

Forslag til analyseprogram til undersøgelse af hvilke organotinforbindelser der anvendes i PVC



TEKNOLOGISK
INSTITUT



Forslag til analyseprogram til undersøgelse af hvilke organotinforbindelser der anvendes i PVC

Udarbejdet for:

Miljøstyrelsen
Haraldsgade 53
2100 København Ø

Udarbejdet af:

Teknologisk Institut
Kongsvang Allé 29
8000 Aarhus C
Life Science
www.teknologisk.dk

Forfattere:

Gitte Tang Kristensen, cand.scient.
Søren Sejer Donau, ph.d., cand.scient.

December 2018



1. Opgavebeskrivelse og formål

PVC-materialer indeholder stabilisatorer som fx organotinforbindelser. Dette notat er en forundersøgelse, som resulterer i et forslag til et analyseprogram for organotinstabilisatorer i PVC-produkter på det danske marked. Dette er udført ved at præliminært at kortlægge brugen af organotinforbindelser, herunder hvilke organotinforbindelser og koncentration, funktion, i hvilke produkt-/PVC typer eller anvendelser de findes samt udbredelsen af disse. Baseret på resultaterne af kortlægningen præsenteres overvejelser og forslag til et analyseprogram for organotinforbindelser i PVC-produkter på det danske marked. Det foreslåede analyseprogram skal indgå i de Miljøstyrelsens videre overvejelser vedr. evt. at gennemføre yderligere initiativer i forhold til organotinforbindelser i PVC.

2. Sammenfatning

Kortlægning af anvendelsen af tinstabilisatorer er udført baseret på en gennemgang af litteratur og offentligt tilgængelige data og informationer samt på interviews af aktører i branchen. I alt blev 10 virksomheder interviewet ift. deres anvendelse af organotinstabilisatorer i deres PVC-produkter og -materialer, men kun én virksomhed oplyste, at de bruger tinstabilisatorer i deres produkter. Flere virksomheder oplyste, at de indkøber deres PVC-råvare hos europæiske leverandører. Det var vanskeligt at indhente den efterspurgte information fra aktørerne, hvorfor dette kun bidrager i mindre grad til kortlægningen, mens litteraturen bidrager med flere oplysninger.

Organotinforbindelser bruges som stabilisatorer i nogle PVC-materialer (typisk 1-5 %) for at hindre dekomponering under processering ved fremstilling af materialer og produkter. Ifølge litteraturen anvendes det i Europa primært i hård klar PVC og udgør ca. 8-9 % af det totale stabilisatorforbrug, og inden for større anvendelser som rør udgør det totale stabilisatorforbrug ca. 6 % på det skandinaviske marked. På det Nordamerikanske marked udgør tinforbindelser den primært anvendte stabilisatorer i PVC, hvilket adskiller sig markant fra resten af det globale marked, i Sydamerika udgør de 21 % og i de øvrige verdensdele kun 2-3 %. Samlet set blev i 2014 anvendt 11.000 ton tinstabilisator i EU, og den procentvise andel af tinstabilisatorer, ca. 8 %, har været uændret over en længere årrække, også på trods af udfasning af blystabilisatorer.

Tinstabilisatorernes primære anvendelser i Europa er i klar hård PVC, fx PVC-tagplader, PVC-ruder og formstøbte klare produkter i PVC, mens alle PVC-produkter importeret fra Nordamerika forventes at indeholde tinstabilisatorer. Produkter fremstillet i Europa produceret af PVC-materialer importeret fra Nordamerika indeholder ikke nødvendigvis tinstabilisator, da stabilisator ofte tilsættes ved processering af materialet, dvs. muligvis i Europa, hvor brugen af tinstabilisator primært er i produkter af klar hård PVC.

