgiftningssymptomer rapporteret efter anvendelse af imprægneringsprodukter forekommer typisk ved brug af aerosol-spray i et rum med begrænset ventilation.

Forgiftningssymptomer efter anvendelse af et imprægneringsprodukt kan opstå efter en latentstid på få minutter til flere timer. Ofte beskriver symptomerne som hoste, åndenød, brystsmerter, hovedpine, kulderystelser, temperatursvingninger og diarre. Ved nærmere undersøgelse af forgiftningstilfælde har man bl.a. kunnet konstatere kemisk lungebetændelse, nedsat ilt-mætning i arterieblod og infiltrative forandringer i lungerne, som ses på røntgenbilleder af brystkassen (forårsaget af væske i lungerne; lungeødem). Alvorlighedsgraden af rapporterede

forgiftninger varierer meget, og langt de fleste personer, som har fået en forgiftning efter anvendelse af et imprægneringsprodukt, kommer sig hurtigt igen. Flere casestudier beretter dog også om dødsfald (ECHA, 2017).

Et imprægneringsprodukt, som påføres med aerosol-spray, består typisk af opløsningsmidler, aktivstof(fer) og drivmidler, samt andre additiver og katalysatorer. De anvendte opløsningsmidler har sammen med aktivstofferne indflydelse på den sundhedsskadelige effekt. Scheepert et al. (2017) angiver, at produkter markedsført før 2000 typisk indeholdt opløsningsmidler i form af alifatiske hydrocarboner og nogle gange klorerede eller cykliske hydrocarboner. Hertil angives, at produkter markedsført efter år 2000 typisk indeholder vandige blandinger af glykoler og glykolethere, som opløsningsmidler. Nørgaard et al. (2010a) beskriver dog andre opløsningsmidler (2-propanol, ethanol og kerosene og vand), hvilket tyder på, at indholdsstofferne i imprægneringsprodukter varierer meget.

Drivmidlerne er typisk C₃-C₄-alkaner eller CO₂, og aktivstofferne er typisk en blanding af siloxaner eller akrylat-polymere med fluor-stoffer (Scheepert et al., 2017). Der er en bred videnskabelig konsensus om, at anvendelsen af drivmidler såsom propan og butan-isomere i sig selv ikke udgør en risiko for forbrugeren (Sheepers et al., 2017; Yamashita et al., 1995). Det kan dog ikke udelukkes, at synergistiske effekter mellem visse drivmidler og aktivstoffet kan forekomme (ECHA, 2017).

6.3.1 Toksiske effekter og størrelsesfordeling af aerosoler

Imprægneringsprodukter, som påføres et materiale med pensel eller klud, vil resultere i en eksponering, som primært udgøres af de flygtige organiske stoffer. Ved pumpe-spray og aerosol-spray dannes der aerosoler, som er meget små dråber af imprægneringsproduktet. Toksiciteten af et imprægneringsprodukt varierer og flere studier har påvist, at partikelstørrelsen af aerosolerne kan have en effekt på toksiciteten. Når påføring af et imprægneringsprodukt laver aerosoler, kan en del af disse partikler ende i bronkierne eller alveolerne (Nørgaard et al., 2010a), hvilket er påvist for både vandbaserede og opløsningsmiddelbaserede imprægneringsprodukter (Nørgaard et al., 2014). Aerosol-spray giver en mindre gennemsnitlig aerosolstørrelse end pumpe-spray (Feilberg et al., 2008), som betyder, at en større del af partiklerne kan ende i bronkierne eller alveolerne.

De fleste rapporterede forgiftningstilfælde forekommer efter anvendelse af et imprægneringsprodukt med aerosol-spray, hvor der indgår organiske opløsningsmidler, se tabel 9.

Aktivstoffer i imprægneringsprodukter er ofte faste eller flydende stoffer med meget lave damptryk. I aerosolerne forekommer både aktivstoffer og opløsningsmidler med forholdsvis høje damptryk, som til dels vil fordampe. Jo mindre aerosoler, jo hurtigere fordampning (Hinds, 1999). Dette medfører, at de aerosoler som forbrugeren eksponeres for, hovedsageligt består af aktivstofferne.

Feilberg et al. (2008) udførte systematiske målinger af fine aerosoler (< 1 µm) og nano-aerosoler (< 100 nm), dannet ved anvendelse af udvalgte sprayimprægneringsmidler på et stykke tekstil (ufarvet bomuld) i et analysekammer. Ved analysen målte størrelsen og mængden af aerosoler frigivet til luften i analysekammeret under brug af produkterne. Der blev foretaget målinger af indholdet i kammeret efter henholdsvis 1 og 7 min. Med forsøgsopstillingen skulle luften i analysekammeret svare til den luft brugeren eksponeres for i en brugssituation. Ved imprægneringsprodukter med aerosol-spray målte forfatterne en gennemsnitlig middelstørrelse på aerosoler i intervallet 50-200 nm. Middelværdien af aerosoldiameteren var for de fleste produkter lidt større efter 7 min. end efter 1 min., men stadig inden for det angivne interval. Ved anvendelse af en pumpe-spray målte en meget lille eller ubetydelig frigivelse af aerosoler.

ler i de målte partikelstørrelser ($<1\mu\text{m}$). Det blev konkluderet i Feilberg et al. (2008), at anvendelse af tekstilimprægneringsprodukter, der påføres med aerosol-spray (drivgas), medfører en betydelig udsættelse for fine og ultrafine aerosoler (nano-aerosoler).

Ved påføring af imprægneringsmiddel med aerosol-spray, er der altså potentielt en større eksponering for imprægneringsmidlets aktivstoffer. Der kan dog også forekomme en væsentlig eksponering ved anvendelse af imprægneringsprodukter som påføres med pumpe-spray, og der er rapporteret forgiftningstilfælde efter anvendelse af sådanne produkter (tabel 9). Nørgaard et al. (2009) undersøgte partikelstørrelsesfordelingen af aerosoler fra tre pumpe-sprays på en overflade og viste, at næsten alle de målte partikelstørrelser var i stand til at kunne nå bronkier og bronkioler ($< 10\mu\text{m}$), og at fraktioner af disse også var i stand til at nå alveolerne i lungerne ($< 4\mu\text{m}$).

6.3.2 Mekanismen bag toksiske effekter

Luftvejseksponering for imprægneringsprodukter kan forårsage akut respiratorisk sygdom i form af kemisk lungebetændelse, lungeødem og lungekollaps.

Vurderingen af om et imprægneringsprodukt kan være giftigt for brugere er kompleks, da det udover partikelstørrelsesfordelingen og partikelkoncentrationen også afhænger af de kemiske indholdsstoffer, samt af om effekten af disse indholdsstoffer kan forstærke hinanden.

Sammenhængen mellem et imprægneringsmidlets indholdsstoffer og dets potentiale for at forårsage akut respiratorisk sygdom er ikke endeligt afdækket, men flere studier peger på, at eksponering for imprægneringsprodukter kan påvirke lungerne med samme toksiske mekanisme (Larsen et al., 2014; Duch et al., 2014). Flere studier har vist, at væsken som dækker lungernes overflade bliver påvirket, og at dette har en sygdomsfremkaldende effekt (Sørli et al., 2018a; Yamashita et al., 1995; Sørli et al., 2020).

Overfladen i bronkiolerne og alveolerne, som er de små forgreninger i lungerne, hvori der kan ske en udveksling af ilt og kuldioxid, er dækket af en tynd væskefilm, som kaldes lungesurfaktant. Lugesurfaktanten er dermed den første barriere mellem luften, der trækkes ned i lungerne, og blodet. Lugesurfaktanten bliver produceret af celler kaldet "type II pneumocytter", og er et lipid-protein kompleks bestående af 90% fedtstoffer, primært fosfolipider og en mindre del kolesterol. De sidste 10% af lungesurfaktanten består af surfaktantproteiner (SP). Fire SP'er har en kendt funktion, SP-A, SP-D, SP-B og SP-C. De to proteiner, SP-A, SP-D, har en immun-regulatorisk funktion og SP-B og SP-C er små hydrofobe proteiner, som er med til at bevare den korrekte overfladespænding i bronkiolerne og alveolerne i samarbejde med fosfolipiderne. SP-B og SP-C sikrer nemlig, at fosfolipiderne dækker overfladen mellem luft og væske. Denne placering er essentiel for den dynamiske overfladespænding, når lungerne skiftevis spiles ud og trykkes sammen under ind- og udånding (hele afsnittet baseret på Sørli et al., 2018a).

Hvorvidt imprægneringsmidlet potentielt kan forårsage sundhedsskadelige effekter ved anvendelse afhænger ikke kun af aktivstoffet, men også af de andre indholdsstoffer og de kemiske reaktioner, der forekommer når produktet anvendes. Et *in vivo* studie med mus viste f.eks., at den giftige effekt var forårsaget af en synergistisk effekt¹⁷ mellem et fluor-aktivstof og opløsningsmidlet (Nørgaard et al., 2010a). Netop det forhold, at giftigheden af et imprægneringsprodukt er afhængig af både aktivstoffet og opløsningsmidlerne blev også vist i Nørgaard et al. (2014). I dette studie blev giftigheden af imprægneringsprodukter koblet med længden af kul-

¹⁷ Synergistisk effekt betyder, at stofferne forstærker hinandens virkning. Det betyder, at effekten af stofferne tilsammen, er større end summen af effekterne fra stofferne hver for sig.

stof-kæden af opløsningsmidlet. Overordnet viste studiet, at jo mere fedtopløseligt opløsningsmidlet er, jo mere toksisk er blandingen. Dermed kan giftigheden af et imprægneringsprodukt være meget afhængig af opløsningsmidlerne.

Ud fra resultaterne i studierne (Nørgaard et al., 2010a & 2014; Larsen et al., 2014), som viser at der kan være en synergistisk effekt mellem aktivstofferne og de øvrige indholdsstoffer i et imprægneringsprodukt, er det altså ikke nok at kende giftigheden af de enkelte indholdsstoffer for at vurdere om produktet potentielt kan forårsage akut respiratorisk effekt. I tilfælde af synergistiske effekter kan effekten af det endelige produkt således ikke beregnes med en additionsformel (som eksempelvis foreskrevet i CLP Forordningen) på basis af effekten af de enkelte indholdsstoffer, men kan kun bestemmes eksperimentelt (denne problematik er omtalt yderligere i Bilag 4. CLP-forordningen og synergistiske effekter)

Da der har været særlig fokus på imprægneringsprodukter indeholdende PFAS, foreligger der flest studier for giftigheden af disse. Studier, som påviser en giftig effekt af imprægneringsprodukter med andre aktivstoffer end PFAS, foreligger dog også. Duch et al. (2014) rapporterer om 39 forgiftningstilfælde i Grønland. Studiet analyserede for de kemiske komponenter i imprægneringsproduktet, samt undersøgte de toksikologiske egenskaber både *in vitro* og *in vivo* i mus. De kemiske analyser viste, at produktet indeholdt en ikke-fluoreret alkylsilan, isooctyl trimethoxysilan, samt en ukendt ikke-fluoreret alkylsilan og C₉-C₁₃ (hydrogeneret naphtha) som opløsningsmiddel. *In vivo* studierne viste, at lungerne påvirkes ved eksponering for imprægneringsproduktet, og *in vitro* studiet viste, at produktet påvirkede lungesurfaktantens funktion.

En vurdering af giftigheden af et imprægneringsprodukt vanskeliggøres af manglende oplysninger vedrørende indholdsstoffer. Pauluhn et al. (2008) rapporterede om flere alvorlige forgiftningstilfælde i Tyskland i 2006 efter anvendelse af tre produkter, "Magic Nano Glass & Ceramic" og "Magic Nano Bath & WC", sidstnævnte både som aerosol-spray og pumpe-spray. Pauluhn et al. (2008) eksponerede rotter for disse produkter i 4 timer, men reducerede eksponeringstiden for produktet "Magic Nano Glass & Ceramic" til 2 timer i nogle grupper, da flere dyr døde inden der var gået 4 timer. Studiet viste en dødelighed ved 2.269 mg/m³ for "Magic Nano Glass og Ceramic", og følgende analyser viste, at hele respirationssystemet var påvirket. Hertil havde rotterne, som var eksponeret for "Magic Nano Glass & Ceramic", inflammation i lungerne samt blødninger, lungeødem og fortykkelser af lungevævet. Koch et al. (2009) fulgte op på dette studie og analyserede indholdet i produkterne. Ifølge producenten indeholdt produktet ikke fluor. Analyser viste dog indhold af fluor, og forfatterne fandt det sandsynligt, at aktivstoffet var fluorerede silaner.

6.3.3 Andre påvirkninger

Rygning

Flere case-studier nævner, at rygning i forbindelse med eller kort efter imprægnering har været med til at forårsage forgiftning (Sawamoto et al., 2018; Scheepers et al., 2017). Graden af forgiftning er også foreslået at være afhængig af, hvorvidt personen er ryger og derfor allerede har påvirkede lunger (Sawamoto et al., 2018; Bennett et al., 2015). Scheepers et al. (2017) beskriver et casestudie, hvor cigaretter kontamineret med fluorerede polymerer højst sandsynlig har medført et forgiftningstilfælde i form af alvorlig kemisk lungebetændelse. Teflon-forbindelser er kendt for ved ophedning at kunne forårsage "polymer fume fever" og der er rapporteret et tilfælde af lungeødem på grund af pyrolytiske produkter fra disse polymerer (Jinn et al., 1998 som citeret i Feilberg et al., 2008).

6.3.4 Opsummering

På nuværende tidspunkt kan det ikke vurderes, hvorvidt et imprægneringsprodukt er giftigt eller ej, uden et studie af det enkelte produkt. Giftigheden af et imprægneringsprodukt afhænger

af den kemiske sammensætning af produktet. Typisk vil et imprægneringsprodukt bestå af aktivstoffer, opløsningsmidler samt drivmidler (Duch et al., 2014). Hertil vil partikelstørrelsesfordelingen og partikelkoncentrationen kunne påvirke toksiciteten. Aktivstoffer, aerosol-frigivelse, aerosolstørrelser og opløsningsmidler er i studier påvist alle at have en effekt på toksiciteten af et imprægneringsprodukt. Der er en bred videnskabelig konsensus om, at anvendelsen af drivmidler i sig selv ikke udgør en risiko for forbrugeren

Kompleksiteten af giftigheden for et imprægneringsprodukt har medført en bred variation i effekter på det respiratoriske system. Flere studier beskriver, at forskelle mellem de enkelte personer (inter-individuelle forskelle) gør, at det er svært at finde korrelationer imellem forgiftningstilfælde og inhalation af imprægneringsprodukter (Vernez et al., 2006; Duch et al., 2014).

Imprægneringsprodukter med fluor er de mest undersøgte produkter hvad angår årsag til toksiske effekter. Allerede i 1995 foreslog Yamashita et al. (1995), at toksiciteten af imprægneringsprodukter med fluorerede forbindelser kan forårsage en påvirkning af lungesurfaktanten. Flere studier har påvist, at den toksiske virkning af imprægneringsprodukter kan være forårsaget af, at overfladeaktive stoffer i produktet påvirker lungesurfaktanten (Yamashita et al., 1995; Fischer et al., 2012; Sørli et al., 2015). Selvom den videnskabelige evidens er tungest hvad angår imprægneringsprodukter med fluorerede forbindelser, har undersøgelser foretaget af Duch et al. (2014), Sørli et al. (2015) og Sørli et al. (2018a) påvist, at imprægneringsprodukter uden fluorerede komponenter, men med alkylsilan/siloxan også kan påvirke lungesurfaktanten (Sørli et al., 2015; Sørli et al. 2018a), samt have en sundhedsskadelig effekt i mennesker og mus (Duch et al., 2014; Sørli et al., 2018a).

På nuværende tidspunkt er det således svært at skelne imellem imprægneringsprodukter, som potentielt kan forårsage toksiske effekter for forbrugeren og imprægneringsprodukter, som ikke kan forårsage skade. Resultaterne tyder dog på, at der er større risiko for, at produktet kan forårsage skader, når der anvendes aerosol-spray med organiske opløsningsmidler.

7. Udvælgelseskriterier og produkter udvalgt til analyse

7.1 Udvælgelseskriterier

På baggrund af kortlægningen og informationer vedr. forgiftningstilfælde blev der i samråd med Miljøstyrelsen udvalgt 15 imprægneringsprodukter til videre analyse i projektets fase 2-4. Disse imprægneringsprodukter er udvalgt ved brug af udvælgelseskriterier fastsat i samråd med Miljøstyrelsen.

Udvælgelseskriterier

Påføringsmetode

Tonnage

Anvendt mængde og anvendelseskategorier

Forgiftningstilfælde

De følgende afsnit beskriver hvert udvælgelseskriterie.

7.1.1 Påføringsmetode

I nærværende rapport skelnes der mellem følgende tre typer af påføringsmetoder for imprægneringsprodukter:

- Aerosol-spray
- Pumpe-spray
- Spray-fri

Til de videre analyser prioriteredes imprægneringsprodukter, som påføres med aerosol-spray, dels fordi denne påføringsmetode tidligere har vist at producere mindre aerosoler (i gennemsnit) end pumpe-spray, dels fordi imprægneringsprodukter med aerosol-spray er noteret i de fleste de forgiftningstilfælde, hvor der fremgår produktinformationer.

7.1.2 Tonnage

Det har i nærværende projekt ikke været muligt at få et overblik over, hvilke anvendelseskategorier som har den største markedsandel for imprægneringsprodukter. Resultatet af kortlægningen viser dog, at relativt få producenter inden for hver anvendelseskategori dækker store markedsandele. Det har ved udvælgelse af produkterne været prioriteret at udvælge produkter fra større forretningskæder, som forventes at blive solgt i større skala både via internetsalg og i fysiske butikker. Anvendelsesområder med flest identificerede produkter under kortlægningen er også prioriteret.

7.1.3 Anvendt mængde og anvendelseskategorier

Imprægneringsprodukter, som typisk anvendes indendørs, er prioriteret i udvælgelsen. Af disse er imprægneringsprodukter, som påføres større overflader, særligt prioriteret. Relevante indhentede informationer for dette udvælgelseskriterie fremgår af tabel 2.

7.1.4 Forgiftningstilfælde

Produktspecifikke informationer for nogle af de imprægneringsprodukter, som har forårsaget forgiftningstilfælde i Danmark 2006-2020, er modtaget fra den danske Giftlinje ved Bispebjerg

Hospital. Disse produktinformationer er bl.a. blevet anvendt til at undersøge, om disse imprægneringsprodukter var at finde på markedet. Denne specifikke produktsøgning er blevet suppleret med søgning efter imprægneringsprodukter, som har forårsaget forgiftningstilfælde registreret i Holland i perioden januar 2015 til juni 2020 (modtaget fra det Nationale Forgiftningscenter i Holland). Generelt har de modtagne produktinformationer fra begge institutioner været sparsomme, og det har været svært at vurdere, om imprægneringsprodukter identificeret ved internetsøgningen er identiske med imprægneringsprodukterne, som har forårsaget forgiftningstilfælde. Nogle af produktinformationerne vedrører produkter, som har forårsaget forgiftningstilfælde for flere år siden, og det er uvist, om de kemiske indholdsstoffer er blevet ændret. Dog forekommer det sandsynligt, at det kan være det samme produkt, og disse produkter er derfor vurderet relevante til videre analyse.

7.2 Produkter udvalgt til videre analyse

Der er ved brug af ovenstående udvælgelseskriterier og i samråd med Miljøstyrelsen udvalgt 15 produkter til videre analyse i nærværende projekt. Fjorten ud af 15 produkter påføres med aerosol-spray, og et enkelt påføres med pumpe-spray. Et enkelt produkt, nr. 108 blev ikke modtaget efter bestilling og ordren blev annulleret. Samlet antal produkter analyseret blev dermed 14 produkter.

TABEL 10. Produkter udvalgt til videre analyse.

Produkt nr.	Geografi	Kategori	Påføringsmetode	Anden information
9	DK	All-round: læder, ruskind og tekstil	Aerosol-spray	Indeholder silikone
26	DK	All-round: læder, ruskind og tekstil	Aerosol-spray	Indeholder silikone
27	DK	All-round: læder, ruskind og tekstil	Aerosol-spray	"Nano" Anvendelse af produktet har måske medført forgiftning
35	DK	All-round: læder, ruskind og tekstil	Aerosol-spray	Indeholder silikone
40	DK	All-round: læder, ruskind og tekstil	Aerosol-spray	Indeholder silikone "Nano"
45	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Pumpe-spray	Indeholder methanol
54	DK	Fodtøj	Aerosol-spray	Indeholder silikone Anvendelse af produktet har måske medført forgiftning
70	DK	Friluftsudstyr (ski)	Aerosol-spray	"Bionedbrydelig"
82	DK		Aerosol-spray	Indeholder silikone
88	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Aerosol-spray	
89	DK	Møbler (læder)	Aerosol-spray	
91	DK	Møbler (læder)	Aerosol-spray	
100	DK	Tekstiler (beklædning)	Aerosol-spray	PFOA-PFOS fri
102	NL	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Aerosol-spray	
108 ^a	UK	All-round: læder, ruskind og tekstil	Aerosol-spray	Indeholder fluor-stof

Produkt nr.	Geografi	Kategori	Påførringsmetode	Anden information
^a Dette produkt blev ikke modtaget efter bestilling og ordren blev annulleret, hvorfor dette produkt ikke indgår i de videre analyser.				