Baseret på informationer, det har været muligt at indhente, har det kun været muligt at identificere ganske få konkrete produktgrupper, som indeholder tinstabilisatorer, mens det derimod er baseret på



materialet, dvs. klar hård plast. Der er derfor foreslået to forskellige analyseprogrammer med to forskellige formål:

1. Screening for tinforbindelser i produkter med det kombinerede formål at *bekræfte* forekomsten af tinforbindelser i produkter af klar hård PVC og *undersøge* af forekomsten af tinforbindelser i øvrige PVC-produkter efterfulgt af kvantificering.
2. Screening for tinforbindelser i PVC-produkter, der ikke er i klar hård PVC med formålet at undersøge forekomsten af tinforbindelser i de produkter, hvor der ikke forventes hyppig forekomst. Dermed undersøges ikke de produkter, hvor der er forventet indhold af tinstabilisator, dvs. hvor det forventet store volumen er, men der kan identificeres andre produktgrupper, som kan udgøre et mindre område for anvendelsen af tinstabilisatorer.

Ramanspektroskopi kan anvendes til at screene produkter effektivt for indhold af organotinforbindelser, mens stofidentifikation og kvantificering kan ske vha. en af flere mulige metoder, hvor tinforbindelsen først ekstraheres og efterfølgende analyseres ved enten gaskromatografi-massespektrometri (GC-MS) eller alternativt væskrokromatografi (HPLC).



3. Metoder og fremgangsmåde

Opgaven er udført i to dele: a) en kortlægning af organotinforbindelser i PVC-produkter og b) forslag til analyseprogram.

3.1. Kortlægning

Kortlægningen er dels udført via litteratur- og internetsøgning, dels via interviews af branchens aktører.

I internetsøgningen er relevant information identificeret og korreleret ift. brugen af organotinforbindelser i PVC. Da det ikke var muligt at finde data om det konkrete forbrug af organotinforbindelser, der anvendes i PVC i Danmark, blev der lagt vægt på at finde informationer omkring anvendelsen af organotin i PVC i Skandinavien, EU og Europa.

11 danske samt én udenlandsk virksomhed, som alle indgår i værdikæden for PVC, er kontaktet for at indhente information om evt. anvendelse af tinstabilisatorer, og ti har indvilliget i at deltage i interviews. Virksomhederne dækker anvendelser bredt, idet de inkluderer producenter af hhv. rør, fittings mv., medical devices samt en række B2B-virksomheder, som leverer PVC-materialer til mange forskellige anvendelser, herunder fødevarekontaktmaterialer, vandbehandlingsprodukter, rudemateriale mv. (se bilag 1). Derudover indgår en dansk og en udenlandsk leverandør af stabilisatorer. Flere af de kontaktede virksomheder giver udtryk for, at de er varsomme med, hvilke oplysninger de videregiver, og i flere tilfælde bliver vi henvist til markeds-/kommunikationsmedarbejdere for interviews på trods af, at der som oftest er mere viden hos mere tekniske medarbejdere i virksomheden.

4. Kortlægning af organotinstabilisatorer i PVC-produkter

Tilsætningen af stabilisator til PVC er nødvendigt i forbindelse med processeringen for at beskytte materialet mod nedbrydning. Polymermaterialet opvarmes ofte i processeringen og hvis ikke der er tilsat stabilisator, medfører opvarmningen af PVC til temperaturer over 100° C i misfarvning af materialet og forringelse af materialets egenskaber over tid.¹ Ved dekomponering af PVC frigives hydrogenklorid, som yderligere katalyserer processen og dermed accelererer nedbrydningen. For at undgå denne dekomponering ved processering af PVC-råmaterialet tilsættes stabilisatorer (typisk 1-5%). Nogle stabilisatorer kan derudover forbedre stabiliteten af PVC efter produktion og derved forlænge levetiden af det endelige produkt; denne effekt kan imidlertid også opnås ved tilsætning af sekundære stabilisatorer.

¹ Nicholas P. Cheremisinoff, *Advanced Polymer Processing Operations*, 1998, ISBN: 0-8155-1426-3



Tidligere var stabilisatorer baseret på tungmetallerne cadmium og bly almindeligt anvendte. I Danmark blev anvendelsen af cadmium som stabilisator i PVC samt import og salg af produkter indeholdende cadmium eller bly forbudt i hhv. 1992² og 2001 til 2003 (afhængigt af anvendelsen).³ Brugen af cadmium stabilisatorer er på EU-plan forbudt⁴ (undtaget er genanvendt PVC hvor op til 0,1% cadmium er tilladt for visse anvendelsesområder), mens der ikke foreligger begrænsninger for anvendelsen af blybaserede stabilisatorer. Blybaserede stabilisatorer har dog været stort set udfaset siden udgangen af 2015 på frivillig basis.⁵ Cadmium- og blybaserede stabilisatorer er således på EU-plan substitueret med alternative stabilisatorer baseret på bl.a. calcium, zink og tin.

4.1. Organotinstabilisatorer

Den primære anvendelse af tinforbindelser er i PVC, hvor de fungerer som stabilisator. Tinbaserede stabilisatorer findes i bred udstrækning som organotinforbindelser. Tinstabilisatorer kan stabilisere PVC under selv barske procesbetingelser, de er transparente og gulner langsomt. Disse egenskaber gør dem særligt egnede i klar hård PVC, i hård PVC i lyse farver og i tilfælde, hvor der er særligt hårde procesbetingelser. Tinstabilisatorer er godkendte til fødevarekontaktmaterialer og drikkevandsanvendelser og nogle tinstabilisatorer er godkendte til medicinske anvendelser af hård PVC. Eksempler på typiske anvendelser af tinstabilisatorer på globalt plan er i folier som fx kreditkort og i farma- og fødevareemballager (*calendered films*), ekstruderede rør mv. I Europa er de konkrete anvendelser dog i høj grad begrænset til hård klar PVC.⁶

Organotinstabilisatorer er typisk enten mercaptid- eller carboxylatforbindelser. Carboxylater er generelt dårligere varmostabilisatorer, men giver en høj grad af vejrbestandighed og lysbestandighed til det færdige PVC-produkt. Mercaptidforbindelserne giver modsat en høj varme- og processeringsbestandighed. Lys- og vejrbestandighed kan som tidligere nævnt også opnås ved brug af sekundære stabilisatorer, som inkluderer en lang række ikke-tinbaserede forbindelser.

Tidligere var det almindeligt at benytte forbindelser baseret på dibutyltin (DBT) og dioctyltin (DOT), som også var blandt de identificerede forbindelser i en analyse foretaget for Miljøstyrelsen i 2001,⁷ men i 2012 indtrådte begrænsninger for anvendelsen af DBT og DOT, og det er i dag ikke tilladt at benytte stabilisatorer baseret på DBT eller DOT i forbrugerprodukter af PVC til visse anvendelser.⁸ Denne begrænsning inkluderer både nyt og genanvendt PVC. Ud over anvendelsesbegrænsningen for DOT og

² BEK nr. 1199 af 23/12/1992

³ BEK nr. 1012 af 13/11/2000

⁴ Bilag XVII REACH (indgang 23)

⁵ VinylPlus: <https://www.stabilisers.eu/wp-content/uploads/2017/06/vinylplus-progress-report-2017.pdf> - tilgået 14/12-2018

⁶ Baerlocher: <https://www.baerlocher.com/products/pvc-stabilizers/organotin-stabilizers/> - tilgået 20/12-2018

⁷ Analyserapport Miljøstyrelsen, Journal nr. M 7041-0367

https://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2001/Kortlaegning/001_phthalater_og_organiske_tinforbindelser_i_produkter_med_PVC.pdf

⁸ REACH Bilag XVII, indgang 20



DBT er de fleste organotinforbindelser ikke underlagt begrænsninger ift. anvendelsen som stabilisatorer i PVC.

I denne kortlægning er identificeret 13 organotinforbindelser som mulige stabilisatorer i PVC.

Tabel 1: Liste over organotinforbindelser som mulige stabilisatorer i PVC-produkter.