8. *In vitro* test af hæmning af lunge surfaktant funktion

8.1 Introduktion

Som beskrevet i kapitel 6, er de vigtigste toksiske effekter af imprægneringsmidler forbundet med ændringer i langesurfaktantens funktion. Hæmning af denne kan derfor bruges som en indikator for de udvalgte imprægneringsprodukters farepotentiale. Tidligere undersøgelser har vist, at hæmning af langesurfaktanten i bioassays forudsiger effekter *in vivo* (inhalation hos mus) med 86% nøjagtighed (Sørli et al., 2018 b).

De 14 udvalgte produkter (kapitel 7.2) blev indledningsvist testet for deres kompatibilitet med testsystemet. To af produkterne (produkt nr. 89 og 100) kunne ikke testes, da de beskadigede udstyret. De 12 produkter, til imprægnering af forskellige overflader, blev testet for deres evne til at hæmme funktionen af langesurfaktanten i et *in vitro*-assay beskrevet detaljeret i Sørli et al. (2018b). I denne analyse anbringes en dråbe langesurfaktant på en piedestal med en hul base. Basen er forbundet til en væskefyldt sprøjte monteret i en computerstyret trinmotor, som gør det muligt at skubbe væske ind i dråben og fjerne væsken igen i en frekvens og et omfang, der efterligner overfladeareal-ændringen under vejtrækning. Dråben sidder i et eksponeringskammer, hvor aerosoler af testproduktet kan indføres i toppen af kammeret og fjernes i bunden af kammeret. Den deponerede dosis af testproduktet kan estimeres fra den masse, der afsættes på en såkaldt "quartz crystal microbalance" (QCM), som er en meget fin vægt, placeret ved siden af dråben.

8.2 Materialer og metoder

8.2.1 Aerosolisering af produktet og eksponering

Alle produkter blev aerosoliseret¹⁸ på samme måde. Et enkelt produkt var en pumpe-spray, og for dette specifikke produkt blev væsken fjernet direkte fra flasken. Resten af produkterne (11 ud af 12 produkter) var aerosolsprays under tryk, og blev sprøjtet i et hætteglas (ca. 5 mL blev opsamlet inden aerosolisering). Væsken blev straks derefter trukket ind i en gas-tæt sprøjte og anbragt i en sprøjtepumpe (Legato 100 Syringe Pump, KD Scientific, USA). Infusionshastigheden (hvor meget der sprøjtes ud af sprøjten i en given tid) var justerbar på pumpen. Alle produkter blev testet med en infusionshastighed på 0,1 mL/min i op til 5 minutters eksponering. Hvis denne infusionshastighed ikke hæmmede langesurfaktanten i løbet af de 5 minutter, blev infusionshastigheden øget. Produktet blev ført fra sprøjten ind i en trykluft-nebulisator (forstøver) (Pit nr. 1 (Wong et al., 1982)). Forstøveren blev forbundet med eksponeringskammeret ved hjælp af glasrør. Eksponeringskammeret havde en hul base med lufthuller, og luft blev suget ud gennem bundpladen for at sikre strømning gennem kammeret. En QCM blev anbragt tæt på dråben af langesurfaktanten (se nedenfor) for at måle den deponerede masse af aerosoler under testen. Den målte masse blev anvendt til at estimere den dosis, der var nødvendig for at hæmme funktion af langesurfaktanten.

8.2.2 Målinger af langesurfaktant

En dråbe langesurfaktant (10 µL af 2,5 mg/mL Curosurf i en buffer indeholdende 0,9% NaCl, 1,5 mM CaCl₂, og 2,5 mM HEPES, indstillet til pH 7,0) blev anbragt på en hul piedestal. Piedestalen var forbundet til en motoriseret sprøjtepumpe, der kan indstilles til at tilføje og fjerne væ-

¹⁸ Aerosolisering er den proces, hvor der dannes små aerosoler af imprægneringsmidlerne.

ske fra dråben ved et defineret volumen og frekvens. Dråbens cyklus blev udført med en ændring af arealet på ca. 30% og en frekvens på 3 sekunder for at simulere vejtrækning i lungerne. Under testen tog et kamera fem billeder i sekundet af den baggrundsbelyste dråbe. En ADSA¹⁹-software (Saad & Neumann, 2016) blev brugt til at analysere billederne og beregne dråbens overfladespænding. Efter en "baseline"-periode på 40 sekunder blev lungesurfaktanten eksponeret i op til 5 minutter, og dataene blev analyseret umiddelbart efter afslutning af testen.

8.2.3 Dataanalyse og intern kontrol

En velfungerende lungesurfaktant skal opnå en lav minimumoverfladespænding ved de fastsatte betingelser (30% kompression, 3 sekunder cyklusser). Derfor blev aerosol-eksponeringen ikke startet, før en baseline med en minimum overfladespænding under 5 mN/m blev nået, og eventuelle tests, der ikke opfyldte disse kriterier, blev udelukket fra analysen. Den hæmmende dosis blev defineret som den mængde, der befandt sig på QCM'en på det tidspunkt, hvor den første minimale overfladespænding var over 10 mN/m.

For at vurdere funktionen løbende over flere dage blev en intern positiv kontrol inkluderet (NFP1 i tabel 11 og figur 2). På grund af tidsbegrænsninger blev NFP1 (nanofilmprodukt 1) inkluderet i halvdelen af testdagene. Den positive kontrol var en TDFA i et organisk opløsningsmiddel, der tidligere er blevet undersøgt grundigt. NFP1 er beskrevet i flere videnskabelige artikler, og dets toksicitet, både for lungesurfaktanten og for aerosol-eksponerede mus, er tidligere blevet offentliggjort (NFP1 er også blevet omtalt som "POTS" (1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltriethoxysilane) og "non-absorbing floor materials") (Sørli et al., 2018b; Nørgaard et al., 2010a; Nørgaard et al., 2014). Salg af dette produkt til private forbrugere er nu begrænset i henhold til bilag XVII, indgang 73 i REACH, som beskrevet i kapitel 2.

8.2.4 Aerosolmålinger i surfaktometer-kammeret

Aerosolernes antals-koncentration og størrelsesfordeling i surfaktometer-kammeret blev målt ved hjælp af en såkaldt "electrical low pressure impactor" (ELPI, ELPI+, Dekati, Finland). Alle målinger i denne serie blev udført samme dag og fulgte den samme protokol. Produktet blev aerosoliseret som beskrevet ovenfor ved en infusionshastighed på 0,1 mL/min. Aerosolen fik lov til at nå en stabil tilstand i kammeret som bestemt af koncentrationerne målt med ELPI. Efter måling ved steady-state blev forstøveren skyllet med 1 mL 96% ethanol. Før aerosolisering af det næste produkt blev kammeret tømt ved gennemstrømning med luft. Den næste aerosolisering blev startet, når ELPI målte baggrunds niveauer af partikler (<800 partikler/cm³).

8.2.5 Sammenligning af toksicitet

Den hæmmende dosis blev sammenlignet med den hæmmende dosis af NFP1 (den positive kontrol) og udtrykt som en hæmningsfaktor.

8.3 Resultater

Den hæmmende dosis blev for hvert imprægneringsprodukt bestemt ved hver gentagelse af testen. Den gennemsnitlige hæmmende dosis og standardafvigelsen (SD) blev beregnet for hvert produkt (opsummeret i tabel 11). Den laveste hæmmende dosis blev fundet for den positive kontrol ($21,48 \pm 13,5$ ng/cm²). Af de testede produkter havde produkt nr. 88 den laveste hæmmende dosis ($53,4 \pm 17,7$ ng/cm²), og produkt nr. 70 havde den højeste hæmmende dosis ($293,8 \pm 29,3$ ng/cm²). Den hæmmende dosis kunne ikke bestemmes for to produkter (nr. 54 og nr. 45), som blev testet ved infusionshastigheder på henholdsvis 0,75 og 1 mL/min i 5 minutter uden hæmning.

¹⁹ ADSA: Aksesymmetrisk analyse af dråbeform

Hæmningsfaktoren blev beregnet for at kunne rangordne produkterne. Hæmningsfaktoren udtrykker forholdet mellem den hæmmende dosis af produktet sammenlignet med den hæmmende dosis af kontrol NFP1 dvs. jo højere værdi, jo lavere er produktets evne til at hæmme lungesurfaktanten.

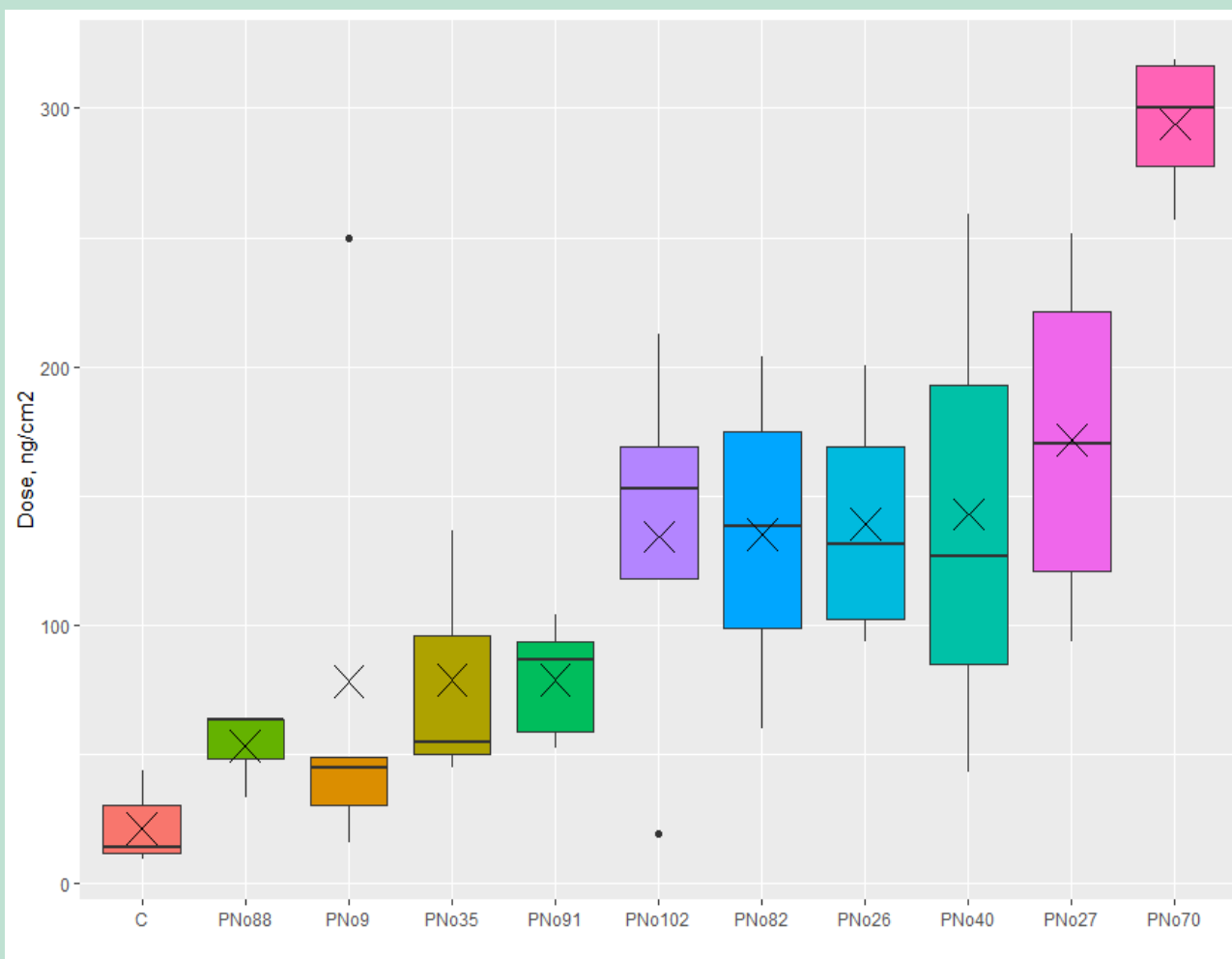
TABEL 11. Resultater af *in vitro* test for hæmning af lungesurfaktanten (hver test blev udført mindst 3 gange).

Pro- dukt nr.	Type	Hæmmende dosis $\pm$ sd (ng / cm ²)	Hæmnings- faktor ^a	Antal gentagelser	Den højeste testede infu- sionsha- stighed (mL / min)	Positiv kontrol inkluderet
9	Aerosol-spray	78,0 $\pm$ 97,0	4	5		J
26	Aerosol-spray	139,3 $\pm$ 49,6	6	4		J
27	Aerosol-spray	171,5 $\pm$ 72,4	8	4		N
35	Aerosol-spray	78,7 $\pm$ 50,3	4	3		N
40	Aerosol-spray	142,9 $\pm$ 109,1	7	3		N
45	Pumpe-spray	Ingen hæmning			1 (ikke hæmmet)	J
54	Aerosol-spray	Ingen hæmning			0,75 (ikke hæmmet)	N
70	Aerosol-spray	293,8 $\pm$ 29,3	14	4		N
82	Aerosol-spray	135,1 $\pm$ 62,8	6	4		N
88	Aerosol-spray	53,4 $\pm$ 17,7	2	3		J
91	Aerosol-spray	79,0 $\pm$ 22,6	4	5		N/J
102	Aerosol-spray	134,2 $\pm$ 81,7	6	4		N/J
NFP1	Pumpe-spray	21,5 $\pm$ 13,5		7		-

N: nej, J: ja

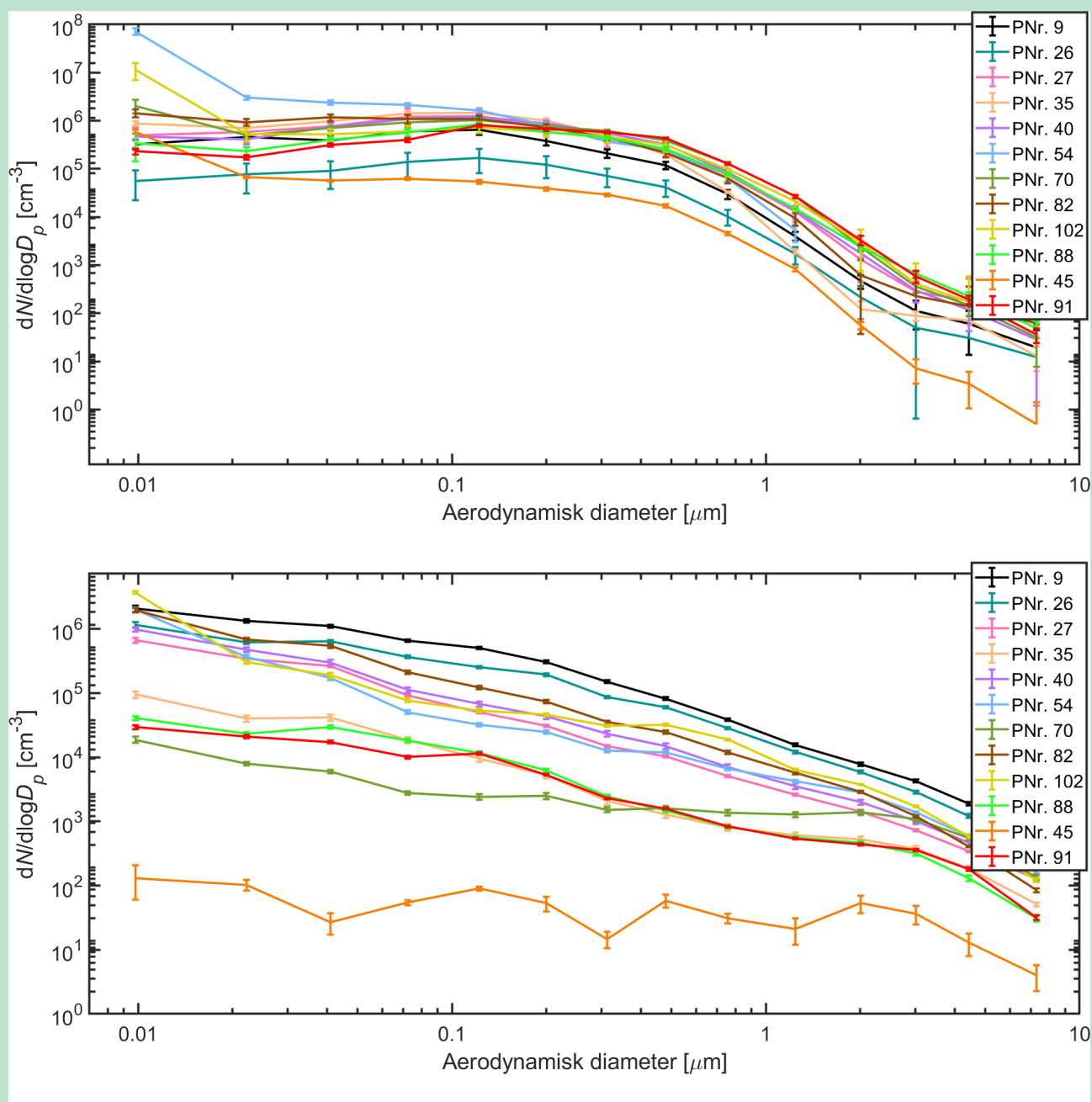
^a Hæmningsfaktoren udtrykker forholdet mellem den hæmmende dosis af produktet sammenlignet med den hæmmende dosis af kontrollen (NFP1).

Den hæmmende dosis af hvert produkt er yderligere illustreret i nedenstående figur. Linjer i kassediagrammet svarer til medianværdien for den hæmmende dosis og krydser betegner den gennemsnitlige hæmmende dosis.



FIGUR 2. Den hæmmende dosis for hvert produkt. Linjen i boksdiagrammet svarer til medianværdien af den hæmmende dosis, og krydsene viser den gennemsnitlige hæmmende dosis. Afvigere (outliers) er markeret med prikker. C er kontrolproduktet NFP1.

Partikelstørrelsesfordelingen af aerosolerne i surfaktometer-kammeret viste, at partikelstørrelsesfordelingen for de forskellige produkter var ens, når de blev genereret ved hjælp af forstøveren (figur 3, toppanel). Partikelstørrelsesfordelingen fra eksponeringskammeret blev genereret ved almindelig brug af produkterne, som beskrevet i afsnit 8.2, dvs. dysen på spraydåsen eller pumpesprayen, og viser at partikelstørrelsesfordeling adskiller sig fra fordelingen målt i surfaktometer-kammeret (figur 3, nederste panel). Forstøveren danner en partikelstørrelsesfordeling i det testede område (0,01 – 10 µm), som er sammenlignelig med fordelingen i dette område observeret ved almindelig brug af produkterne. Men for nogle af produkterne (35, 70, 88 og 91) blev der observeret færre små partikler, hvilket kan have en betydning for lungedeposeringen. For produkt nr. 45 var størrelsesfordelingen meget anderledes, da den originale beholder var en pumpespray. Dette viser, at forstøveren skaber ensartede partikelstørrelsesfordelingsprofiler, mens de originale beholdere skaber en aerosol, der er afhængig af f.eks. tryk og dysens geometri.



FIGUR 3. Aerodynamisk diameter af aerosoler genereret af de forskellige produkter. I det øverste panel: målingerne foretaget i surfaktometer-kammeret. I det nederste panel: målinger foretaget i eksponeringskammeret, der anvendes til at lave simuleringer af produktanvendelse, som beskrevet i afsnit 8.4

8.4 Diskussion

Ved at beregne hæmningsfaktoren for produkterne kunne produkterne rangordnes. To produkter hæmmede ikke lungesurfaktanten (produkt nr. 54 og nr. 45). Af de resterende ti produkter var den hæmmende koncentration to til otte gange højere end for NFP1. For et produkt (nr. 70) var hæmningskoncentrationen 14 gange højere end hæmningskoncentrationen af NFP1. Den fysiologiske relevans af de koncentrationer, der hæmmede lungesurfaktanten *in vitro*, er

på nuværende tidspunkt ikke bestemt, men som nævnt ovenfor er det tidligere vist, at hæmning i lungesurfaktant-bioassay (*in vitro* målinger som gjort her) kan forudsige *in vivo* virkninger med 86% nøjagtighed.

Der er nogle udfordringer i relation til fortolkningerne af resultaterne, da produkterne ikke kunne testes med deres originale forstøver, dvs. dysen på dåsen/beholderen. Test af lungesurfaktanten kræver en jævn og kontrolleret strøm af produktindholdet. Brug af den samme forstøver kan ændre aerosolpartikelstørrelsesfordelingen væsentligt for nogle af produkterne, f.eks. produkt nr. 45 (figur 3). Til gengæld resulterer test af produkterne med den samme forstøver i en bedre sammenligning mellem imprægneringsmidlerne.