Kemisk navn	CAS-nr.	REACH-registrering (år)	Anvendelsesbegrænsninger ift. anvendelse som stabilisator i PVC ⁹
Dibutyltin bis(methylmaleate)	15546-11-9	2011	X DBT
Dioctyltin bis(isooctyl mercaptoacetat)	26401-97-8	2018	X DOT
Dioctyltin bis(2-ethylhexyl mercaptoacetat)	15571-58-1	2010	X DOT
Monomethyltin tris(isooctyl) mercaptoacetat	54849-38-6	Præ-registreret	
Monooctyltin tris(isooctyl) mercaptoat	26401-86-5	2018	
Dimethyltin (isooctyl) mercaptoat	26636-01-1	Præ-registreret	
Dimethyltin bis(2-ethylhexyl mercaptoacetate)	57583-35-4	2011	
Methyltin tris(2-ethylhexyl mercaptoacetate)	57583-34-3	2011	
Octyltin mercaptid	26401-97-8	2018	
Octyltin tris(2-ethylhexyl mercaptoacetate)	27107-89-7	2010	
Dibutyltin dilaurate	77-58-7	2011	X DBT
2,2-dioctyl-1,3,2-oxathia-stannolan-5-one	15535-79-2	2013	X DOT
Ethyl 9,9-dioctyl-4,7,11-trioxo-3,8,10-trioxa-9-stannatetradeca-5,12-dien-14-oate	68109-88-6	2013	X DOT

⁹ ANNEX XVII TO REACH – Conditions of restriction, entry 20: organostannic compounds, <https://echa.europa.eu/documents/10162/7bd363a8-da41-460f-838d-3326b3fb7bd4>



4.2. Forbrug og anvendelse af organotinstabilisatorer i PVC-produkter

Ifølge ECHA¹⁰ var forbruget af tinbaserede stabilisatorer 11.000 ton i EU i 2014. Sammenlignet med det totale forbrug af stabilisatorer (130.000 ton) i EU udgjorde tinbaserede stabilisatorer således ca. 8,5 %, mens forbruget af blybaserede stabilisatorer udgjorde ca. 10,8 %, calciumbaserede stabilisatorer udgjorde 70,8 % og "liquid mixed metal" (Ba-, Ca-, Mg- eller K-carboxylater) udgjorde de resterende 10 %. Sammenlignes med 2016 er forbruget af organotinstabilisatorer i Europa iflg. the *European Stabiliser Producers Association* (ESPA),¹¹ stort set uændret (11.000 ton ud af 128.000 ton totalt), hvorimod blystabilisatorer i samme periode er udfaset (verificeret januar 2016¹²). Ifølge DiMaio¹³ var forbruget af tinbaserede stabilisatorer i 2007 i Europa ca. 18.000 tons, svarende til 8% af det totale stabilisatorforbrug. Dette indikerer at trods et fald i mængden af benyttet tinstabilisator, udgør organotinstabilisatorer omtrentligt den samme procentdel af det samlede europæiske forbrug i perioden fra 2007 til 2016. Specifikt for rør, som i Danmark udgør en signifikant del af det samlede PVC-forbrug, er den geografiske fordeling af forbruget af stabilisatorer opgjort og heraf fremgår det, at organotinstabilisatorer kun udgør 6 % af det samlede stabilisatorforbrug til rør i 2015 i EU.¹⁴

I Miljø- og Energiministeriets "*Strategi for PVC-området*" fra 1999 afgøres det på baggrund af arbejdsrapport nr. 7/1997, at anvendelsen af organotinstabilisatorer i PVC forventes faldende grundet det generelle falde i anvendelsen af PVC samt at organotinforbindelser ikke vil finde anvendelse som substitut for de dengang bredt anvendte blybaserede stabilisatorer. At tinstabilisatorer generelt ikke fandt anvendelse som substitut for blybaserede stabilisatorer bekræftes af de opgivne tal til fra ESPA, som viser at i perioden fra 2014 til 2016 udfases blybaserede stabilisatorer i PVC, men der ses udelukkende en stigning i forbruget af calciumbaserede stabilisatorer og ingen stigning i organotinbaserede stabilisatorer.

Ifølge Schmid¹³ er anvendelsen af calciumbaserede stabilisatorer i 2015 blevet standarden i størstedelen af Europa, og i Skandinavien står calciumbaserede stabilisatorer for 97 % af forbruget i 2015 (det er imidlertid uklart, om dette tal kun gælder for PVC-rør eller PVC generelt). Det er derfor forventeligt, at forbruget af organotinstabilisatorer i Skandinavien er lavere end de ca. 8-9 % opgjort for Europa i henholdsvis 2014 og 2016.