Nogle af produkterne, især nr. 26 og nr. 102, genererede meget gas i sprøjten under testningen. Dette gjorde det vanskeligt at kontrollere mængden af aerosoliseret produkt, idet bobler/gas skubbede det meste af produktet fra sprøjten ind i forstøveren på kort tid. Vanskeligheden resulterede i variation af den beregnede hæmmende dosis.

9. Kemiske indholdsanalyser

9.1 Introduktion

For at få information om den kemiske sammensætning af imprægneringsmidlerne blev alle 14 udvalgte og indkøbte produkter (afsnit 7.2) analyseret for forekomst af totalt fluor, PFAS og siloxaner samt andre vigtige organiske komponenter.

Den kemiske analyse bestod af en indledende screening efterfulgt af en produkt-specifik analyse af særligt udvalgte produkter. De produkt-specifikke analyser blev foretaget på produkter udvalgt på basis af den indledende screening og af resultaterne fra *in vitro* testen for hæmning af lungesurfaktantens funktion (kapitel 8).

Den kemiske analyse i dette projekt bestod af kernemagnetisk resonans (NMR²⁰) spektroskopi i kombination med gas- eller væske-kromatografi/massespektrometri (GC-MS eller LC-MS). Traditionelt er massespektrometri blevet anvendt som en primær metode til påvisning, identifikation og kvantificering af ukendte komponenter. NMR-spektroskopi giver mulighed for analyse af rent stof på flydende eller fast form, hvor stofferne bevarer deres integritet fuldt ud eller med minimal ændring. Visse NMR-metoder tillader kvantificering uden brug af interne standard. Det er ikke almindeligt at bruge NMR-spektroskopi som en primær metode til produktanalyse, som i dette projekt, men erfaringen fra andre undersøgelser har vist, at det har givet gode resultater.

9.2 Indledende screening

9.2.1 Prøveudtagning

Prøver fra produkterne blev udtaget med et fleksibelt plastrør fastgjort til dysen på produktet. Der blev ikke observeret nogen kraftig udvikling af gas. Indholdet blev opsamlet i et reagensglas af plast. 2-5 mL blev opsamlet fra hver beholder. Vægt og volumen blev målt til beregning af densitet.

Prøverne til de forskellige analyser, blev taget hurtigt efter modtagelse af produkterne. Dog var det vanskeligt at måle volumen og bevare prøvens integritet, da de stadig indeholdt gasser på flydende form (drivmidler såsom propan/butan blanding dimethylether, eller kuldioxid), som hurtigt fordampede ved håndteringen. Alle målinger er derfor semikvantitative.

Produkt nr. 45 er vandbaseret. Derfor blev prøven ekstraheret med dichlormethan i NMR-analyser og blandet med methyl-tert-butylether (MTBE) før fortynding med methanol i LC-MS analyserne og hexan i GC-MS analyserne.

9.2.2 NMR-spektroskopi

To typer af både ¹H og ¹³C-spektre i deuteret kloroform (med den tungere hydrogen isotop, deuterium) blev optaget med henholdsvis den intakte prøve og med samme prøve efter fordampning af flygtige stoffer. Deuteret kloroform blev anvendt som opløsningsmiddel for at undgå at optage et interfererende signal fra protonerne i opløsningsmidlet. Det relative indhold af komponenterne blev bestemt.

Flere produkter deponerede et uopløseligt hvidt bundfald ved langsom fordampning af flygtige komponenter. Disse blev ikke analyseret yderligere.

²⁰ NMR = Nuclear Magnetic Resonance

9.2.3 GC-MS-analyser

GC-MS-analyser blev udført på et GC-Orbitrap instrumentet i "full-scan" og med den højeste mulige masseopløsning på 120.000. Der blev anvendt to typer teknikker. En teknik med injektion af fortyndede væske-prøver og en teknik med injektion af gas-fasen over ufortyndet sprayindhold. Der blev anvendt forskellige temperaturprogrammer. Resultatet af disse to forskellige tests var ret ens.

9.2.4 LC-MS analyse

Fortyndede prøver (methanol opløsninger) blev analyseret på tre måneder: I en scannings-tilstand for positive ioner (m/z - 30-1.500), i en scannings-tilstand for negative ioner (m/z - 30-1.500) og i selektiv reaktionsovervågning-tilstand (SRM-tilstand) for et standardsæt af perfluor-carboxylsyre og perfluorsulfonsyre. I scanningerne blev der især holdt øje med ioner rapporteret i forbindelse med analyser af TDFA'er. Ingen af sådanne ioner blev påvist.

9.2.5 TOF - total organisk fluor

Desværre var baggrundsforureningen høj i alle målingerne, og analysen bekræftede kun, at fluorindholdet var under 0,3% (vægtbaseret) i alle produkter undtagen produkt nr. 45, hvor den var under 0,7%. Dette produkt viste sig at være en vandbaseret blanding og havde ikke en hæmmende virkning på lungesurfaktanten (*in vitro*) (kapitel 8), og blev derfor udelukket fra yderligere indholdsanalyser.

9.2.6 Resultater af den indledende screening

Resultaterne af den indledende screening er vist i tabel 12 sammen med indsamlet data om den kemiske sammensætning fra sikkerhedsdatabladene (SDS'erne).

Organosilicium-forbindelser relateret til polydimethylsiloxan (CAS nr. 63148-62-9, "Dimethicone"), en almindelig komponent i produkter til personlig pleje, blev fundet i alle prøver undtagen tre. Deres identifikation var baseret på ^1H -NMR-spektret, hvor signalerne var i et meget karakteristisk område på 0-0,2 ppm. I fase 2 af de kemiske indholdsanalyser blev disse fund yderligere undersøgt ved NMR-spektroskopi af standarder og ved specialiserede GC-MS-metoder (se afsnit 9.3).

Efter den indledende screening for kemisk indhold blev produkterne inddelt i otte forskellige grupper:

Produkt nr. 35, 82, 88 og 91 var meget ens, da de alle bestod af en opløsning af hydrogeneret naphtha i lette kulbrinter som eksempelvis pentan, hexan, isohexan og heptan, hvor der er indikationer på tilstedeværelsen af polydimethylsiloxan, samt propan/butan-blanding som drivmiddel ²¹.

Produkt nr. 9 og 26 var også meget ens. I modsætning til den foregående gruppe havde de et temmelig lavt indhold af tunge naphtha-kulbrinter. Polydimethylsiloxan blev identificeret i alle produkterne.

En anden gruppe bestod af 27, 40 og 54, hvor den tunge del var naphtha-baseret, men opløsningsmidlet var isopropanol med tilsætning af butylacetat. Polydimethylsiloxan var også til stede.

Produkt nr. 45 var et vandbaseret produkt og indeholdt spor af ethanol, kulbrinter og polydimethylsiloxan.

²¹ Sikkerhedsdatabladet for produkt nr. 91 angiver at drivmidlet var CO₂.

Produkt nr. 70 var unikt sammenlignet med de øvrige produkter, og var en enkel blanding af dihexylether (ca. 20%) og ethanol (ca. 80%). Der var ingen polydimethylsiloxan til stede.

Produkt nr. 89 var unikt. Det havde et lavt indehold af kulbrinter, men bestod i øvrigt af diisobutylketon (som en tungere komponent) og butanon som det primære opløsningsmiddel med tilsætning af isopropanol og tertbutanol samt butylacetat. Dimethylether, anvendt som drivmiddel, blev bekræftet. Der var ingen polydimethylsiloxan til stede.

Produkt nr. 100 var unikt. Det indeholdt kulbrinter med ca. 1% isopropylacetat. Ingen polydimethylsiloxan. Men i dette produkt var der spor af organisk fluorstof, da perfluorhexylethylmetacrylat blev påvist (<1 ppm). Dette kan indikere tilstedeværelsen af polymerer med fluorede sidekæder eller fluor-silicium forbindelser.

Produkt nr. 102 var unikt, og bestod hovedsageligt af en kulbrinte-blanding, men indeholdt også isopropylacetat (ca. 4%). Imidlertid blev der i dette produkt også fundet spor af organiske fluorstoffer (perfluorhexansyre og perfluorhexylethylmetacrylat) (<1 ppm). Dette kan også indikere tilstedeværelsen af polymerer med fluorede sidekæder eller fluor-silicium forbindelser.

For de 14 produkter blev der således identificeret 8 forskellige grupper. Der blev ikke fundet klare indikationer for tilstedeværelse af farlige stoffer i den indledende screening.

TABEL 12. Resultatet af den indledende screening i procent af imprægneringsmidlets vægt. Koncentrationer oplyst i SDS er angivet som vægtprocent i parenteser.

Produkt nr.	9	26	27	35	40	45	54	70	82	88	89	91	100	102
Densitet g / cm ³	0,65	0,66	0,74	0,77	0,73	1,01	0,73	0,79	0,72	0,76	0,77	0,77	0,68	0,68
Kulbrinter	96 (72-100)	93 (72-100)	41 (71-100)	95 (-)	36 (62-100)	Spor (-)	43 (65-100)	nd (-)	95 (30-60)	95 (95-100)	4 (-)	96 (90-100)	98 (-)	88 (90)
Methyl-siloxaner	2,5 (+)	5,0 (-)	2,1 (+)	3,8 (-)	1,3 (-)	spor (-)	1,4 (+)	nd (-)	4,6 (-)	4,1 (-)	nd (-)	4,0 (-)	nd (-)	5,1 (-)
Isopropanol	nd (-)	nd (-)	47 (20-30)	nd (-)	52 (+)	nd (-)	46 (+)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)
Butyl acetate	nd (-)	nd (-)	10 (1-5)	nd (-)	11 (2,5-10)	nd (-)	9 (1-5)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)
Ethanol	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	spor (-)	nd (-)	84 (75-80)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)
Dihexyl ether	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	16 (15-20)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)
Isopropyl acetat	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	2 (-)	6 (-)
Dimethylether	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	3 (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)
Methyl ethyl ketone	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	76 (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)
Diisobutyl ketone	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)	14 (-)	nd (-)	nd (-)	nd (-)

Produkt nr.	9	26	27	35	40	45	54	70	82	88	89	91	100	102
DEHP ^a	1,0 (-)	2,1 (-)	0,3 (-)	0,9 (-)	0,3 (-)	nd (-)	0,3 (-)	nd (-)	0,3 (-)	0,8 (-)	1,9 (-)	0,3 (-)	0,2 (-)	1,0 (-)

^a Bis (2-ethylhexyl) phthalat (DEHP), blev påvist i den indledende screening som "ukendt komponent" og blev identificeret og kvantificeret under den prøvespecifikke analyse. n.d.: Ikke bestemt. (+) - tilstedeværelse nævnt men koncentrationen er ikke angivet. (-) - tilstedeværelse ikke nævnt

9.2.7 Diskussion og konklusioner

Overordnet svarer resultaterne fra den indledende screening til indholdet oplyst på sikkerhedsdatabladene (SDS). Alle makro-komponenter angivet i sikkerhedsdatabladene blev fundet i et eller flere produkter med undtagelse af ethylacetat, som var oplyst til 10-20% i sikkerhedsdatabladet for produkt nr. 89, men som blev ikke identificeret i de kemiske analyser. I alle produkter, undtagen produkt nr. 70 og produkt nr. 45, blev en komponent påvist, som ikke kunne identificeres på grundlag af screeningen, med indhold anslået til 0,1-3%. Dette blev undersøgt yderligere i de prøve-specifikke analyser.

De påviste sammensætninger af opløsningsmidler afveg fra sikkerhedsdatabladene i flere tilfælde. I nogle tilfælde blev der påvist opløsningsmidler, som ikke fremgik af sikkerhedsdatabladene, og i andre blev de angivne opløsningsmidler ikke identificeret. Forholdet mellem opløsningsmidlerne kunne også afvige fra de deklarerede forhold. Imidlertid er alle identificerede opløsningsmidler almindeligt anvendte opløsningsmidler. I de fleste produkter var en mættet kulbrinteblending en hovedkomponent, og for sådanne blandinger var det vanskeligt at skelne mellem isomerer og/eller homologer.

Det var i nogle tilfælde muligt at bekræfte tilstedeværelsen og identiteten af drivmidlerne.

9.3 Prøvespecifik analyse

I samråd med Miljøstyrelsen blev seks produkter udvalgt til yderligere prøvespecifikke analyser. Udvælgelsen blev foretaget ud fra effekter på lungesurfaktanten (kapitel 8), den indledende kemiske screening (afsnit 9.2), samt produktinformationer fra kortlægningen (kapitel 5) vedrørende anvendelse og tonnage. To produkter, nr. 82 og nr. 91 blev valgt fra den største gruppe af lignende produkter og et produkt fra hver af de to mindre grupper, produkt nr. 26 og nr. 27, blev valgt som repræsentant for deres grupper. Produkt nr. 100 og 102 blev valgt baseret på påvisning af spor af PFAS. Produkt nr. 45, 70 og 89 blev ikke inkluderet, da deres sammensætning allerede var etableret, og der blev ikke påvist spor af organofluor- eller organosilicium-forbindelser. Således, blev produkt nr. 26, 27, 82, 91, 100 og 102 udvalgt til den videre produkt-specifikke analyse.

Følgende analyser blev inkluderet:

- **"Total oxiderbare precursorer" (TOP)** - oxidation af PFAA-beslægtede stoffer til kendte perfluorcarboxyl- eller perfluorsulfonsyrer efterfulgt af LC/MS analyse.
- **Neutral PFAS med hydrolyse** - eksperimentel metode, udviklet ved NILU. Blev anvendt til at detektere fluortelomeralkoholer (FTOH), som kan stamme fra fremstilling eller nedbrydning af andre PFAS.
- **NMR/MS undersøgelse af fluorsilaner** - målet var at bruge kommercielt tilgængelige fluorosilaner af samme type som stoffet, der findes i produktet NFP1, for at undersøge deres mulige forekomst i udvalgte produkter.
- **NMR/MS undersøgelse af siloxaner** - målet var at bruge kommercielt tilgængelige prøver af model siloxaner til at undersøge den mulige forekomst af disse komponenter i prøverne.
- **Forsøg på at identificere den komponent**, der ved screeningen blev fundet i små, men signifikante mængder, i alle prøver undtagen to (produkter nr. 45 og 70), men som ikke var oplyst i sikkerhedsdatabladene.

9.3.1 Total Oxiderbare Precursore (TOP)

Prøverne blev oxideret med kaliumpersulfat og reaktionsblandingen blev analyseret for et standardsæt af ioniske PFAS: Perfluorcarboxylsyre (C₄-C₁₈ PFCA'er) og perfluorsulfonsyre (C₄-C₁₀ PFSA'er). Koncentrationen af alle syrer i alle prøver, undtagen C₄-C₇ PFCA'er i produkt nr. 100 og produkt nr. 102, var under 0,0002% (tabel 13). Ingen andre PFAS blev påvist i LC-MS-analyserne udført med fuld scanning.

TABEL 13. Koncentrationen af perfluorcarboxylsyre (C₄-C₇) i produkt nr. 102 og nr. 100, samt den beregnede teoretiske mængde af det mulige beslægtede stof perfluorhexylethylmethacrylat (6:2 FTMA), som formodentlig er inkorporeret i en polymer eller en oligomer. Enhed: vægt-%.

Produkt	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA	Summen af PFCA'er	6:2 FTMA
Produkt nr. 102	0,044	0,100	0,186	0,014	0,334	0,53
Produkt nr. 100	0,027	0,049	0,092	0,010	0,178	0,27

PFBA: Perfluorbutansyre, CAS nr. 375-22-4. PFPeA: Perfluorpentansyre, CAS nr. 2706-90-3.

PFHxA: Perfluorhexansyre, CAS nr. 307-24-4. PFHpA: Perfluorheptansyre, CAS nr. 375-85-9.

PFCA'er: Perfluorcarboxylsyre.

6:2 FTMA: Perfluorhexylethylmethacrylat, CAS nr. 2144-53-8.

Koncentrationerne i tabel 13 betragtes som minimums-koncentrationer, da en vis mængde af det beslægtede stof under analysen kan være blevet omdannet til PFCA'er med kortere kædelængde end C₄ eller andre produkter.

Analyserne indikerer, at kun produkt nr. 100 og 102 indeholder PFAS, og at denne sandsynligvis er et derivat af 6:2 fluortelomer-monomer. Påvisningen af spor af 6:2 FTMA i den indledende analyse af disse to produkter, indikerer, at den oprindelige monomer er 6:2 FTMA.

9.3.2 Neutral PFAS efter hydrolyse

Tilstedeværelsen af 6:2 FTOH blev yderligere bekræftet ved påvisning af 6:2 FTOH efter basisk hydrolyse af prøverne. Det blev for nylig vist, at hydrolyse muliggør påvisning af bundne FTOH'er i tekstilprøver (Nikiforov, 2021).

Prøverne blev efter hydrolyse analyseret for et standardsæt af flygtige PFAS: 4:2-, 6:2-, 8:2- og 10:2-FTOH'er^{22, 23, 24, 25} og FOSA²⁶, MeFOSA²⁷, EtFOSA²⁸, MeFOSE²⁹ og EtFOSE³⁰.

22 4:2 FTOH: 1-hexanol, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6- nonafluor, CAS nr. 2043-47-2

23 6:2 FTOH: 1- octanol, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 – tridecafluor, CAS nr. 647-42-7

24 8:2 FTOH: 1- Decanol, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10- heptadecafluor, CAS nr. 678-39-7

25 10: 2 FTOH: 1- Dodecanol, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 11, 11, 12, 12, 12-heneico-safluor, CAS nr. 865-86-1

26 FOSA: Perfluoroctan sulfonamid, CAS nr. 754-91-6

27 MeFOSA: N-methyl perfluoroctan sulfonamid, CAS nr. 31506-32-8

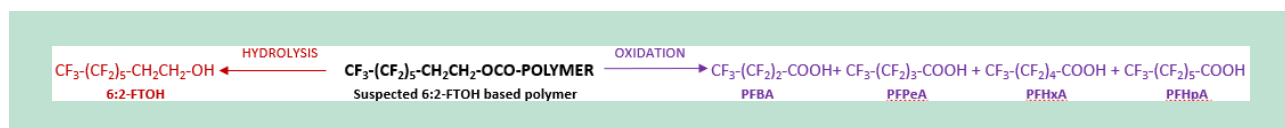
28 EtFOSA: N-ethyl perfluoroktansulfonat sulfonamid, CAS nr. 4151-50-2

29 MeFOSE - N-methyl perfluoroctan sulfonamidoethanol, CAS nr. 24448-09-7

30 EtFOSE - N-methyl perfluoroctan sulfonamidoethanol, CAS nr. 1691-99-2

Kun i produkt nr. 100 og 102 blev den flygtige PFAS, 6:2 FTOH påvist i en koncentration på henholdsvis 2,28 og 0,81 mg/g, hvilket svarer til 0,27% og 0,096% af det beslægtede stof 6:2 FTMA. Disse værdier skal betragtes som minimumskoncentrationer, da mulig ufuldstændig hydrolyse eller delvis tab af flygtige 6:2 FTOH, kan resultere i en underestimering af koncentrationen. I overensstemmelse med resultaterne fra TOP analysen (afsnit 9.3.1), blev det påvist, at indholdet af fluorstoffer i produkt nr. 102 var højere end i produkt nr. 100. Disse niveauer er tilstrækkeligt høje til at antage en tilsigtet anvendelse af PFAS, i form af en polymer eller oligomer baseret på perfluorhexylethylmethacrylat (6:2 FTMA).

De kemiske transformationer involveret i analyserne beskrevet ovenfor er vist i figur 4.



FIGUR 4. Kemiske transformationer af mulige beslægtede stoffer ved oxidation og hydrolyse.

9.3.3 NMR/MS undersøgelse af fluorosilaner

Tre kommercielt tilgængelige modelstoffer blev indkøbt: Perfluorhexylethyl triethoxysilan (Silan, triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl), CAS nr. 51851-37-7), perfluorooctylethyl triethoxysilan (Silan, triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl), CAS nr. 101947-16-4) og perfluorooctylethyl trimethoxysilan (Silan, (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl)trimethoxy, CAS nr. 83048-65-1). Deres NMR- og MS-spektre blev optaget, og retentionstider blev målt. Der blev i de undersøgte prøver af imprægneringssprays ikke fundet nogen tegn på tilstedeværelse af fluorsilaner (TDFA'er) af samme type som i NFP1, og tilstedeværelsen af disse blev derfor udelukket.

9.3.4 NMR / MS-undersøgelse af siloxaner

NMR og MS-spektre af to modelstoffer (1,1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,9-dodecamethylpentasiloxan, CAS nr. 141-63-9 og cyclotetrasiloxan, 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(3,3,3-trifluoropropyl)-, CAS nr. 429-67-4) blev optaget. Derudover blev tidligere registrerede MS-spektre såvel som NMR- og MS-spektre fra litteraturen anvendt til at bekræfte tilstedeværelsen af siloxanforbindelser.