¹⁰ ANNEX XV Restriction Report. Proposal for a restriction. Lead compounds-PVC. European Chemicals Agency, ECHA

¹¹ The *European Stabiliser Producers Association* (ESPA) er den tvæeuropæisk brancheforening for stabiliseringsprodukter, der bl.a. repræsenterer 95 % af PVC-stabiliseringsindustrien

¹² VinylPlus: <https://www.stabilisers.eu/wp-content/uploads/2017/06/vinylplus-progress-report-2017.pdf> - tilgået 14/12-2018

¹³ DiMaio, T. (2010). PVC stabilizer update: stabilizer options in an unstable world. Flexible Vinyl Products 21st Annual Compounding Conference, Lansdowne Conference Center, July 11-13, 2010. Tony DiMaio, Galata Chemicals, LLC. :

<https://docplayer.net/20788407-Pvc-stabilizer-update-stabilizer-options-in-an-unstable-world-flexible-vinyl-products-21st-annual-compounding-conference-july-11-13-2010.html> - Tilgået 14/12-2018

¹⁴ Alexander Schmid, Baerlocher, TEPPFA Forum 2015 Conference:

<https://static1.squarespace.com/static/54e49e84e4b062d077116c87/t/56127d6ce4b042344e7fe2cc/1444052332989/2.1+Schmid.+Baerlocher+at+Teppfa-Forum-2015.pdf> - Tilgået 12/12-2018



Ifølge ESPA er stabilisatorer baseret på calcium/zink klart de mest anvendte i Europa, mens organotinforbindelser primært bliver benyttet som stabilisator i transparente PVC-produkter.¹⁵ Dette står i kontrast til det nordamerikanske marked, hvor størstedelen af alt hård PVC er fremstillet med organotin-stabilisatorer.¹⁶ Derudover viser data fra 2015 specifikt for rørsystemer, at 99% af stabilisatorforbruget i Nordamerika var tinbaseret, efterfulgt af Sydamerika med 21%, Europa med 6% og de øvrige verdensdele med 2-3%.¹⁷ Organotinforbindelser kan bruges til stort set alle typer PVC, men har kun i mindre udstrækning været benyttet i bløde PVC-produkter hvor stabilisatorer baseret på barium, calcium, kalium, magnesium og zink benyttes i stedet.¹⁸ I Danmark blev organotinforbindelser identificeret i presenninger ifm. en kortlægning i 1997¹⁹ og i en række forbrugerprodukter af blød PVC (bade-forhæng, vinylgulve, handsker, vinyltapet og tasker) i en analyserapport foretaget for Miljøstyrelsen i 2001.²⁰ Det fremgår imidlertid ikke af analyserapporten, hvorvidt de fundne organotinforbindelser udgjorde stabilisatorer eller var tilsat med henblik på en anden funktion (f.eks. som biocid).

Ifl. en kortlægning lavet for Miljøstyrelsen i 2018 bliver størstedelen af importeret PVC importeret som "rå"-PVC, dvs. uden tilsætningsstoffer som f.eks. stabilisator.²⁰ Det må derfor antages, at importeret PVC fra Nordamerika primært indeholder organotin-stabilisatorer, hvis det importeres som færdige produkter og ikke som råmateriale. Med udgangspunkt i dette antages det i denne kortlægning, at organotinforbindelser (brugt som stabilisator) primært vil være at finde i produkter af klar hård PVC, hvis produkterne er produceret i Europa,⁶ eller i PVC-produkter importeret fra Nordamerika.