10. Vurdering af potentiel eksponering

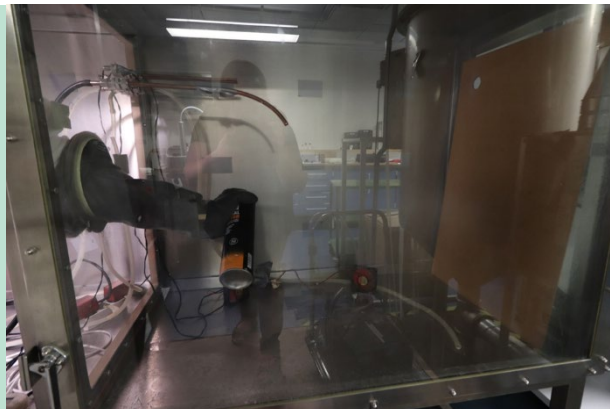
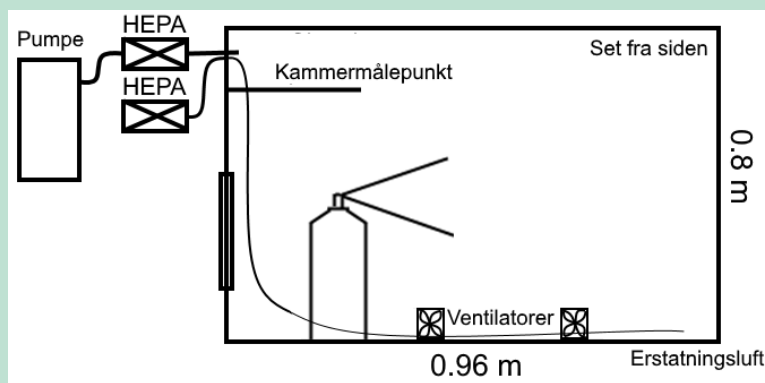
10.1 Introduktion

Tolv imprægnerings-produkter (samme som i kapitel *In vitro* test af hæmning af lunge 8, dvs. produkt nr. 9, 26, 27, 35, 40, 45, 54, 70, 82, 88, 91 og 102) til indendørs og udendørs brug, blev udvalgt til test af aerosol-emissioner med det formål at bestemme koncentrationer under brug i et kammer og beregne emissionsrater. Emissionsraterne, dvs. hvor meget masse af produktet der frigives pr. tidsenhed, blev bestemt ud fra tests med nye produkter, som endnu ikke havde været åbnet. Emissionsraterne blev brugt til at modellere to realistiske eksponeringsscenarier baseret på to casestudier og til at beregne gennemsnitlige respirable massekoncentrationer under brug.

10.2 Materialer og metoder

Et lille målekammer på 0,8 m x 0,96 m x 0,71 m (h x b x d) med et samlet volumen på 0,55 m³ blev anvendt til det eksperimentelle arbejde (figur 5). To 9V computerventilatorer blev anbragt i kammeret for at blande luften i kammeret under hele eksperimentets varighed. Emissioner fra ventilatorerne blev karakteriseret før eksperimenterne og trukket fra koncentrationer af sprayaktiviteten. Respirable koncentrationer fra ventilatorerne var 0,0051 mg/m³. En ekstern pumpe førte en luftstrøm ud af kammeret, som blev erstattet af luft gennem et indløb fastgjort til et HEPA-filter.

Før anvendelse af de helt nye produkter blev de rystet kraftigt i 30 sekunder. Sprayaktivitet blev udført ved at spraye kontinuerligt i 30 sekunder inde i kammeret. Sprayaktiviteten blev udført enten som kontinuerlig spray ved anvendelse af aerosol-sprays eller ved en kontinuerlig serie af pump på pumpe-sprayer. For pumpe-sprayer blev der udført 60 pump på 30 sekunder. Sprayeren blev rettet mod et tyndt stykke MDF (fiberplade af mellemdensitet), der var anbragt i enden af væggen for nem rengøring af kammeret. Afstanden fra forstøver til MDF var ca. 50 cm.



FIGUR 5. Eksperimentel opsætning i kammeret. Konceptuel tegning og fotografering under sprayaktivitet.

Partikel antalskoncentrationer og størrelses-fordelinger af partikler mellem 5 nm og 10 µm blev målt ved anvendelse af en såkaldt Electrical low-pressure impactor (ELPI, HR-ELPI +, Dekati, Finland) opdelt på 14 kanaler (størrelsesintervaller) med en 1-sekund tidsopløsning. Målingerne for kanalerne op til kanalen med en D_{50}^{31} på 4,4 µm, blev anvendt til at beregne den respirable fraktion af massekoncentrationen.

Til omregning af den respirable masse, blev det antaget, at sfæriske partikler har en densitet på 1 g/cm³. Midtpunktet for hvert produkt blev brugt til at konvertere den aerodynamiske antalskoncentration til massekoncentration.

De samlede respirable koncentrationer blev brugt til at beregne de respirable masseemissionsrater. Respirabel masseemissionsrate, ER_{resp} , blev beregnet i henhold til Ott et al. (2006) under antagelse af et fuldt opblandet system:

$$ER_{resp} = \frac{V_{tot} \cdot (C_m - C_0) \cdot \exp(-\gamma \cdot (t_m - t_0))}{t_m - t_0}$$

vor, V_{tot} er det samlede volumen af kammeret, C_m er den maksimale respirable massekoncentration, t_m er tiden ved C_m , C_0 er den respirable koncentration ved starten af eksperimentet og t_0 er tiden ved starten af eksperimentet. Tabshastigheden γ , blev beregnet for hvert eksperiment ved at tilpasse en eksponentiel henfaldsfunktion af første orden til de beregnede respirable massekoncentrationer (figur 6).

³¹ Geometrisk middelværdi for diameteren

10.3 Modellering

Den anvendte model var baseret på Jensen et al. (2018), hvor en massebalancemodel blev udviklet. I modellen blev der anvendt en to-boks-model med et nærfelt (NF), som er området nær forstøveren og et fjernt-felt (FF), som er området uden om nær-feltet, hvor der stadig kan forekomme eksponering. Beregnede respirable masse-emissionsrater fra hvert produkt blev brugt som input i modellen.

To scenarier blev brugt til at vurdere eksponering ved beregning af den respirable massekoncentration i rummene i hvert scenarie.

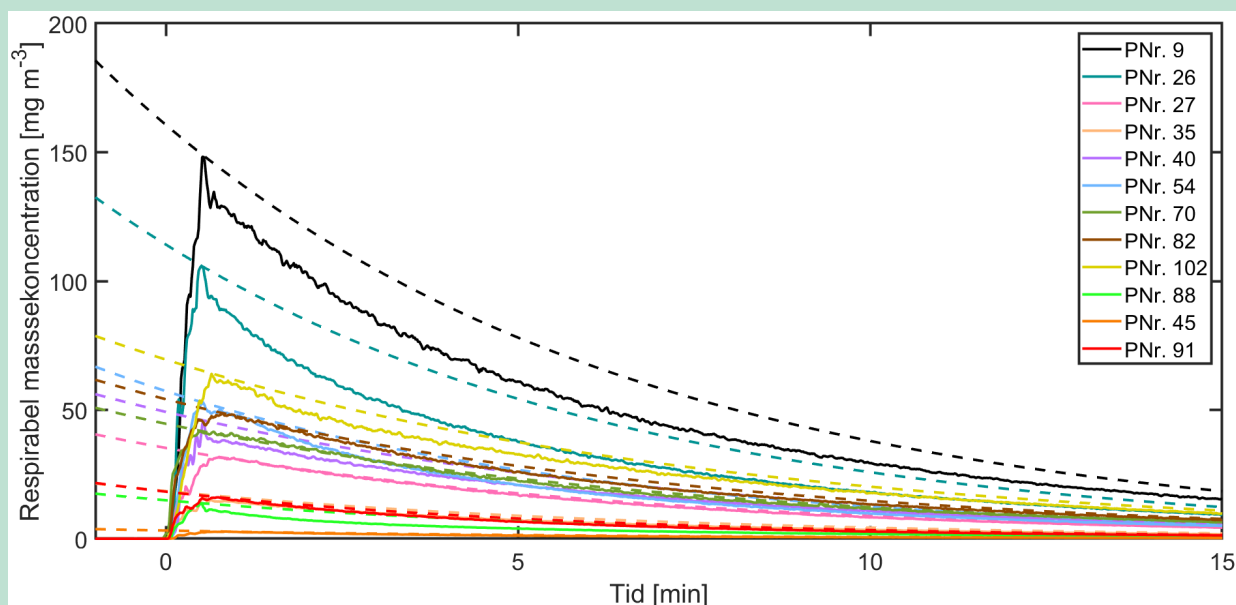
Scenarie 1 består af et 36 m³ rum med en defineret NF volumen på 1,2 m x 1,2 m x 1,2 m (H x B x L) og et luftskifte på 1,5 per time, svarende til at der var flere åbnede vinduer i rummet (Howard-Reed et al., 2002). Spraytid antages at være 30 minutter, og den samlede model-tid, en person ville forblive inde i rummet under og efter sprayaktivitet, er 120 minutter. Dette betyder, at personen efter 30 minutters sprayaktivitet ville forblive inde i rummet i yderligere 90 minutter.

Scenarie 2 består af et 90 m³ rum med et defineret NF-volumen på 1,2 m x 1,2 m x 1,2 m (h x b x l) og et luftskifte på 1,0 per time, svarende til en fuldt åbnede dør (Howard-Reed et al., 2002). Spraytiden antages at være 90 minutter, og den samlede model tid repræsenterer den tid, en person ville forblive inde i rummet under og efter sprayaktivitet, er 90 minutter. Dette betyder, at personen efter 90 minutters sprayaktivitet ville forlade rummet.

De gennemsnitlige respirable massekoncentrationer [mg/m³] blev beregnet i hvert beregningsdomæne i begge scenarier og for hvert produkt.

10.4 Resultater

Den maksimale respirable koncentration i kammeret, efter 30 sekunders sprayaktivitet, nåede et niveau mellem 5 (produkt nr. 45) og 150 mg/m³ (produkt nr. 9). Indbyggede tabsrater, γ , var mellem 0,0021 og 0,0029 s⁻¹ med $R^2 > 0,95$ i alle tilfælde, undtagen ét tilfælde, hvor $R^2 = 0,91$ (figur 6).



FIGUR 6. Respirable massekoncentrationer målt i kammeret med fittede henfaldsfunktioner (vist med stiplede linjer) for hvert af de 12 testede produkter.

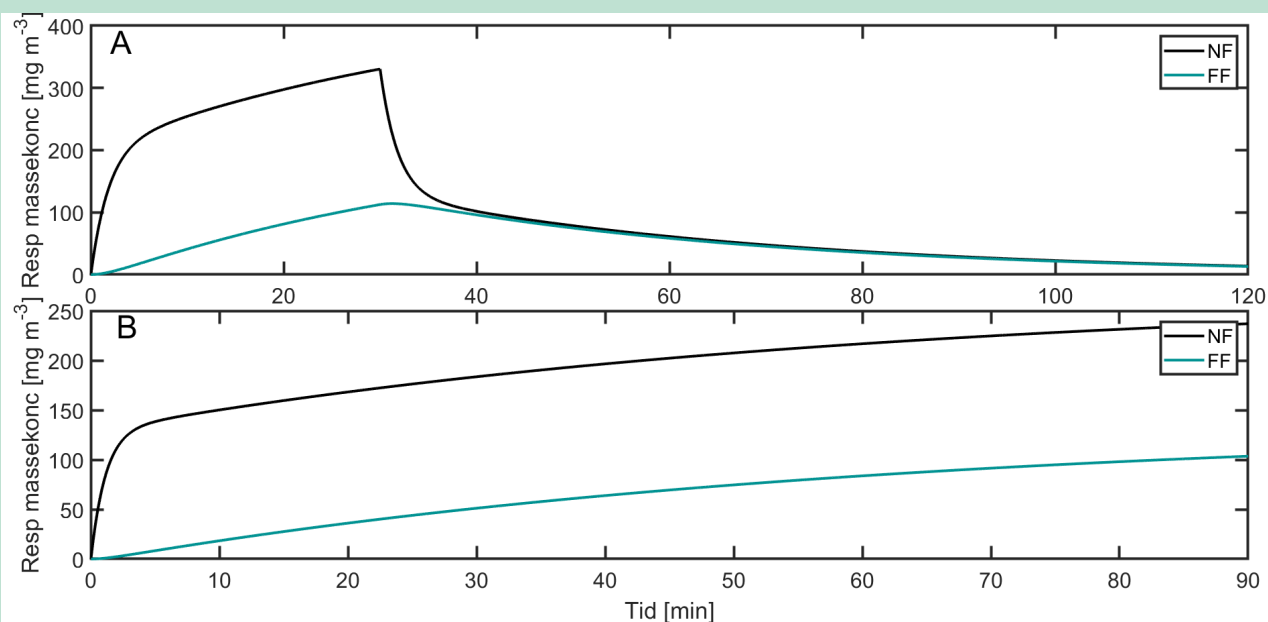
Respirable masseemissionsrater blev beregnet til at være i intervallet 0,05 (produkt nr. 45) til 3,35 mg/s (produkt nr. 9) (se tabel 14).

TABEL 14. Respirabel emissionsrate og respirabel massekoncentration for scenarierne.

Pro- dukt nr.	Type	Respirabel emissionsrate (mg/s)	Gennemsnitlig respirabel massekoncentration (mg/m ³)			
			Scenarie 1	Scenarie 1	Scenarie 2	Scenarie 2
			NF	FF	NF	FF
9	Aerosol-spray	3,35	107	51	194	63
26	Aerosol-spray	2,40	77	37	139	45
27	Aerosol-spray	0,71	23	11	41	13
35	Aerosol-spray	0,39	12	6	22	7
40	Aerosol-spray	0,90	29	14	52	17
45	Pumpe-spray	0,05	2	1	3	1
54	Aerosol-spray	1,04	33	16	61	20
70	Aerosol-spray	0,82	26	13	47	15
82	Aerosol-spray	0,95	30	15	55	18
88	Aerosol-spray	0,28	9	4	16	5
91	Aerosol-spray	0,32	10	5	19	6
102	Aerosol-spray	1,25	40	19	73	24

NF: nær-felt; FF: fjernt felt

Til brug for modelleringen blev de gennemsnitlige respirable massekoncentrationer i NF scenarierne beregnet til at være henholdsvis 2-107 mg/m³ og 3-194 mg/m³ for scenarie 1 og scenarie 2. I FF scenarierne blev de beregnet til at være henholdsvis 1-51 mg/m³ og 1-63 mg/m³ for scenarie 1 og scenarie 2 (tabel 14). Som et eksempel er koncentrationen over tid for produkt nr. 9 vist i figur 7. Generelt gav scenarie 2 anledning til højere gennemsnitlige respirable massekoncentrationer, hvorimod de højeste max-koncentrationer blev fundet for scenarie 1 (figur 7). Densiteten af partiklerne blev antaget at være 1 g/cm³. Eventuelle forskelle mellem den anvendte densitet og densiteten af imprægneringssprays-partiklerne vil medføre forskelle i de beregnede massekoncentrationer og emissionshastigheder.



FIGUR 7. Respirabel NF og FF massekoncentration beregnet ved brug af produkt nr. 9 i (A) Scenarie 1 og (B) Scenarie 2. Vist som et eksempel på de modellerede koncentrationer.

10.5 Diskussion

Alle analyserede imprægneringsprodukter frigav partikler i den respirable fraktion, både aerosol-sprays og pumpe-sprayer. Disse partikler har potentialet til at nå og afsættes i de dybe lungeregioner. For at vurdere den mulige eksponering under brug blev to scenarier valgt til at sammenligne de 12 sprayprodukter; scenarierne er dog ikke nødvendigvis repræsentative for den tilsigtede anvendelse af sprayprodukterne. For eksempel er produktnummer 54 beregnet til fodtøj, og den forventede spraytid ved anvendelse vil sandsynligvis være kortere end de henholdsvis 30 og 90 minutter, der er defineret i scenarie 1 og 2.

Til beregning af de respirable emissionsrater, der blev anvendt i modelleringen af de to scenarier, blev målingerne af ELPI-kanalerne op til kanalen med en D_{50} på 4,4 μm anvendt. 4,4 μm kanalen har en øvre afskærings-diameter D_{50} på 5,38 μm . Ifølge den danske definition, er den respirable fraktion $<5 \mu\text{m}^{32}$, mens den internationale standard definerer D_{50} af den respirable fraktion til 4 μm (ISO 7708). Derfor er den valgte ELPI-kanal den mest repræsentative til beregning af den respirable fraktion, men kan overvurdere PM_4 (Partikelstørrelser $<4 \mu\text{m}$ brugt internationalt) og undervurdere PM_5 (partikelstørrelser $<5 \mu\text{m}$ brugt i Danmark).

³² [AT-vejledning: Grænseværdier for stoffer og materialer C.0.1](#)

11. Diskussion

Udvalgte informationer fra kortlægningen samt resultater fra de gennemførte tests og kemiske analyser for de 14 udvalgte og indkøbte produkter er sammenfattet i tabel 15. Ud over en kort beskrivelse af produkterne fra kortlægningen angiver tabellen den hæmmende dosis på lungesurfaktantens funktion (sammenlignet med den hæmmende dosis af en positiv kontrol (NFP1)), identificerede indholdsstoffer fra de kemiske analyser samt emissionsraten for respirable partikler som udtryk for det relative potentiale for eksponering af lungerne.

Den positive kontrol, som er anvendt i *in vitro* tests af produkternes evne til at hæmme lungesurfaktanten, er et PFAS-baseret produkt, NFP1, som er indgående beskrevet i tidligere undersøgelser (nævnt i afsnit 8.2.3). NFP1 er et eksempel på de PFAS-baserede imprægneringsmidler, som er påvist at have en betydelig sundhedsskadelig effekt, og som har været omfattet af anvendelsesbegrænsning på EU-niveau siden 1. januar 2021. Den hæmmende dosis, som angives i tabellen, er forholdet mellem den hæmmende dosis af produkterne og den hæmmende dosis af NFP1; dvs. et lavt tal udtrykker en relativ høj hæmmende effekt på lungesurfaktantens funktion. Hæmning af lungesurfaktanten kan bruges som en indikator for et produkts farepotentiale, da tidligere undersøgelser har vist, at hæmning af lungesurfaktanten i bioassays forudsiger effekter *in vivo* (inhalation hos mus) med 86% nøjagtighed.

På grund af højt baggrundsniveau af fluor kunne det for alle produkter kun bestemmes, at det totale indhold af organisk fluor (TOF) var under 0,3%, på nær produkt nr. 45³³, hvor indholdet var under 0,7%.

To produkter viste sig at indeholde en mulig perfluorcarboxylsyre (PFCA) precursor. produkt nr. 100 og 102. Data fra de kemiske analyser tyder på, at det er en polymer eller oligomer, der indeholder fragmenter af perfluorhexylethylmethacrylat (6:2 FTMA). Prøverne viste forekomst af 6:2 fluortelomeralkohol (6:2 FTOH) efter hydrolyse og C4-C7 perfluorcarboxylsyre efter oxidation. Koncentrationen af polymeren (beregnet som 6:2 FTMA) blev beregnet til 0,53% i det ene produkt og 0,27% i det andet, men disse koncentrationer må med den anvendte metode betragtes som minimums-koncentrationer. Produkt nr. 100 kunne ikke testes for evnen til at hæmme lungesurfaktanten, da produktet ødelagde laboratorieudstyret. Den hæmmende dosis for produkt nr. 102, var 6 gange den hæmmende dosis af den positive kontrol. Det eneste produkt mærket med "PFOA-PFOS-fri" (produkt nr. 100) indeholdt PFAS-komponenter, men blev ikke påvist at indeholde PFOA, PFOS eller deres beslægtede stoffer.

Baseret på testen af produkt nr. 102 er der ikke noget i resultaterne der indikerer, at produkter baseret på PFAS har en kraftigere hæmmende effekt på lungesurfaktanten end produkter baseret på anden kemi.

Af de 12 produkter, der kunne testes for hæmning af lungesurfaktantens funktion, havde 10 en hæmmende effekt på lungesurfaktanten. De to produkter, hvor der ikke blev observeret en hæmmende effekt var produkt nr. 45 og 54. Produkt nr. 45 og 54 er produkter, som viste henholdsvis spor eller indhold af methylsiloxaner i de kemiske indholdsanalyser. Produkt nr. 45 er et vandbaseret produkt, mens produkt nr. 54 har et kemisk indhold som lignede produkt nr. 27

³³ Produkt nr. 45 blev ikke udvalgt til specifik analyse, da stoffet i *in vitro* testen ikke havde en hæmmende effekt på lungesurfaktanten. Produktet er vandbaseret og resultatet er i overensstemmelse med tidligere undersøgelser, der har vist, at vandbaserede produkter har mindre hæmmende effekt end produkter baseret på organiske opløsningsmidler

og 40 i den indledende screening. De tre produkter indeholdt alle methyl-siloxaner, isopropanol, butylacetat og kulbrinter (36-43%).