Forbruget af afgiftsbelagt hård PVC fordelte sig i 2017 på en række produktgrupper som angivet i

Tabel 2.²¹

¹⁵ ESPA; <https://www.stabilisers.eu/stabilisers/> (→News: 17 December 2014) - Tilgået 13/12-2018

¹⁶ ESPA; <https://www.stabilisers.eu/stabilisers/> (→News: 17 December 2014), tilgået 13/12-2018

¹⁷ Alexander Schmid, Baerlocher, TEPPFA Forum 2015 Conference:

<https://static1.squarespace.com/static/54e49e84e4b062d077116c87/t/56127d6ce4b042344e7fe2cc/1444052332989/2.1+Schmit.+Baerlocher+at+Teppfa-Forum-2015.pdf> - Tilgået 12/12-2018

¹⁸ DiMaio, T. (2010). PVC stabilizer update: stabilizer options in an unstable world. Flexible Vinyl Products 21st Annual Compounding Conference, Lansdowne Conference Center, July 11-13, 2010. Tony DiMaio, Galata Chemicals, LLC.

¹⁹ Lassen, et al., 1997. Massestrømsanalyse for tin med særligt fokus på organotinforbindelser. Arbejdsrapport fra Miljøstyrelsen Nr. 7, 1997. Miljøstyrelsen,

²⁰ Analyserapport Miljøstyrelsen, Journal nr. M 7041-0367

(https://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2001/Kortlaegning/001_phthalater_og_organiske_tinforbindelser_i_produkter_med_PVC.pdf)

²¹ Lassen et al. 2018, Kortlægning af PVC i Danmark i 2018, Miljøprojekt nr. 2049, Miljøstyrelsen



Tabel 2: Forsyningen af afgiftsbelagt hård PVC opdelt på seks hovedgrupper i 2017

	Forsyning, tons hård PVC	
	2017	Procent af samlet forbrug i 2017
Rør, afløb, fittings	18.720	46%
Vinduer og døre	5.688	14%
Kabelbakker og paneler	1.049	2,6%
Tagrender og nedløbsrør	9.566	24%
Tagplader	4.611	11%
Andre produkter af hård PVC	694	1,7%
I alt	40.327	

Med udgangspunkt i antagelsen om, at organotinforbindelser i europæiske PVC-produkter primært forefindes i klar hård PVC, anses dette primært at være inden for grupperne "Tagplader" og "Andre produkter af hård PVC", idet de øvrige produktgrupper består af produkter, som typisk ikke er af klar PVC. Da det næppe er alle produkter i grupperne "Tagplader" og "Andre produkter af hård PVC", der indeholder organotinforbindelser, må den forventede mængde PVC med organotinstabilisatorer være mindre end 5305 tons (12,7% af den estimerede PVC-forsyning i 2017).

4.3. Virksomhedsinterviews

Af de ti interviewede virksomheder oplyser kun én virksomhed, en B2B-virksomhed, at de anvender tinstabilisatorer i en del af deres PVC-produkter, mens alle øvrige oplyser, at de ikke ved, om der er tinstabilisatorer i deres materialer og produkter. Den danske leverandør af stabilisatorer oplyser, at de ikke sælger tinstabilisatorer til PVC på det danske marked, da der ikke er danske producenter af PVC-materialer. Den ene virksomhed, som anvender tinstabilisatorer, er ikke bekendt med, hvilke specifikke tinstabilisatorer, der anvendes. Fem af virksomhederne oplyser, at deres råvarer indkøbes fra europæiske leverandører, en enkelt oplyser, at de indkøber råvarer fra bl.a. USA, mens de sidste tre ikke kan oplyse, hvor deres råvarer kommer fra.

Overordnet set viser interviews af branchens aktører, at de adspurgte generelt ikke havde viden om typen af stabilisator anvendt i den PVC de benyttede og derfor heller ikke om den indeholdt organotinstabilisatorer. De fleste virksomheder købte deres PVC gennem europæiske leverandører. Nogle virksomheder var villige til at bede leverandørerne om informationer, men ønskede ikke at oplyse leverandørens identitet. Disse informationer fra leverandører via de danske aktører har ikke været mulige at indhente inden for projektperioden. Dermed har det ikke været muligt at følge leverandørkæden



bagud og ad denne vej indhente flere oplysninger. Generelt kan i øvrigt bemærkes, at der formodes at være mere viden i virksomhederne end hvad, der er oplyst i disse interviews, men at denne viden formentlig ikke ønskes at deles; en formodning baseret på, at vi generelt ikke henvises til medarbejdere med indsigt i de tekniske detaljer for materialer og produkter samt at vi ikke kan få oplysninger om konkrete leverandørers identitet.