Produkt nr. 27 og 40 havde begge hæmmende effekt på lungesurfaktantens funktion med en hæmningsfaktor på henholdsvis 8 og 7 gange den positive kontrol (NFP1). Produkt nr. 27 blev udvalgt, da produktet var af fra en leverandør, som har markedsført et lignende produkt, som tidligere har ledt til forgiftningstilfælde.

Den laveste hæmmende dosis blev fundet for produkt nr. 88, som havde en hæmningsfaktor på 2 gange den positive kontrol (NFP1). Produkt nr. 88 er en aerosol-spray, som angives at anvendes til imprægnering af udendørs tekstiler mod vand og smuds, hvor det må forventes, at brugeren kan udsættes for relativt store mængder af imprægneringsmidlet. Dette produkt, samt tre andre produkter med en hæmningsfaktor på 4 gange den positive kontrol (produkt nr. 9, 35 og 91) indeholdt alle methylsiloxaner og kulbrinter (dvs. baseret på organiske opløsningsmidler) i nogenlunde samme omfang, og må formodes at være baseret på silan/siloxan/silikone kemi. Ved sammenligning af kemiske indholdsanalyser og effekterne på lunge surfaktantens funktion, at produkter som primært består af kulbrinter (88-98%) og indeholder methylsiloxaner (produkt nr. 9, 26, 35, 82, 88, 91, 100, 102) har en hæmningsfaktor på 2-6 gange den positive kontrol (undtagen produkt nr. 100, hvis hæmningsfaktor er ukendt, da produktet beskadiget laboratorieudstyret og dermed ikke kunne analyseres). Sammenholdt med den store gruppe af produkter som primært består af kulbrinter og methylsiloxaner, adskiller produkt nr. 24, 40 og 54, som indeholder en mindre koncentration af methyl-siloxaner og kulbrinter og hertil indeholder isopropanol og butylacetat. Produkt nr. 100 og 102 indeholdt, som de eneste to produkter, PFAS, i så høje koncentrationer at en forsætlig anvendelse af disse PFAS må antages.

Produkt nr. 9 og 40 var inkluderet i Forbrugerrådets Tænk Kemis test (kapitel 4), hvor analyse-resultaterne viste spor af siloxaner, hvilket stemmer overens med resultaterne i nærværende projekt. Produkt nr. 9 er oplyst at være et imprægneringsprodukt indeholdende silikone, med en bred anvendelse fra telte til fodtøj og produkt nr. 40 er et "all-round" produkt. Produkt nr. 35 er ligeledes et produkt med alsidig anvendelse, hvorimod produkt nr. 91 er til lædermøbler. Produkt nr. 91 er én af de produkter som under kortlægningen blev vurderet til at blive solgt til danske forbrugere i høj tonnage.

Resultaterne indikerer, at disse produkter, som ikke er omfattet af anvendelsesbegrænsningen fra 1 januar 2021, kan have en betydelig hæmmende effekt på lungesurfaktanten (*in vitro*) som - omend lidt mindre - er sammenlignelig med den effekt der er observeret for produkter omfattet af begrænsningen.

Det er dog vanskeligt at lave entydige konklusioner om sammenhængen mellem evnen til at hæmme lungesurfaktanten og produkternes kemi idet ét produkt (nr. 54) indeholdende kulbrinter, methylsiloxaner, isopropanol, butylacetat og DEHP, ikke kunne påvises at hæmme lungesurfaktanten.

Phthalaten DEHP blev fundet i lave koncentrationer i hovedparten af produkterne. Koncentrationerne vurderes dog for store til at være forårsaget af en forurening (op til 2%). Stoffet har tidligere være vidt udbredt som blødgørere i bl.a. maling, men der er ikke fundet konkrete oplysninger om stoffets funktion i imprægneringsmidler. Funktionen er formentlig en blødgørende effekt i den færdige overfladefilm, der gør filmen mere smidig og holdbar. DEHP er på listen over godkendelsespligtige stoffer (REACH-forordningen, Annex XIV) grundet reproduktionstoksicitet. Stoffet er identificeret som et SVHC (Substance of Very High Concern) grundet reproduktionstoksiske- og hormonforstyrrende egenskaber, og er derfor inkluderet på kandidatlisten. DEHP er desuden omfattet af en anvendelsesbegrænsning under REACH (indgang 51 til

bilag XVII), som bl.a. forbyder stoffet i overfladebelægninger. Men stoffet er ikke forbudt i blandinger til imprægnering.

Emissionsrater for respirable partikler for de analyserede imprægneringsprodukter varierede for aerosolsprayene fra 0,28 til 3,35 mg/s ved anvendelse, hvilket vil resultere i meget forskellige eksponeringsmængder ved anvendelse (faktor 10 mellem den højeste og laveste). Emissionsraten har, som det fremgår af de beregnede scenarier, en stor indflydelse på eksponeringen af brugeren. Det skal bemærkes, at test af produkternes evne til at hæmme lungesurfaktanten blev foretaget med brug af forstøver, således at emissionsraterne under testen var uafhængige af emissionsraterne for de konkrete sprays. Baseret på *in vitro* test for hæmning af lungesurfaktanten og estimerede emissionsrater forventes den største risiko for spray imprægneringsprodukter at forekomme for produkter med en lav værdi for hæmmende dosis og høj emissionsrate for respirable partikler. Dette kan man dog ikke vide med sikkerhed, uden at produkterne er testet i dyr. I nærværende rapport har produktet med den laveste hæmningsfaktor (på 2), produkt nr. 88, den laveste emissionsrate for respirable partikler af alle testet aerosol-sprays. Modsat har produkt nr. 9 den højeste emissionsrate for respirable partikler (3,35 mg/s) og en hæmningsfaktor på 4 sammenlignet med den positive kontrol.

Emissionsraterne for respirable partikler sammenholdt med effekterne på lungesurfaktanten, undersøgt i nærværende rapport, viser, at de specifikke produkttyper, som bidrager til forskellige emissionsrater, har en stor indflydelse på eksponeringen af forbrugeren og dermed også den potentielle akutte respiratoriske risiko. Andre faktorer såsom trykket i dåsen kan også have indflydelse på eksponeringen, men dette ikke er undersøgt i nærværende undersøgelse.

Emissionsraten for det eneste pumpe-spray produkt, som er analyseret (produkt nr. 45), resulterede, som forventet, i den laveste emissionsrate for respirable partikler. Produktet er vandbaseret og uden påvist hæmmende effekt på lungesurfaktanten. Resultatet viser, at der forhandles produkter, som må forventes at have en betydeligt mindre potentiel sundhedseffekt end hovedparten af de forhandlede imprægneringsprodukter baseret på organiske opløsningsmidler og påført med aerosolspray.

TABEL 15. Sammenfatning af projektets resultater for 14 udvalgte imprægneringsprodukter.

	Anvendelsesområde og påføringsmetode	General information fra forhandlers hjemmeside og kortlægningen.	Hæmmende dosis af produkt (C) sammenlignet med en positiv kontrol (<i>in vitro</i> test) $C_{\text{produkt}} / C_{\text{kontrol}}$	Identificerede indholdsstoffer ^b	Emissionsrate for respirable partikler, (mg/s)
<u>9</u>	"All-round" Aerosol-spray	Står anført på forhandlerens hjemmeside til anvendelse på læder, ruskind og tekstiler. Mere specifikt nævnes fodtøj og telte. Forhandles i en større byggemarkeds-kæde. Fundet som online-salg ved den generelle søgning, og blev ikke fundet i fysisk butik. Produktet var inkluderet i Forbrugerrådet Tænk Kemis test, som viste, at produktet indeholdt spor af siloxaner.	4	Kulbrinter, methylsiloxaner, og DEHP.	3,35
<u>26</u>	"All-round" Aerosol-spray	Står anført på forhandlerens hjemmeside til anvendelse på læder, ruskind og tekstiler. Forhandles i en større byggemarkeds-kæde. Fundet som online-salg ved den generelle søgning, og blev ikke fundet i fysisk butik.	6	Kulbrinter, methylsiloxaner, og DEHP.	2,40
<u>27</u>	"All-round" Aerosol-spray	Står anført på forhandlerens hjemmeside til anvendelse på læder, ruskind og tekstiler m.fl. Fundet som online-salg ved søgning efter produkter som tidligere har forårsaget forgiftningstilfælde, og er ikke fundet i fysisk butik. Det specifikke produkt har ikke forårsaget forgiftningstilfælde, men det samme mærke har markedsført et lignende produkt som har ledt til et registreret forgiftningstilfælde i DK. Står anført til at indeholde nano.	8	Kulbrinter, methylsiloxaner, isopropanol, butylacetat og DEHP.	0,71
<u>35</u>	"All-round" Aerosol-spray	Står anført på forhandlerens hjemmeside til anvendelse på skind, fodtøj og tekstiler. Fundet som online-slag ved den generelle søgning, og blev ikke fundet i fysisk butik. Udvalgt da salget primært er til anvendelse på barnevogne og børneartikler.	4	Kulbrinter, methylsiloxaner og DEHP (0,9%).	0,39
<u>40</u>	"All-round" Aerosol-spray	Står anført til anvendelse på ruskind, tekstil og sko m.fl. Indeholdende nano. Fundet som online-slag ved den generelle søgning, og blev ikke fundet i fysisk butik. Sælges i en større forretningskæde med outdoor/sports-udstyr. Produktet var inkluderet i Forbrugerrådet Tænk Kemis test, som viste, at produktet indeholdt spor af siloxaner.	7	Kulbrinter, methylsiloxaner, isopropanol, butylacetat og DEHP.	0,90

	Anvendelsesområde og påføringsmetode	General information fra forhandlers hjemmeside og kortlægningen.	Hæmmende dosis af produkt (C) sammenlignet med en positiv kontrol (<i>in vitro</i> test) $C_{\text{produkt}} / C_{\text{kontrol}}$	Identificerede indholdsstoffer ^b	Emissionsrate for respirable partikler, (mg/s)
45	"Indendørs hårde overflader" Pumpe-spray	Et produkt til forsegling af murværk. Fundet ved den generelle søgning, og ikke fundet i fysisk butik.	Ingen	Spor af ethanol, kulbrinter og polydimethylsiloxan; 0,7% total-fluor	0,05
54	"Fodtøj" Aerosol-spray	Et imprægneringsprodukt til fodtøj. Fundet som online-salg ved søgning efter produkter som tidligere har forårsaget forgiftningstilfælde, og er ikke fundet i fysisk butik. Det specifikke produkt har ikke forårsaget forgiftningstilfælde, men det samme mærke har markedsført et lignende produkt som har ledt til forgiftningstilfælde (NL).	Ingen	Kulbrinter, methylsiloxaner, isopropanol, butylacetat og DEHP.	1,04
70	"Friluftsudstyr – Ski" Aerosol-spray	Et imprægneringsprodukt til ski. Fundet ved den generelle søgning, og ikke fundet ved besøg af fysiske butikker.	14	Dihexylether og ethanol.	0,82
82	"Friluftsudstyr – telte og lignende". Aerosol-spray:	Står anført på forhandlerens hjemmeside til anvendelse på telt, presenning og syninger. Indeholder silikone. Fundet ved den generelle søgning, og også identificeret i fysisk butik. Produktet blev udvalgt da det vurderes at udgøre en større andel af markedet af imprægneringsproduktet i dette anvendelsesområde.	6	Kulbrinter, methylsiloxaner og DEHP	0,95
88	"Friluftsudstyr – telte og lignende". Aerosol-spray:	Står anført på forhandlerens hjemmeside til anvendelse på udendørs tekstiler, f.eks. parasoller og hynder. Fundet ved den generelle søgning, og er også identificeret i fysisk butik. Forhandles i en større byggemarkeds-kæde.	2	Kulbrinter, methylsiloxaner og DEHP.	0,28
89	"Møbler" Aerosol-spray	Står anført på forhandlerens hjemmeside til anvendelse på møbler med læder og læder-look.	Kunne ikke analyseres	Kulbrinter, dimethylether, methylethyl-eton og DEHP.	Ikke bestemt
91	"Møbler -læder" Aerosol-spray	Står anført på forhandlerens hjemmeside som et imprægneringsprodukt til ru læderoverflader. Produktet er af et mærke som vurderes at udgøre en større andel af imprægneringsprodukter til møbler tilgængelig for den danske forbruger.	4	Kulbrinter, methylsiloxaner og DEHP.	0,32

	Anvendelsesområde og påføringsmetode	General information fra forhandlers hjemmeside og kortlægningen.	Hæmmende dosis af produkt (C) sammenlignet med en positiv kontrol (<i>in vitro</i> test) $C_{\text{produkt}} / C_{\text{kontrol}}$	Identificerede indholdsstoffer ^b	Emissionsrate for respirable partikler, (mg/s)
100	"Tekstiler" Aerosol-spray	Et imprægneringsprodukt som oplyses til at kunne anvendes på overtøj og udstyr. Fundet som online-salg ved den generelle søgning, og blev ikke fundet i fysisk butik. Produktet sælges i en større forretningskæde med outdoor/sports-udstyr.	Kunne ikke analyseres	Kulbrinter, isopropylacetat, DEHP og PFAS Sum af PFCA: 0,2% ^a	Ikke bestemt
102	"Friluftsudstyr – telte og lignende". Aerosol-spray	Ingen produktbeskrivelse på forhandlerens hjemmeside. Ud fra billedet af produktet anvendes produktet bl.a. telte, parasoller, overtøj og sko. Fundet ved en specifik søgning efter produkter på det europæiske marked tilgængelig for den danske forbruger, og blev valgt som repræsentant for produkter fra et andet land i EU – i dette tilfælde Holland.	6	Kulbrinter, methylsiloxaner, isopropylacetat DEHP og PFAS Sum af PFCA: 0,3% ^a .	1,25

^a Det er tale om en polymer eller oligomer baseret på perfluorhexylethylmethacrylat (6:2 FTMA).

^b Alle produkter på nær produkt nr. 45 havde en total-fluor koncentration på mindre end 0,3% på vægtbasis.

Referencer

Bennet, D., Bargagli, E., Refini, R.M., Pieroni, M., Fossi, A., Romeo, R., Volterrani, L., Mazzei, M.A., Rottoli, P. (2015). Acute exacerbation of idiopathic pulmonary fibrosis after inhalation of a water repellent. *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*. 28(4), 775-779.

Bluesign (2019). Bluesign® system substances list (BSSL). Consumer safety limits. Version 10.0. July 1, 2019. Tilgået november 2020 via: <https://www.bluesign.com/downloads/bssl/bssl-v10.0.pdf>

Duch, P., Nørgaard, A.W., Hansens, J.S., Sørli, J.B., Jacobsen, P., Lynggard, F., Levin, M., Nielsen, G.D., Wolkoff, P., Ebbenhøj, N.E., Larsen, S.T. (2014). Pulmonary toxicity following exposure to a tile coating product containing alkylsiloxanes. A clinical and toxicological evaluation. *Clinical Toxicology*. 52(5), 498-505.

ECHA (2017). Background document to RAC and SEAC Opinions on the Annex XV dossier proposing restrictions on (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silanetriol and any of its mono-,di- or tri-O-(alkyl) derivatives. 15 June 2017.

FEA (2018). European aerosol production 2018. European Aerosol Federation. Tilgået via: https://www.aerosol.org/wp-content/uploads/2019/09/2018_European_Aerosol_Production_compressed.pdf

Feilberg, A., Tønning, K., Jacobsen, E., Hemmersam, A. (2008). Kortlægning og sundhedsmæssig vurdering af mulige sundhedsskadelige komponenter i spraymidler til tekstilimprægnering. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Nr. 98. Miljøstyrelsen.

Fischer, M., Koch, W., Windt, H., Dasenbrock, C. (2012). A pilot study on the refinement of acute inhalation toxicity studies: the isolated perfused rat lung as a screening tool for surface-active substances. *Atla* 40, 199-209.

Hagendorfer, H., Lorenz, C., Kaegi, R., Sinnet, B., Gehrig, R., Goetz, Scheringer, M., Ludwig, C., Ulrich, A. (2010). Size-fractionated characterization and quantification of nanoparticles release rates from a consumer spray product containing engineered nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 12, 2481-2494.

Hinds, W.C (1999). Aerosol Technology. New York: John Wiley & Sons, Inc.
ISO 7708:1995 Air quality — Particle size fraction definitions for health-related sampling (1995). International Organization for Standardization, Switzerland.

Jensen, A.A. & Poulsen, P.B. (2008). Kortlægning og sundhedsvurdering af fluorforbindelser i imprægnerede produkter og imprægneringsmidler. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter, Nr. 99. Miljøstyrelsen.

Jensen, A. C., Dal Maso, M., Koivisto, A. J., Belut, E., Meyer-Plath, A., Van Tongeren, M., ... & Koponen, I. K. (2018). Comparison of geometrical layouts for a multi-box aerosol model from a single-chamber dispersion study. *Environments*, 5(5), 52.

- Larsen, T.L., Dallot, C., Larsen S.W., Rose, F., Poulsen S.S., Nørgaard, A.W., Hansen J.S., Sørli, J.B., Nielsen, G.D., Foged, C. (2014). Mechanism of action of lung damage caused by a nanofilm spray product. *Toxicological Sciences* 140(2), 436-444.
- Nikiforov, V.A. (2021). Hydrolysis of FTOH precursors, a simple method to account for some of the unknown PFAS. *Chemosphere* 276, August 2021, 130044.
- Nørgaard, A.W., Jensen, K.A., Janfelt, C., Lauritsen, F.R., Clausen, P.A., Wolkoff, P. (2009). Release of VOCs and particles during use of nanofilm spray products. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7824-7830.
- Nørgaard, A.W., Larsen, S.T., Hammer, M., Poulsen, S.S., Jensens, K.A., Nielsen, G.D., Wolkoff, P. (2010a). Lung damage in mice after inhalation of nanofilm spray products: The role of perfluorination and free hydroxyl groups. *Toxicological Sciences* 116(1), 216-224.
- Nørgaard, A. W., Wolkoff, P., & Lauritsen, F. R. (2010b). Characterization of nanofilm spray products by mass spectrometry. *Chemosphere*, 80(11), 1377-1386.
- Nørgaard, A.W., Hansen, J.S., Sørli, J.B., Levin, M., Wolkoff, P., Nielsen, G.D., Larsen, S.T. (2014). Pulmonary toxicity of perfluorinated silane-based nanofilm spray products: Solvent dependency. *Toxicological Science* 137(1), 179-188.
- Ott, W.R., Steinemann, A.C., Wallace, L.A. (2006). *Exposure Analysis*. CRC press, Taylor Francis group, Boca Raton, Florida, USA.
- Pauluhn, J. Hanh, A., Spielmann, H. (2008). Assessment of early acute lung injury in rats exposed to aerosols of consumer products: Attempt to disentangle the "magic nano" conundrum. *Inhalation Toxicology*, 20:1245-1262.
- Saad, S.M., & Neumann, A.W. (2016). Axisymmetric drop shape analysis (ADSA): An outline. *Advances in colloid and interface science*, 238, 62-87.
- Sawamoto, T., Morita, S., Watanabe, Y., Omata, A., Suzuki, R., Tsuchikane, M., Inokuche, S. (2018). A case of acute respiratory distress syndrome caused by waterproofing spray inhalation. *Tokai J Exp Clin Med.*, 43(3), 106-110.
- Scheepers, P.T.J., Masen-Poos, L., van Rooy, F.G.B.G.J., Oerlemans, A., van Daalen, E., Cremers, R., Lichtenbeld, H., Biesma, B., Koponen, I.K., Larsen, S.T., Wolkoff, P., Nørgaard, A.W. (2017). Pulmonary injury associated with spray of a water-based nano-sized waterproofing product: a case study. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*. 12 (1), 33.
- Sørli, J.B., Hansen, J.S., Nørgaard, A.W., Levin, M., Larsen, S.T. (2015). An *in vitro* method for predicting inhalation toxicity of impregnation spray products. *Altex*. 32(2), 101-111.
- Sørli, J.B., Da Silva, E., Huang, Y., Hansen, J.S., Frederiksen, M., Nørgaard, A.W., Ebbehøj, N.E., Larsen, S.T., Hougaard, K.S. (2018a). Kunstig alveole kan forudsige giftigheden af imprægneringsprodukter. *Miljø og sundhed* 24 (1), 18-21.
- Sørli, J. B., Huang, Y., Da Silva, E., Hansen, J. S., Zuo, Y. Y., Frederiksen, M., Nørgaard, A.W., Ebbehøj, N.E., Larsen, S.T. & Hougaard, K. S. (2018b). Prediction of acute inhalation toxicity using in vitro lung surfactant inhibition. *ALTEX-Alternatives to animal experimentation*, 35(1), 26-36.

Sørli, J.B., Da Silva, E., Ebbenhøj, N.E., Vogel, U.B., Hougaard, K.S. (2019). Forebyggelse af forgiftning ved inhalation. *Miljø og sundhed*, 25(2):9-12.

Sørli, J.B., Låg, M., Ekeren, L., Perez-Gil, J., Haug, S., Silva, E.D., Matrod, M.N., Gützkow, K.B., Lindeman, B. (2020). Per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) modify lung surfactant function and pro-inflammatory responses in human bronchial epithelial cells. *Toxicology in Vitro* 62, 104656.

Vernez, D., Bruzzi, R., Kupferschmidt, H., De-Batz, A., Droz, P., Lazor, R. (2006). Acute respiratory syndrome after inhalation of waterproofing sprays: A posteriori exposure-response assessment in 102 cases. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 3(5), 250-261.

Wong, K. L., & Alarie, Y. (1982). A method for repeated evaluation of pulmonary performance in unanesthetized, unrestrained guinea pigs and its application to detect effects of sulfuric acid mist inhalation. *Toxicology and applied pharmacology*, 63(1), 72-90.

Yamashita, M. & Tanaka, J. (1995). pulmonary collapse and pneumonia due to inhalation of a waterproofing aerosol in female CD-1 mice. *Clinical Toxicology*, 33(6), 631-637.

Bilag 1. Identificerede imprægneringsprodukter

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsmø- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
1	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Tekstil og læder	Pumpe-spray	30-40 mL/m²	Nano			Nej
2	DK	Andet	Flydemiddel til fiskegrej	Ikke oplyst	Fremgår ikke	Silicium "Nano"			Nej
3	DK	Andet	Hunde og katte	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
4	DK	Andet	Stegepande	Andet	Fremgår ikke	Svinefedt			Nej
5	DK	Andet	Flydemiddel til fiskegrej	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
6	DK	Andet	Flydemiddel til fiskegrej	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
7	DK	Fodtøj	Fodtøj (læder)	Andet	Fremgår ikke	Voks, læderfedt og silikoneolie			Nej
8	DK	Fodtøj	Læder	Andet	Fremgår ikke	Bivoks		2 stoffer	Ja
9	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	læder, ruskind og tekstiler - telt og fodtøj frem- hæves	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Silikone		8 stoffer	Ja (via link til produkt)
10	DK	Fodtøj	Læderfodtøj	Ikke oplyst	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PFOA-PFOS fri	-	Nej
11	DK	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke		Propan-2-ol	Ja
12	DK	Fodtøj	Fodtøj	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Siloxan		Poly[3-((2-ami- noethyl)amino)pro- pyl]methyl(dime- thyl)siloxane, hy- droxy-terminated	Ja
13	DK	Fodtøj	Gummi-fodtøj	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Siloxan			Nej

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
14	DK	Fodtøj	Fodtøj	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Siloxan	Miljøvenlig. Anvendes in- dendørs!	PFC fri	Nej
15	Dk	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Ikke oplyst	Fremgår ikke	Fremgår ikke		Nej	Ja
16	Dk	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke		Nej	Ja
17	Dk	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Biologisk ned- brydelig		Nej
18	DK	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Miljøvenlig		Nej
19	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Telte	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Indeholder ikke opløs- ningsmidler	Ingen	Ja (via link til produkt)
20	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Bil (Kaleche)	Pumpe-spray	Fremgår ikke	"Nano"		Naphtha	Ja
21	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Grillbetræk	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
22	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Telt	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
23	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Telt	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
24	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Overfalder f.eks. Cement, mur- værk, mursten, beton, træbe- klædning, træ- plader, gips, tør- mur, kalkede overflader, m.fl.	Pumpe-spray	3,7-7,5 m²/l	Ikke oplyst	Frostfrit. Inde- holder ikke op- løsningsmid- ler. Skader ikke menne- sker, dyr eller planter	Ingen	Ja
25	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Natursten (f.eks. Køkkenbord)	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Det står anført på SDS hjem- meside at det ikke bliver solgt i DK! - og		Nej

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
							at det er føde- varekontakt- godkendt.		
26	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Tekstiler, læder og ruskind.	Aerosol-spray	Silikone	Fremgår ikke		8 stoffer	Ja (via link til produkt)
27	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Allround	Aerosol-spray	Fremgår ikke	"Nano"		9 stoffer	Ja
28	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Sko, telte og alt derimellem	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		6 stoffer	Ja (via link til produkt)
29	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Tekstil (beklæd- ning) og friluft- udstyr	Andet	1 liter dækker 18 m²	Silikone		2 stoffer	Ja
30	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Læder, fodtøj, telte og tekstil	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Uden silikone	8 Stoffer	SDS tilgængelig via link til produkt
31	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	fliser, klinker, granit, vinyl- gulve m.fl.	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke		2-(2-ethoxy- ethoxy)ethanol og ammoniak	Ja
32	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Ståloverflader i krom og rustfrit stål.	Pumpe-spray	10-25 mL/m²	Nano		Ethanol	Ja
33	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	fliser, klinker og stenoverflader	Ikke oplyst	Fremgår ikke	Fremgår ikke		Etoxylerede alko- holer og naphtha	Ja
34	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	beton, puds, tegl fibercement m.m. - inden- dørs	Ikke oplyst	Fremgår ikke	Siloxan, "nano"		5-chlor-2-methyl- 2H-isothiazol-3-on	Ja
35	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Tekstil, læder og fodtøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
36	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Glas og keramik	Andet	7-10 mL/m²	Ikke oplyst			Nej

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
37	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Friluftsudstyr, beklædning, læ- der og fodtøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
38	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Sportssko og sportstøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
39	DK	Indendørs hårde overflader (Touch- skærme)	Skærmbeskyt- telse (touchscreen)	Andet	Fremgår ikke	"Nano"			Nej
40	DK	All-round: læder, ru- skind og tekstil		Aerosol-spray	Fremgår ikke	"Nano"		4 stoffer	Ja
41	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Kunststofover- flader	Pumpe-spray	10-25 mL/m ²	Nano			Nej
42	DK	Brandimprægnering	Alle absorbe- rende materialer	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		3 stoffer	Ja
43	DK	Indendørs hårde overflader (Touch- skærme)	Skærmbeskyt- telse (touchscreen)	Andet	Fremgår ikke	"Nano"			Nej
44	DK	Indendørs hårde overflader (Touch- skærme)	Skærmbeskyt- telse (touchscreen)	Andet	Fremgår ikke	"Nano"			Nej
45	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Mursten, beton og fuger	Pumpe-spray	25-100 mL/m ²	Fremgår ikke	Indeholder methanol	1 stof	Ja
46	DK	Indendørs hårde overflader (Touch- skærme)	Skærmbeskyt- telse (touchscreen)	Ikke oplyst	Fremgår ikke	"Nano"			Nej
47	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Bad og Fliser	Pumpe-spray	10-25 mL/m ²	Oplyst til at være alkohol-baseret og indeholde ci- tronsyre mono- hydrat		2 stoffer	Ja

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
48	DK	Sko	Læder	Andet	Fremgår ikke	Ikke-aromatiske olier	Indeholder ikke skadelige stoffer for dig og indeholder ikke-aromati- ske olier. In- gen CHC		Nej
49	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstiler (be- klædning)	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke		To konserverings- midler	Ja
50	DK	Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)	Sugende træ- og stenoverfla- der - både inde og ude	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		2 stoffer	Ja
51	DK	Indendørs hårde overflader (glas)	Selvrensende glas	Pumpe-spray	10-25 mL/m ²	Nano			Nej
52	DK	Møbler (tekstil)	Møbler	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
53	DK	Brandimprægnering	Alle absorbe- rende materialer (møbler, gardi- ner, tæpper, te- aterkostumer, papir, juletræer m.fl.)	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
54	DK	Fodtøj	Fodtøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		4 stoffer	Ja
55	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil (beklæd- ning) og frilufts- udstyr	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke		3 stoffer	Ja
56	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Dn tøj	Doseres ved vask	50 mL per jakke	Ikke oplyst	Uden PCF- stoffer.	3 stoffer	Ja
57	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Akryl Polymer Teknologi (APT)	Uden fluorcar- bon	Ingen	Ja
58	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PFC-fri		Nej

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
59	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil (beklæd- ning)	Doseres ved vask	100 mL til en jakke	Ikke oplyst	PFC-fri		Nej
60	DK	Fodtøj	Fodtøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Indeholder ikke PFOA el- ler PCF.		Nej
61	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Akryl Polymer Teknolog (APTi)	Uden fluorcar- bon		Nej
62	DK	Fodtøj	Fodtøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	"Nano"		3 stoffer	Ja
63	DK	Møbler (tekstil)	Tæpper, teksti- ler og læder	Pumpe-spray	12-14 m²/l	Ikke oplyst	Forhandles i mange danske butikker (se hjemmeside)		Nej
64	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstiler (G- 1000)	Ikke oplyst	Fremgår ikke	paraffin og bi- voks			Nej
65	DK	Fodtøj	Læderfodtøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PFOA-PFOS fri	-	Nej
66	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil (beklæd- ning)	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Polyuretanbase- ret aktivt stof		Fluorcarbonfri	Nej
67	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Fri for fluor, parabener og methylisothi- azolinone	Ingen stoffer	Ja
68	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil (beklæd- ning)	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Siloxan		2-methylpentane- 2,4-diol	Ja
69	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstiler	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
70	DK	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		2 stoffer	Ja
71	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstiler	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
72	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstiler	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
73	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Jakker	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke		Siloxaner og sili- kone	Ja

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
74	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Indeholder: Indhold: Aqua, fatty alcohol, ethoxylated, propoxylated, sodium C14- 17 alkyl sec sulfonate, oleic acid, par- fum, citric acid, sodium diethylenetria- mine penta- methylene phosphonate, sodium chlo- ride, benziso- thiazolinone, methylisothi- azolinone, for- maldehyde	Sulfonic acids, C14-17-sec-al- kane, sodium salts	Ja
75	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstiler og ud- styr	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PFOA-PFOS fri	-	Nej
76	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Alle tekstiler	Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke		-	Nej
77	DK	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Voksjern	Fremgår ikke	Fremgår ikke		2 stoffer	Ja
78	DK	Tekstiler (beklæd- ning)		Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PFC-fri. Biolo- gisk nedbryde- lig		Nej
79	DK	Tæpper	Tæpper, polster og bilsæder	Ikke oplyst	25 m² per liter	Siloxaner	Fosfat-fri	2 stoffer	Ja
80	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil (outdoor tøj)	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Uden PFC		Nej

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
81	DK	Udendørs hårde overflader	Sten og fliser	Andet	Fremgår ikke	Fremgår ikke		1,2 Ethandiol	Ja
82	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Friluftsudstyr	Aerosol-spray	3-9 m ² per spray (600 mL)	Silikone		2 stoffer	Ja
83	DK	Friluftsudstyr (Ski)	Ski	Voksjern	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
84	DK	Tekstiler (beklæd- ning)		Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PCF-fri. Biolo- gisk nedbryde- lig		Nej
85	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Tekstil, telte og læder m.m.	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
86	DK	Udendørs hårde overflader	Komposit/non- wood	Ikke oplyst	Fremgår ikke	Fremgår ikke		1,2-benzisothiazol- 3(2H)-on,2-methyl- 2H-isothiazol-3-on	Ja
87	DK	Udendørs hårde overflader	WPC/Komposit	Andet	23 m ² /l	Ikke oplyst		Naphtha	Ja (via link til produkt)
88	DK	Friluftsudstyr (telte o.lign.)	Udendørs teksti- ler	Aerosol-spray	25 m ² /l	Ikke oplyst		2 stoffer	Ja
89	DK	Møbler (læder)	Læder f.eks. ta- xasæder, stole og udendørs brug så som ka- lecher	Aerosol-spray	3-4 m ² per flaske (200 mL)	Ikke oplyst			Nej
90	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Tekstil	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PFC-fri.	Propan-2-ol	Ja
91	DK	Møbler (læder)	Læder - ruskind og lign.	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		3 stoffer	Ja
92	DK	Møbler (læder)	læder: ruskind, nubuck, slebet læder og lig- nende.	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Står anført til indendørs		Nej
93	DK	Udendørs hårde overflader	Forseglen- de rengøringsmid- del til fliser	Ikke oplyst	100 m ² per 2,5 l.	Silikone		3 stoffer	Ja

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
94	DK	Møbler (tekstil)	Tekstil (møbler)	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
95	DK	Friluftdstyr (telte o.lign.)	Telte, parasoller og fodtøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		7 stoffer	Ja
96	DK	Møbler (tekstil)	Tekstil - møbler	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Ny formula 2020	3 stoffer	Ja
97	DK	Udendørs hårde overflader	Udendørs over- flader	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
98	DK	Udendørs hårde overflader	Sten, fliser og beton	Ikke oplyst	25 m² per flaske (2,5 l)	Ikke oplyst		Kaliumsilikat	Ja
99	DK	Udendørs hårde overflader	Komposit	Andet	10 m² per l.	Ikke oplyst			Nej
100	DK	Tekstiler (beklæd- ning)	Overtøj og ud- styr	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	PFOA-PFOS fri	-	
101	DK	Udendørs hårde overflader	Komposit/WPC	Andet	25m²/l	Ikke oplyst		3-iod-2-propynyl- butylcarbammat	Ja
102	NL	Friluftdstyr (telte o.lign.)	Outdoor - uni- versal	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke		3 stoffer	Ja
103	DK	Udendørs hårde overflader	Træ	Andet	20-30 m²/l	Ikke oplyst		Ingen stoffer	Ja
104	DK	Udendørs hårde overflader	Komposit	Ikke oplyst	Fremgår ikke	Siloxan, silikone		3 stoffer	Ja (via link til produkt)
105	DK	Fodtøj	Sko, støvler og tøj	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fremgår ikke	Fri for fluor, parabener og methylosothi- azolinone	Ingen stoffer	Ja
106	DK	Udendørs hårde overflader	plashavemøb- ler, polyrattan- havemøbler og hegn	Pumpe-spray	Fremgår ikke	Silikone		Ingen stoffer	Ja
107	DE	Tekstiler (beklæd- ning)		Doseres ved vask	Fremgår ikke	Fremgår ikke			Nej
108	UK	All-round: læder, ru- skind og tekstil	Fremgår ikke	Aerosol-spray	Fremgår ikke	Fluorochemical Urethane		5 stoffer	Ja

Pro- dukt nr.	Geo- grafi	Anvendelsesom- råde	Specifikt an- vendelsesom- råde	Påføringsme- tode (spray, pumpe, vask)	Mængde an- vendt	Type (PFAS-ba- seret, siloxan- baseret mv)	Etiket/web in- formation	SDS informatio- ner	SDS gennemgået
109	DK	Fodtøj	Lædercreme	Klud					
110	DK	Fodtøj	Lædercreme	Klud					

Bilag 2. Produktinformation for produkter udvalgt til analyser

Produkt nr. 9

Produktet er listet under anvendelseskategorien "All-round: læder, ruskind og tekstiler" med aerosol-spray. På leverandørens hjemmeside er det oplyst at være et imprægneringsprodukt indeholdende silikone og til anvendelse på læder, ruskind og tekstiler. Anvendelseseksempler står anført til "udvendigt på telte" og "fodtøj".

Produkt nr. 9 var inkluderet i Forbrugerrådet Tænk Kemis test, som undersøgte 11 imprægneringsprodukter til tekstiler (nærmere beskrevet i afsnit 4). De kemiske analyser viste, at produktet indeholdt spor af siloxaner.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet 2015. Blev fundet for det specifikke produkt via forhandlerens hjemmeside, hvorfra følgende relevante informationer er hentet.

CLP (1272/2008) klassificering af blandingen baseret på producentens selvklassificering: Aerosol 1, Skin Irrit. 2, STOT SE 3, Aquatic Chronic 2,

CLP faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Forårsager hudirritation" (H315), "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed" (H336), "Giftig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger" (H411).

Supplerende fareoplysninger (EUH):

"Gentagen kontakt kan give tør eller revnet hud" (EUH066).

Produktet er oplyst at indeholde 99,2% organiske opløsningsmidler.

TABEL 16. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 9.

Indholdsstof	CAS/ EC nr.	w/w (%)
Isobutan	75-28-5 / 200-857-2	20-25%
Carbonhydrider, C5-C7, n-alkaner, isoalkaner, < 5% hexan	-/ 922-114-8	10-20
Pentan	109-66-0/ 203-692-4	10-20
Propan	74-98-6/ 200-827-9	10-20
Carbonhydrider, C6, isoalkaner, < 5% hexan	-/ 931-254-9	10-20
Carbonhydrider, C6-C7, isoalkaner, cycloalkaner, < 5% hexan	-/ 926-605-8	10-20
Butan	106-97-8/ 203-448-7	2,5-10

Naphtha (råolie), hydroafsvovlet tung	64742-82-1/ 265-185-4	0,1-1,0
---------------------------------------	--------------------------	---------

Produkt nr. 26

Produktet er listet under anvendelseskategorien "All-round: læder, ruskind og tekstiler" med aerosol-spray. På leverandørens hjemmeside er det oplyst at være et imprægneringsprodukt til beskyttelse af tekstiler mod fugt og tilsmudsning. Af produktbilledet fremgår, at produktet kan anvendes til tekstiler, læder og ruskind. Ifølge indhentede produktinformationer indeholder produktet silikone.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet 2016 og er dermed forældet mht. lovgivningen (CLP og REACH Annex II). Sikkerhedsdatablad blev for det specifikke produkt fundet via forhandlerens hjemmeside, hvorfra følgende relevante informationer er hentet. Der er dermed usikkerhed om nedenstående informationer hentet fra databladet.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1, Skin Irrit. 2, STOT SE, 3, Aquatic Chronic 2.

CLP faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Forårsager hudirritation" (H315), "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed" (H336) og "Giftig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger" (H411).

Det er oplyst, at produktet indeholder 99,2% organiske opløsningsmidler og 611,4 g/L VOC.

TABEL 17. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 26.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Isobutan	75-28-5/ 200-857-2	20-25%
Carbonhydrider, C5-C7, n-alkaner, isoalkaner, < 5% hexan	-/ 922-114-8	10-20
Pentan	109-66-0/ 203-692-4	10-20
Propan	74-98-6/ 200-827-9	10-20
Carbonhydrider, C6, isoalkaner, < 5% hexan	-/ 931-254-9	10-20
Carbonhydrider, C6-C7, isoalkaner, cycloalkaner, < 5% hexan	/926-605-8	10-20
Butan	106-97-8/ 203-448-7	2,5-10
Naphtha (råolie), hydroafsvovlet tung	64742-82-1/ 265-185-4	0,1-1,0

Produkt nr. 27

Produktet er listet under anvendelseskategorien "All-round: læder, ruskind og tekstiler" med aerosol-spray. På leverandørens hjemmeside står det oplyst, at produktet indeholder "Nano" og kan anvendes på alle former for materiale, hvor det giver en fugt- og smudsafvisende effekt.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet 2018. Et tysk sikkerhedsdatablad fundet for produktet, hvorfra følgende relevante informationer er hentet.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1, Skin irrit. 2, Eye irrit 2, STOT SE 3, Aquatic Chronic 3.

CLP faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Forårsager hudirritation" (H315), "Forårsager alvorlig øjenirritation" (H319), "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed" (H336) og "Skadelig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger" (H412).

TABEL 18. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 27.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Isopropylalkohol	67-63-0/ 200-661-7	≥ 20 - < 30
Naphtha, hydrogenbehandlet, lavt kogepunkt	921-024-6	≥ 20 - < 30
Naphtha, hydrogenbehandlet, lavt kogepunkt	927-241-2	≥ 10 - < 20
n-hexan	110-54-3/ 203-777-6	≥ 1 - < 5
Butan	106-97-8/ 203-448	≥ 10 - < 20
Propan	74-98-6/ 200-827-9	≥ 5 - < 10
Isobutan	75-28-5/ 200-857-2	≥ 5 - < 10
n-butylacetat	123-86-4/ 204-658-1	≥ 1 - < 5
2-methylbutan	78-78-4/ 201-142-8	≥ 0 - < 0,1

Produkt nr. 35

Produktet er listet under anvendelseskategorien "All-round: læder, ruskind og tekstiler" med aerosol-spray. På leverandørens hjemmeside står det oplyst, at produktet er til tekstil. Produktbilledet viser dog, at der på produktet står, at det er anvendeligt på stof, skind og fodtøj.

Det har kun været muligt at finde et sikkerhedsdatablad fra 2006 for produktet, som vurderes forældet både mht. lovgivningen (CLP og REACH Annex II) og kemiske indholdskomponenter.

Produkt nr. 40

Produktet er listet under anvendelseskategorien "All-round: læder, ruskind og tekstiler" med aerosol-spray. På leverandørens hjemmeside står det oplyst, at produktet indeholder "*Kraftige nanopartikler*", som giver en beskyttende effekt imod fugt og smuds. Produktet står anført til at blive anvendt på ruskind, tekstil, syntetisk tøj og sko.

Produkt nr. 40 var inkluderet i Forbrugerrådet Tænk Kemis test, som undersøgte 11 imprægneringsprodukter til tekstiler (nærmere beskrevet i kapitel 4). Forbrugerrådet Tænk Kemis undersøgelse viste, at produktet ikke indeholdt fluor-stoffer, men indeholdt andre miljøbelastende stoffer.

Sikkerhedsdatablad

Udarbejdet 2013, og er dermed forældet mht. lovgivningen (CLP og REACH Annex II). Der er usikkerhed omkring nedenstående informationer hentet fra databladet.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: "Yderst brandfarlig gas" (H220) eller "Brandfarlig gas" (H221)³⁴, "Kan forårsage langvarige skader for vandlevende organismer" (H413).

TABEL 19. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 40.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Destillater (råolie), hydrogenbehandlede lette	64742-47-8/ 923-037-2	25-50
Butan, kemisk rent	106-97-8/ -	25-50
Propan i flydende tilstand	74-98-6	2,5-10
n-butylacetat	123-86-4	2,5-10

Produkt nr. 45

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Indendørs hårde overflader (fliser, sten o.lign.)", og er det eneste udvalgte produkt i denne kategori. Der var ingen produkter i denne kategori, der blev påført med aerosol-spray og dette produkt bliver påført med pumpe-spray. Produktet står beskrevet som værende en mur-forsegler, brugbar både inde og ude, for at give en vand- og smudsafvisende effekt på mineralske/sugende overfalder. Mængdeanvendelse står anført til 25-100 mL/m². Methanol står anført som indholdsstoffer på produktets emballage.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet 2020. Er tilgængelig for det specifikke produkt via tredjeparts hjemmeside, men betragtes som værende gældende mht. det specifikke produkt pga. beskrivelsen.

TABEL 20. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 45

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Methanol	67-56-1 / -	< 0,5%

Produkt nr. 54

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Fodtøj". På leverandørens hjemmeside står det opført at kunne beskytte fodtøj mod vand og snavs. Behandlingen skal gerne finde sted hver 14. dag.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet i 2014. Er tilgængelig for det specifikke produkt via tredjeparts hjemmeside, men betragtes som værende gældende mht. det specifikke produkt pga. beskrivelsen. Dog skal det noteres, at det er forældet mht. lovgivningen (CLP og REACH Annex II). Der er usikkerhed omkring nedenstående informationer hentet fra databladet.

³⁴ Oversat fra F+; R12 i henhold til direktiv 57/548/EØF, hvor en direkte oversættelse til CLP ikke er mulig for en gas.

Producentens CLP klassificering af blandingen: Aerosol 1, Specifik målorgantoksicitet – enkelt eksponering 3, kronisk toksicitet for vandmiljøet 3.

CLP faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed" (H336) og "Skadelig for vandlevende organismer, medlangvarige virkninger" (H412).

Supplerende fareoplysninger (EUH):

"Gentagen kontakt kan give tør eller revnet hud" (EUH066).

TABEL 21. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 54.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Napthta (råolie) hydrogenbehandlet tung	64742-48-9 / 927-241-2	≥ 50 - < 75
Isobutan	75-28-5/ 200-857-2	≥ 10 - < 20
Propan	74-98-6 200-827-9	≥ 5 - < 10
Butylacetat	123-86-4 204-658	≥ 1 - < 5

Produkt nr. 70

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Friluftsudstyr (Ski)" og er en aerosol ski-voks spray. På en forhandlers hjemmeside bliver produktet beskrevet som "*biologisk nedbrydelig, og således er den bedre for naturen*". Efter påføring bevares laget af skivoksen kun i et par dage, hvorefter et nyt lag af imprægneringsmiddel skal påføres.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet i 2018. Er tilgængelig for det specifikke produkt via tredjeparts hjemmeside, men betragtes som værende gældende mht. det specifikke produkt baseret på beskrivelsen.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1, Skin Irrit. 2, Eye Irrit. 2.

CLP faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Forårsager hudirritation" (H315), "Forårsager alvorlige øjenirritation" (H319).

TABEL 22. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 70.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Diethylether	112-58-3/ 203-987-8	≥ 15 - < 20
Ethanol	64-17-5 / 200-578-6	≥ 75 - < 80

Produkt nr. 82

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Friluftsudstyr (telte o.lign.)". Produktet påføres med aerosol-spray, og der er anført, at en spray rækker 3-9 m² afhængig af stoftypen. Aktivstoffet står oplyst til at være silikone og produktet kan anvendes på alle former for telte, presenninger, syninger og lignende.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet 2016, og dermed forældet mht. lovgivningen (CLP og REACH Annex II). Der er dermed usikkerhed omkring nedenstående informationer hentet fra databladet. Er tilgængelig for det specifikke produkt via producentens hjemmeside og betragtes som værende gældende mht. det specifikke produkt.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1, STOT SE 3.

CLP faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed" (H336)

Supplerende fareoplysninger (EUH):

"Indeholder Zirconium butanolate. Kan udløse allergisk reaktion" (EUH208).

TABEL 23. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 82.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Naphtha (råolie) hydrogenbe-handlet tung (<0,1% benzen).	64742-48-9/ 919-857-5	30-60%
Zirconium butanolat	1071-76-7 / 213-995-3	< 1%

Produkt nr. 88

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Friluftsudstyr (telte o.lign.)" med aerosol-spray. Produktet bliver oplyst at beskytte udendørstekstiler mod vand og smuds, og mængde-anvendelse er oplyst at være 25 m²/L.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet 2015, og dermed forældet mht. lovgivningen (CLP og REACH Annex II). Der er dermed usikkerhed omkring nedenstående informationer hentet fra databladet. Er tilgængelig for det specifikke produkt via producentens hjemmeside og betragtes som værende gældende mht. det specifikke produkt.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1, STOT SE 3.

CLP faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed" (H336).

Supplerende fareoplysninger (EUH):

"Gentagen kontakt kan give tør eller revnet hud" (EUH066).

TABEL 24. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 88.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Naphtha (råolie), hydrogenbe-handlet tung	64742-48-9 / 265-150-3	95-100%
Carbondioxid	124-38-9 / 204-696-9	

Produkt nr. 89

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Møbler (læder)", og påføres ved brug af en aerosol-spray. Det er oplyst at 1 flaske (200 mL) imprægnerer 3-4 m². Produktet anvendes til at forhindre farveafsmitning og som finisher efter anvendelse af dækfarver.

Det har ikke været muligt at finde et sikkerhedsdatablad for produktet.

Produkt nr. 91

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Møbler (læder)", og påføres ved brug af en aerosol-spray. Produktet beskytter mod snavs og er under kortlægningen blevet identificeret som et produkt der bliver markedsført i Danmark i en høj tonnage.

Sikkerhedsdatablad:

Udarbejdet 2019. Er tilgængelig for det specifikke produkt via producentens hjemmeside og betragtes som værende gældende.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1.

CLP (1272/2008) faresætninger: "Yderst brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229).

TABEL 25. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 91.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Naphtha (råolie), hydrogenbehandlet tung (<0,1% benzen)	64742-48-9 265-150-3	95-100
Carbondioxid	124-38-9 204-696-9	1-5
Fedtalkoholethoxylat	68439-46-3-e	1-3

Andre informationer fra sikkerhedsdatablad: Gentagen kontakt kan give tør eller revnet hud.

Produkt nr. 100

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Tekstiler (beklædning)", og er det eneste identificerede produkt i denne anvendelseskategori, der påføres med aerosol-spray.

Det har ikke været muligt at finde et sikkerhedsdatablad for produktet.

Produkt nr. 102

Produktet er listet under anvendelseskategorien "Friluftsudstyr (telte o.lign.)". Påført med aerosol-spray. Det er beskrevet på den hollandske leverandørens hjemmeside, at produktet beskytter mod fugt på læder og tekstil.

Sikkerhedsdatablad

Et tysk sikkerhedsdatablad fra producenten, udarbejdet 13.05.2020, er fundet.

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1, Skin Irrit. 2, STOT SE 3, Aquatic Chronic 2.

CLP faresætninger: "Yders brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229), "Forårsager hudirritation" (H315), "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed" (H336), "Giftig for vandlevende organismer, med langvarige virkninger" (H411).

TABEL 26. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 102.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Propan	74-98-6/ 200-827-9	~ 10
Butan	106-97-8 / 203-448-7	~ 20
Hexan (med < 5 & n-hexan (203-777-6))	107-83-5	~ 60

Produkt nr. 108

Produktet blev ikke analyseret, da det ikke blev modtaget.

Produktet er listet under anvendelseskategorien "All-round: læder, ruskind og tekstiler" med aerosol-spray. Produktet er ikke fundet på danske hjemmesider, men er tilgængelig for den danske forbruger via internettet. Leverandøren er fra Storbritannien.

Sikkerhedsdatablad:

Er tilgængelig for det specifikke produkt via tredjeparts hjemmeside, og informationer herfra skal betragtes med en vis usikkerhed. (Dateret til d. 19.01.2019).

Producentens CLP-klassificering af blandingen: Aerosol 1, STOT SE 3.

CLP faresætninger: "Yders brandfarlig aerosol" (H222), "Beholder under tryk. Kan sprænges ved opvarmning" (H229).

TABEL 27. Indholdsstoffer oplyst i sikkerhedsdatablad, produkt nr. 108.

Indholdsstof	CAS/EC nr.	w/w (%)
Acetone	67-64-1 / -	37-41
Isopropyl alcohol	67-63-0 / -	31-35
Light alkylate Petroleum Naphtha	64741-66-8 / -	17-21
Carbon Dioxide	124-38-9 / -	2-6
Fluorochemical Urethane	Trade Secret	< 3

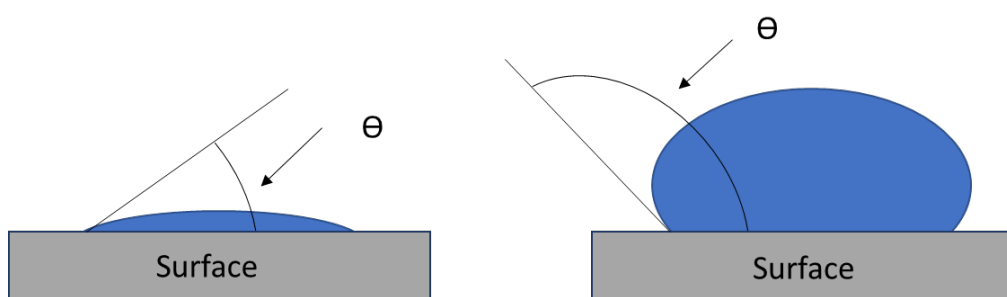
Bilag 3. Oversigt over imprægneringskemi og funktion

I dette kapitel vil vi sigte mod at give et generelt overblik over imprægneringsprodukters grundlæggende kemi og funktioner.

Vandafvisning og andre egenskaber

Grundlaget for de fleste imprægneringsprodukter er ønsket om at sikre vandafvisning og dermed hindre at gøre overfladen våd.

Den såkaldte 'kontaktvinkel' - θ - bestemmer, om en overflade betragtes som hydrofil eller hydrofob. Hvis kontaktvinklen er under 90° , er overfladen hydrofil, og hvis den er over 90° , er den hydrofob. Jo højere kontaktvinkel, jo mere hydrofobisk og jo mere "dråbe-agtig" vil vandet være på overfladen, se figur 8. En overflade betragtes som ultra-hydrofob, hvis kontaktvinklen er over 150° . Hydrofobe overflader er kendetegnet ved at have en lav overfladeenergi. Dette betyder, at hydrogenbindingerne mellem vandmolekylerne er stærkere end de svagere van der Waals-kræfter mellem vandmolekylerne og den hydrofobe overflade. Og det er det, der igen skaber den høje kontaktvinkel og derfor den dråbeformede form af vand på hydrofobe overflader. Yderligere detaljer om disse mekanismer findes f.eks. i Nørgaard (2010).



FIGUR 8. Kontakt vinkel - θ - under 90° (hydrofil) og over 90° (hydrofob).

Afhængigt af anvendelsen kan der være et behov for andre egenskaber i imprægneringsprodukter. For eksempel, til fremstilling af imprægneringsmidler til tekstiler, er det ofte ønskeligt, at tekstilerne også afviser typer af snavs (f.eks. fedt) og/eller at en sådan snavs fjernes, når tekstilerne bliver vasket. Og selvfølgelig skal imprægneringsproduktet så vidt muligt forblive på tekstilet under brug og under vask. Til mange indendørs anvendelser er snavsafvisningen den vigtigste egenskab ved de anvendte imprægneringsprodukter.

Som det kan ses af Tabel 29, fungerer alternativer til fluorerede imprægneringsprodukter generelt godt med hensyn til en vandafvisende virkning, mens PFAS-baserede imprægneringsprodukter synes overlegne med hensyn til olie- og alkoholaftvisning. Dette er i overensstemmelse med adskillige undersøgelser, der bemærker, at ikke-fluorerede imprægneringsprodukter generelt mangler olieafvisende egenskaber (Texshield, 2013 ; Simoncic et al., 2010). Kemien bag de snavsafvisende egenskaber ved PFAS-baserede imprægneringsprodukter er yderligere beskrevet nedenfor.

TABEL 29. Sammenligning af ydeevne for imprægneringsmidler som beskrevet i en præsentation af Archroma (2013).

Ydeevne	Vand-afvisning	Olie-afvisning	Alkohol-afvisning	Plet-frigivelse *	Slid-mod-stand	Selv-rengø-ring
Fluorerede						
F-(meth)akrylater	+	+	+	+	+ / -	-
F-urethaner	+	+	+	+	+	-
F-silikoner	+	+	+	+	-	-
F-partikel **	+	+	+	-	+	+
Ikke-fluore-rede						
(Meth-)Acryla-ter/Urethaner	+	-	-	+ / -	+ / -	-
Silikoner	+	-	-	-	-	-
Voks	+	-	-	-	-	-
Dendrimerer	+	-	-	-	+ / -	-
Partikel	+	-	-	-	+	+

* Olie- og vandbaserede pletter. ** F-Partikler er ikke forklaret i original præsentation.

Vand- og fedt-/olieafvisning afhænger af overfladekemien såvel som af overfladens ruhed. Chu og Seeger (2014) uddyber dette i en vejlednings-gennemgang, og gennemgår en række teknikker til at modificere overflader og anvende imprægneringsprodukter. Mange af disse teknikker kræver specielt udstyr og er derfor kun relevante ved fremstilling af artiklen med dens specifikke overflade og originale overfladekemi.

Det aktuelle projekt fokuserer på imprægneringsprodukter til danske forbrugere, og derved hovedsageligt på, hvordan egenskaberne ved en given overflade kan gendannes eller forbedres efter påføring af imprægneringsproduktet på overfladen af den genstand, der (re-)imprægneres.

Kemi

En grundlæggende egenskab ved de fleste imprægneringsprodukter er at sikre, at hydrofobe kemiske grupper afviser vand fra overfladen. En af de ældste teknikker er mekanisk at indarbejde paraffiner/voks i og/eller på overfladen, f.eks. ind imellem og ovenpå fibre på tekstiloverflader og ind i porerne (Texshield, 2013). En ulempe ved denne teknik er, at imprægneringsproduktet kan slides af på grund af en begrænset binding til overfladen.

Den ønskede kemi i de fleste imprægneringsmidler er derfor at sikre vedhæftning til genstandens overflade, fortrinsvis via stærke kemiske bindinger, og at sikre de afvisende egenskaber via hydrofobe grupper som peger bort fra overfladen.

Forskellige kemier kan anvendes til at sikre denne "forbindelses"/"koblings" rolle mellem objektets overflade og de hydrofobe grupper, f.eks. organosilan-teknologien (se f.eks. Materne et al.,

2012). Her kan silanen både bære de hydrofobe grupper og en alkoxy- eller acetyl-oxy-gruppe, som via en reaktionssekvens kan skabe hydrogenbinding og til sidst kovalent "Si-O-substrat"-bindinger til genstandens overflade og derved sikre en stærk vedhæftning.

For yderligere at styrke imprægneringen og/eller forbedre egenskaberne kan disse forbindende kemikalier undertiden reagere/tværbinde med tilstødende forbindelsesgrupper, hvilket skaber en frastødende film på overfladen (se f.eks. Materne et al., 2012). I de tilfælde, hvor udgangsstoffet er silan, vil dette resultere i siloxaner og med yderligere polymerisering silikoner. Hvorvidt dette sker, afhænger af forbindelsesgruppens funktionalitet/reaktivitet, f.eks. de kemiske enheder, der er bundet til silicium i den originale silan, samt omstændighederne (f.eks. temperatur), hvorunder imprægneringsproduktet påføres. I nogle situationer vil imprægneringsmidler til forbrugeren allerede bestå af delvist polymeriserede kemiske forbindelser (oligomerer), f.eks. siloxan oligomerer.

Ud fra den tilgængelige information er det ofte ikke muligt at afgøre, om imprægneringsprodukter til forbrugere vil skabe binding af individuelle molekyler eller mere komplekse/polymeriserede strukturer. Graden af polymerisation vil både afhænge af kemien i produktet (som kan være delvist polymeriseret) og den mulige yderligere reaktion, når produktet er blevet påført på overfladen.

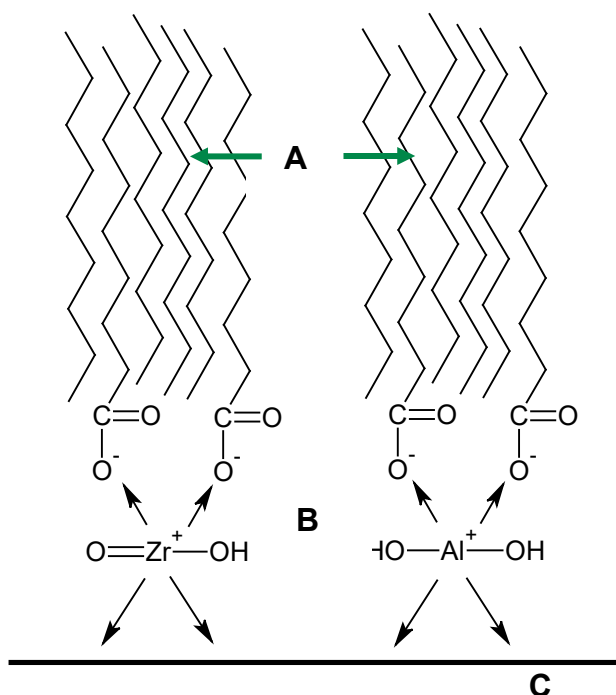
Af tabel 29 kan det ses, at kemigrupperne er ens for fluorerede og ikke-fluorerede imprægneringsprodukter bortset fra paraffiner/voks, der kun anvendes i ikke-fluoreret kemi.

Paraffin/voks-emulsioner

Paraffiner er et synonym for alkaner, som er langkædede kulbrinter med den almene molekylære formel $C_n H_{2n+2}$.

Imprægneringsprodukter med denne basale kemi er typisk emulsioner af paraffiner indeholdende metallsalte af fedtsyrer, normalt stearinsyre. De mest anvendte metaller er aluminium, zink og zirconium (Lassen et al., 2015 a). Produkterne fremgår ofte som voks.

For eksempel, til imprægnering af tekstiler medfører metal-ionen, f.eks. Zr^{2+} , at imprægneringsproduktet fikseres på fiberen og sikrer, at de vandafvisende grupper har den rigtige retning på fiberoverfladerne (figur 9). Vandafvisning opstår også som resultat af metal-ionernes evne til at støtte dannelsen af makromolekyler, som arrangeres som et fedtlag omkring fiberen (se Lassen et al., 2015a, som refererer Lang, 2014, personlig komm.).



FIGUR 9. Eksempler på et fedtsyremetalsalt på en fiberoverflade. A: hydrofobe interaktioner, B: polære interaktioner, C: fiberoverflade (taget fra Lassen et al., 2015a; baseret på Schindler og Hauser, 2004)

Silaner, siloxaner og silikoner

Baseret på Materne et al. (2012) har organosilan-molekyler den grundlæggende struktur $X-R-Si(OR')_3$, hvor

X er en ikke-hydrolyserbar organisk del, som kan være reaktiv over for et andet kemikalie (f.eks. en amino-, epoxy-, vinyl-, methacrylat-, svovlgruppe), eller den kan være ikke-reaktiv.

OR' er en hydrolyserbar gruppe, ligesom en alkoxygruppe (f.eks. methoxy, ethoxy, isopropoxy) eller en acetoxygruppe, som kan reagere med forskellige former af hydroxylgrupper til stede på en uorganisk eller organisk overflade af et substrat/genstand. Alkoxysilanerne hydrolyseres (ofte med syre som katalysator) til mono-, di- og tri-silanoler ($-Si(OH)_3$). Silanolerne er ekstremt reaktive og kan via en kondensationsreaktion reagere med hinanden for at skabe siloxaner/silikoner med hydroxylgrupperne på overfladen af substratet (Nørgaard et al., 2010a)

R er en spacer (afstandsstykke), som kan være en aryl- eller alkylkæde.

I imprægneringsprodukter er 'R' -delen ansvarlig for de hydrofobe egenskaber, mens en af OR'-grupperne efter en sekvens af kemiske reaktioner sikrer vedhæftning til overfladen ved først at skabe en hydrogenbinding. Efter energitilførsel, kan disse dehydrolyseres (dvs. en kondensationsreaktion hvor H_2O er fjernet) for at danne den stærke kovalente 'Kemisk stof - O - Si' bindinger.

Endvidere, afhængigt af OR' -grupperne og deres reaktive egenskaber, kan de enkelte silan-molekyler reagerer med hinanden, dvs. polymerisere og skabe siloxan eller polysiloxan strukturer (dvs. silikoner) og således skabe en filmstruktur, som allerede er diskuteret ovenfor.

Nogle af disse produkter markedsføres som pre-reagerede siloxaner eller silikoner. Disse typer produkter kan markedsføres som fluorerede (R er fluorerede aryl- eller alkylkæder) eller ikke-fluorerede (R er ikke-fluorerede aryl- eller alkylkæder).

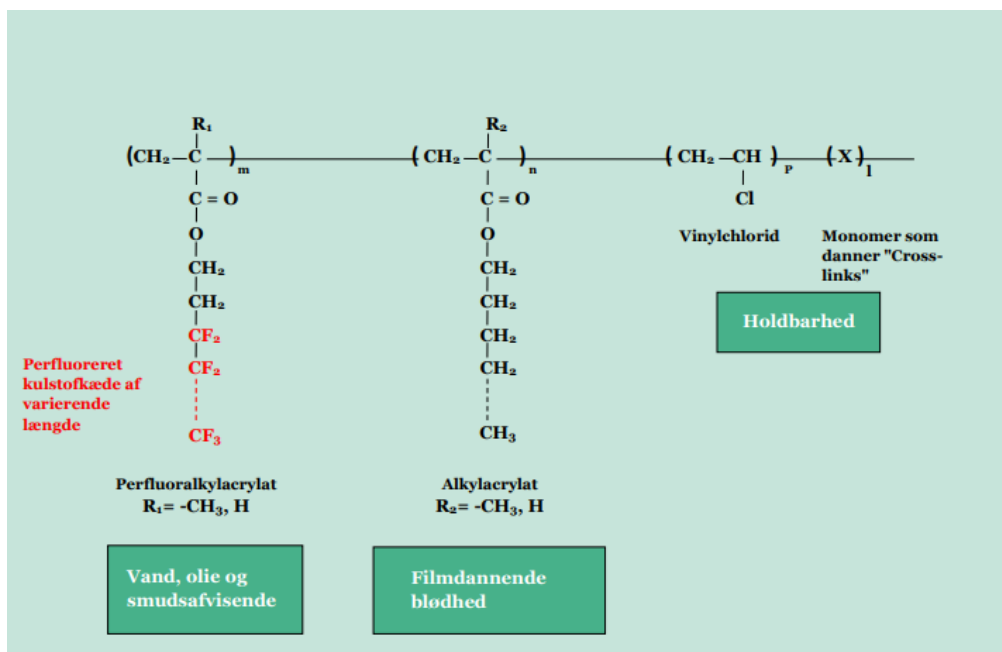
Vinyl, (meth-)acrylater og diisocyanater/polyurethan-kemi

Ifølge Texshield et al. (2013), er de mere traditionelle fluorerede forbindelser, som anvendes som afvisningsmidler, baseret på vinyl- eller akrylpolymerer, og forfatterne giver et eksempel på et afvisningsmiddel, der anvendes til tekstiler: *"Acrylic acid can be reacted with a perfluoro alcohol to form the corresponding acrylate ester. The acrylate monomer will polymerise to form a high molecular weight polymer that can be converted to an emulsion. The emulsion dries to a continuous film, covering the fibre surface. The perfluoro segment is there as a side chain attached to the polymer backbone. Being nonpolar, it will orient away from polar forces, thus forcing itself toward the air interface. Heat facilitates the orientation by increasing molecular motion, hence the need to iron (hot press) treated textiles after laundering to re-orientate the fluorocarbon chains at achieve optimum repellence"*.

På lignende måde kan vinyl, (meth-)acrylat og diisocyanater modificeres via reaktion med alkoholer til dannelse af polyvinyl-, polyacrylat- og polyurethan (også kaldet PUR) -strukturer med hydrofobe sidekæder, som når de påføres peger væk fra overfladen, hvortil de er fastgjort med de polære kræfter i polymermolekylerne/strukturer.

Den følgende figur er fra Lassen et al. (2015b): *"Illustrerer, hvordan de PFAS-baserede polymere typisk er sammensat i den færdige overflade på tekstilet. På en rygrad af kulstofatomer, som med krydsforbindelser danner en todimensional polymerstruktur ved hærdning, er der fæstnet både polyalkylfluorerede og ikke-fluorerede sidekæder. De fluorerede sidekæder kan være af varierende længde i det enkelte produkt. Kæderne er fæstnet til rygraden med esterbindinger."*

Imprægneringsmidlerne påføres som en tynd film på overfladen af tekstilerne, oftest sammen med andre efterbehandlingsmidler, ved en proces, hvor polymeriseringen og hærdningen sker på selve overfladen af tekstilet (Knepper et al., 2014). Sidekæderne på den todimensionelle polymerstruktur, som dannes ved hærdningen, står som små hår ud fra materialet, og er med til at give den smuds-og vandafvisende effekt". (citater fra Lassen et al., 2015a)



FIGUR 10. Polymerstruktur af olie- og vandafvisende stoffer til tekstil. Perfluoroalkyl-delen af den polyfluoroalkylerede sidekæde er markeret med rødt. Produktet markedsføres som en fluoroalkyl akrylat copolymer (Fra Lassen et al, 2015b; Baseret på Daikin, 2009).

Der er muligvis anden kemi involveret i bindingen af disse typer af molekyler/polymerer til objekt-overfladen, men der er inden for rammerne af det aktuelle projekt kun fundet begrænset bevis på dette.

Disse typer produkter kan markedsføres som fluorerede (med fluorerede aryl- eller alkylkæder) eller ikke-fluorerede (med ikke fluorerede aryl- eller alkylkæder).

Dendrimerer

Ifølge ZDHC (2012). "Dendrimer based repellent chemistry is a relatively new field of repellent chemistry. Dendrimers are characterized by regular hyperbranched monomers leading to monodisperse, tree-like structures. The synthesis of monodisperse polymers demands a high level of synthetic control which can be achieved through step by step reaction, building the dendrimer up one monomer layer at a time. The primary components of each dendrimer are the core, internal cavities, branching units and closely packed surface groups".

Lassen et al. (2015 a) fandt følgende i forhold til tekstilimprægnering: "Depending on the chemical composition, dendrimers can provide water and/or oil repellency. The company Rudolph Group, for example, offers different textile finish products based on dendrimer technology. The oil- and soil-repellent dendrimer finishes include a fluorocarbon resin in their structure, while the fluorocarbon-free dendrimers only provide water repellency. Compared to other PFAS-based repellents, the fluorine content of the oleophobic dendrimer finishes is reduced. The fluorocarbon-free dendrimers provide water repellency through closely packed surface groups, i.e. methyl groups.

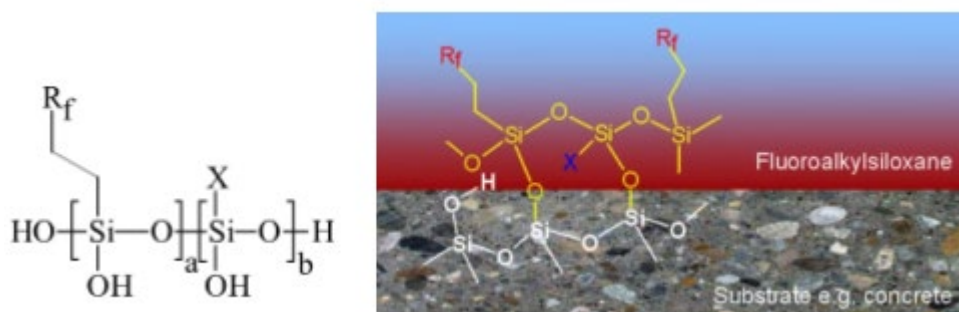
Commonly, these finishes are applied as two-component systems consisting of an emulsion containing the dendrimers and a solution containing a crosslinking substance providing the fixation to the fibre. Fluorocarbon-free dendrimers are based on hydrocarbon or polyurethane chemistry. Crosslinking is commonly achieved by chemical binding of the dendrimers with isocyanates to the fibre (Personal communication with the industry)." (citeret fra Lassen et al., 2015a)

Som det fremgår af denne korte introduktion, kan dendrimerer være såvel fluorerede som ikke-fluorerede.

"Nanoteknologi" og andre kemikalier

Et stigende antal produkter, herunder imprægneringsprodukter, hævdes at være "nano". "Nano" henviser generelt til størrelsen af partikler eller strukturer i området 1-100 nm. For eksempel uddyber Nørgård et al. (2010), hvordan nogle imprægneringsprodukter, f.eks. baseret på organosilaner, kan skabe nanofilm, når de påføres produktoverfladen. Han bemærker, at nogle produkter, der hævdes at være "nano", ikke indeholder nanomaterialer, men skaber nanostrukturen (nanofilmen) efter påføring på objektets overflade.

En model af en oligomerisk vandbaseret fluoralkyl-funktionel siloxan med reaktive silanol-dele kombineret med hydrofile grupper er vist i nedenstående figur fra Annex XV-dossieret for polyfluoroctyl trialkoxysilaner (TDFa'er) anvendt i sprayprodukter (DEPA, 2016). Anvendelsen af dette produkt spænder fra let-at-rengøre-overflader til permanente anti-graffiti-belægninger.



FIGUR 11. Strukturformel og model af et vandbaseret fluoralkylsilan-system. Rf er fluoralkyl-grupper og X er hydrofile grupper (Standke et al., år ikke angivet som vist i Annex XV-dossieret for trisiloxaner)

"Nano" kan også henvise til partikler med nanostørrelse, der er en del af produktformuleringen. Nano-TiO₂ kan f.eks. tilsættes produkter og overflader for at sikre en snavsafvisende/selvrensende effekt, og nanosølv kan tilføjes til tekstilprodukter for dets antibakterielle (og derved anti-lugt) egenskaber (se f.eks. Lassen et al., 2015).

Imprægneringsmidler baseret på melamin-resiner er tilgængelige på markedet³⁵. De identificerede produkter indeholder C₆-fluorerede sidekæder, og indeholder ikke længere fluorerede C₈-kæder. Oplysninger om, hvordan disse resiner binder sig til overfladen, er ikke lettilgængelige.

Referencer til bilag 3

Archroma. (2013). Regulatory affairs: The challenge PFOA-free. Performance days 09.10.2013, Munich. Accessed at: <https://www.performancedays.com/the-fair/program/expert-talks/details/regulatory-affairs-the-challenge-pfoa-free.html>

Chu Z, Seeger S (2014). Superamphiphobic surfaces. Chem. Soc. Rev., 43, 2784-2798

³⁵ Se f.eks. <https://www.agcchem.com/products/specialty-materials/asahi-guard-repellents/>

Daikin (2009). Effort to reduce the environmental emissions of PFOA and to develop the alternative products (Daikin Example). Presentation. Workshop on Managing Perfluorinated Chemicals and Transitioning to Safer Alternatives, Geneva, 12-13 February, 2009. Daikin Industries, Ltd (as cited by Lassen et al. 2015a)

DEPA (2016). ANNEX XV report. Proposal for a restriction. Substance name(s): (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silanetriol and any of its mono-, di- or tri-O-(alkyl) derivatives. Danish Environmental Protection Agency. Accessed at: [113d1f03-c74b-96c1-0a41-76805decf289 \(europa.eu\)](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32016L0001-001)

Knepper, T.P., Frömel, T., Gremmel, C., van Driezum, I., Weil, H., Vestergren, R., Cousins, I. (2014). Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) via use of PFASs-containing products – risk estimation for man and environment. Report No. (UBA-FB) 001935/E. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau, Germany.

Lang, G. (2014). Personal communication. Global Head of Product Group Finishing, Archroma Management GmbH. (as cited by Lassen et al. 2015a)

Lassen, C., Jensen, A.A., Warming, M. (2015a). Alternatives to perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in textiles. LOUS. Survey of chemical substances in consumer products No. 137, Danish Environmental Protection Agency.

Lassen, C., Kjølholt, J., Mikkelsen, S.H., Warming, M., Jensen, A.A., Bossi, R., Nielsen, I.B. (2015b). Polyfluoroalkylforbindelser (PFAS) i tekstiler til børn. Kortlægning af kemiske stoffer i forbrugerprodukter nr. 136. Danish Environmental Protection Agency.

Materne, T., de Buyl, F., Witucki, G.L. (2012). Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives. Dow Corning Corporation, USA. 2012.

Nørgaard, A.W. (2010). Mass spectrometric study of nanofilm products. Chemistry, exposure and health effects. Ph.D. thesis. National Research Centre for the Working Environment, Denmark and Department of Chemistry, University of Copenhagen, Denmark. ISBN 978-87-7904-222-3.

Schindler, W.D., Hauser, P.J. (2004). Chemical Finishing of Textiles. Chapter 6 Repellent finishes. CRC Press Cambridge Woodhead. Preview available on Google books.

Simonic, B., Tomsic, B., Orel, B., Jerman, I. (2010). Chapter 3. Sol-gel Technology for Chemical Modification of Textiles in Jocić D (Ed): Surface Modification Systems for Creating Stimuli-Responsiveness of Textiles - Workshop Proceedings - University of Twente, The Netherlands ISBN 978-90-365-3122-1. Available at: <https://ris.utwente.nl/ws/portalfiles/portal/147558471/Advanbiotextworkshopproceeding.pdf>

Standke, B., Jenkner, P. K., Störger, R. (year not indicated). Easy-to-clean and anti-graffiti surfaces: New invisible coatings on porous mineral materials with fluoroalkylsilane systems. Degussa-Hüls AG (Germany). Published at website of Deutsche Gesellschaft of Materialkunde eV. (as cited by DEPA, 2016)

Texshield (2013). 3 Chemical Treatment Methods. DRAFT. D1.2 TEXSHIELD Project Consortium. Available at: https://nanopdf.com/download/deliverable-report-d12-formatted-textiel-industrie_pdf

ZDHC (2012). Durable Water and Soil repellent chemistry in the textile industry – a research report. P05 Water Repellency Project. November 2012. Version 1.0. Available at: https://outdoorindustry.org/pdf/FINAL_ZDHC_P05_DWR%20Research_Nov2012.pdf

Bilag 4. CLP-forordningen og synergistiske effekter

Sprayprodukter som f.eks. imprægneringsprodukter er kemiske blandinger, der reguleres (dvs. klassificeres og mærkes) under CLP-forordningen (herefter blot CLP). De enkelte indholdsstoffer i en kemisk blanding, kan derudover være reguleret under REACH-forordningen. Det er den virksomhed, der bringer et kemisk stof eller en blanding på EU markedet, der har ansvaret for, at CLP er overholdt, mens Miljøstyrelsens Kemikalieinspektion står for at lave kontrol af overholdelse af reglerne i Danmark. CLP omfatter både kemiske stoffer og blandinger, der sælges til private og kemiske stoffer og blandinger, der anvendes professionelt.

Klassificering og mærkning af imprægnerings-sprayprodukter under CLP, kan være særligt udfordrende, da blandingen potentielt kan være akut giftig ved indånding, selvom de enkelte indholdsstoffer i blandingen i sig selv ikke er giftige ved indånding. CLP angiver i artikel 12, at man skal tage højde for denne synergistiske effekt, men i mange tilfælde kan det være vanskeligt på forhånd at bestemme, om denne effekt vil opstå.

Der er observeret eksempler på synergistiske effekter mellem det aktive stoffer og de organiske opløsningsmidler i imprægneringsmidler. Dette er f.eks. tilfældet for produktet "Non-absorbing floor materials" (NFP 1) omtalt i Nørgaard et al., 2009, Nørgaard et al., 2010, Nørgaard et al., 2014, Larsen et al., 2014, Sørli et al, 2018 og ECHA, 2017. Når de enkelte indholdsstoffer i NFP 1 (ca. 1% polyfluoroctyl triethoxysilan³⁶ i 2-propanol og lidt syre som katalysator) blev testet enkeltvist ved indånding i mus, havde de ikke nogen effekt. Når hele NFP1 blandingen derimod blev testet under de samme forsøgsbetingelser, blev der observeret et kraftigt fald i Tidal Volumen (VT), samt flere mus, der befandt sig i en dødelig tilstand få timer efter eksponeringen. På baggrund af dette forsøg burde NFP 1 efter CLP være klassificeret akut toksisk i kategori 2, med faresætningen H330 - "Livsfarlig ved indånding".

Producenten havde dog ikke mærket NFP 1 som akut toksisk. Produktet var derimod efter den gamle klassificeringsordning mærket F;R11 - "Meget brandfarlig", Xi;R36 - "Irriterer øjnene" og, Xi;R67 - "Dampe kan give sløvhed og svimmelhed" svarende til den daværende klassificering af 2-propanol (under CLP har 2-propanol en harmoniseret klassificering som: Flam. Liq. 2; H225 – "Brandfarlig2, Eye Irrit. 2; H319 – "Øjenirriterende" og STOT SE 3; H336 - "Kan forårsage sløvhed eller svimmelhed ved indånding").

Eksemplet viser, at der i nogle tilfælde er en risiko for at underklassificere imprægneringsprodukter, hvis der ikke tages højde for synergistiske effekter. I sådanne tilfælde mærkes produkterne ikke korrekt og forbrugere og arbejdstagere får ikke den rette information om, hvordan produktet skal håndteres forsvarligt.

Referencer til Bilag 4

ECHA (2017). Background document to RAC and SEAC Opinions on the Annex XV dossier proposing restrictions on (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyl)silanetriol and any of its mono-,di- or tri-O-(alkyl) derivatives. 15 June 2017.

³⁶ Tilhører gruppen af TDFA'er

Larsen, T.L., Dallot, C., Larsen S.W., Rose, F., Poulsen S.S., Nørgaard, A.W., Hansen J.S., Sørli, J.B., Nielsen, G.D., Foged, C. (2014). Mechanism of action of lung damage caused by a nanofilm spray product. *Toxicological Sciences* 140(2), 436-444.

Nørgaard, A.W., Jensen, K.A., Janfelt, C., Lauritsen, F.R., Clausen, P.A., Wolkoff, P. (2009). Release of VOCs and particles during use of nanofilm spray products. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7824-7830.

Nørgaard, A.W., Larsen, S.T., Hammer, M., Poulsen, S.S., Jensen, K.A., Nielsen, G.D., Wolkoff, P. (2010). Lung damage in mice after inhalation of nanofilm spray products: The role of perfluorination and free hydroxyl groups. *Toxicological Sciences* 116(1), 216-224.

Nørgaard, A.W., Hansen, J.S., Sørli, J.B., Levin, M., Wolkoff, P., Nielsen, G.D., Larsen, S.T. (2014). Pulmonary toxicity of perfluorinated silane-based nanofilm spray products: Solvent dependency. *Toxicological Science* 137(1), 179-188.

Sørli, J. B., Huang, Y., Da Silva, E., Hansen, J. S., Zuo, Y. Y., Frederiksen, M., ... & Hougaard, K. S. (2018). Prediction of acute inhalation toxicity using in vitro lung surfactant inhibition. *ALTEX-Alternatives to animal experimentation*, 35(1), 26-36.

Fare- og eksponeringsvurdering af produkter til gør-det-selv imprægnering

Der markedsføres til danske forbrugere en lang række gør-det-selv imprægneringsprodukter, som typisk anvendes til gen-imprægnering af forbrugerprodukter (f.eks. fodtøj og outdoor tøj), umiddelbart efter produkterne er købt eller når den vand- og/eller smudsafvisende effekt begynder at aftage.

Miljøstyrelsen har valgt at lave en kortlægning af markedet, hvor der blev identificeret 110 gør-det-selv imprægneringsprodukter inden for ti forskellige anvendelseskategorier. Ud af disse produkter, blev 14 medtaget i indledende kemiske indholdsanalyser, samt fare og -eksponeringsanalyser. I størstedelen af produkterne var hovedkomponenterne mættede kulbrinter, hvor nogle af produkterne også indeholdt opløsningsmidler indeholdende ilt (fx alkoholer, ethere, estere eller ketoner).

Den potentielle fare af 12 af de 14 produkter blev undersøgt gennem måling for akut respiratorisk toksicitet ved brug af en in vitro metode. Af de 12 testede produkter hæmmede 10 produkter funktionen af lungesurfaktanten og kan derfor potentielt være skadelige at indånde.

På baggrund af undersøgelser kunne det ikke påvises, at produkter med PFAS resulterede i en hæmning af lungesurfaktanten ved lavere doser end produkter uden PFAS, faktisk sås de laveste hæmmende doser ved imprægneringsmidler baseret på siloxaner/silikoner. Resultaterne viser, at fareegenskaberne for et imprægneringsprodukt ikke udelukkende kan fastsættes ud fra indholdsstofferne, og at det derfor er nødvendigt at undersøge de enkelte produkters evne til at hæmme lungesurfaktanten i forbindelse med en farevurdering.



Miljøstyrelsen
Tolderundsvej 5
5000 Odense C

www.mst.dk