5. Forslag til analyseprogram for organotinformbindelser i PVC

I forbindelse med forslag til analyseprogrammet arbejdes i forslag 1 med analyse på to stadier; a) screening for organotinformbindelser i PVC-produkter, b) bestemmelse af koncentration af organotinformbindelser i PVC-produktet. Første stadie, screeningen, foreslås på baggrund af den forventede snævre anvendelse af organotinformbindelser på det europæiske marked. Screeningen skal gøre det muligt at teste en større mængde PVC-produkter for at undersøge hypotesen om, at anvendelsen på europæisk plan primært begrænser sig til klare hårde PVC-produkter, eller om det også finder anvendelse i andre produktgrupper. Derudover er det også interessant at screene importerede produkter – specielt produkter fra Nordamerika, såfremt produktionslandet kan identificeres – hvor der må formodes at kunne være en større repræsentation af produkter indeholdende organotinstabilisatorer. For screeningen prioriteres et kvalitativt resultat og fokus er lagt på et minimum af prøveforberedelse for at forkorte den samlede analysetid og dermed teste flere produkter.

Andet stadie vil være for de materialer, hvori der er identificeret organotinformbindelser. Heri vil det være interessant at undersøge konkret hvilke forbindelsestyper, der er tale om (såfremt dette ikke har været muligt at identificere under screeningen) og i hvilken koncentration, de enkelte forbindelser er tilstede.

En alternativ tilgang (forslag 2) er at fokusere udelukkende på at undersøge forekomsten af organotin i produkter, som ikke er af klar hård PVC. Klar hård PVC udgør, baseret på kortlægningens oplysninger, kilden til det volumenmæssigt mest relevante materiale indeholdende tinstabilisatorer. Ved i stedet at fokusere analyseprogrammet udelukkende på produkter, der ikke er af klar hård PVC, kan identificeres mulige øvrige anvendelser for at opnå viden om forekomst i nicheprodukter mv., dvs. med mulighed for at identificere relevante produkter eller produktgrupper, som forventes at udgøre en mindre volumenmæssig mængde. Ved denne tilgang foreslås udelukkende at udføre screening for dermed at analysere langt flere produkter frem for at kvantificere evt. indhold af tinstabilisatorer.

5.1. Produktvalg

Vægtningen af produkter vil afhænge af en konkret prioritering af, i hvor høj grad fokus ønskes på bekræftelse af og øget viden om organotinstabilisatorer i klar hård PVC versus undersøgelse af, hvorvidt det ikke findes i andre produkter end de lavet i klar hård PVC eller importeret fra Nordamerika.



I valget af produkter til analyse kan prioriteres mellem følgende:

- Produkter af klar hård PVC: f.eks. tagplader eller PVC-ruder
Heri forventes at finde organotinstabilisatorer
- Produkter af ikke-klar hård PVC samt blød PVC, produceret uden for Nordamerika: f.eks. vand- og kloakrør, bløde PVC-slanger
Heri forventes typisk ikke at finde organotinstabilisatorer
- Produkter af PVC produceret i Nordamerika.
Heri forventes at finde organotinstabilisatorer i en væsentlig andel af produkterne

5.2. Screening med Ramanspektroskopi

Ramanspektroskopi er en stærk metode til analyse af polymermaterialer. Prøver kan ofte analyseres med ingen eller meget lidt prøveforberedelse, og metoden er derfor et meget alsidigt værktøj til materialekarakterisering. Teknikken har bl.a. været anvendt til analyse af nedbrydningsprocesser i PVC med forskellige stabilisatorer.²² Det er for nyligt demonstreret, at Ramanspektroskopi kan anvendes til utvetydig identifikation af organotinforbindelser.²³ Der er store forskelle i Ramanspektra for organotinforbindelser med forskelligt antal substituentter eller med f.eks. varierende længde af kulstofkæderne bundet til det centrale tin-atom. Derfor er det iflg. Litteraturen muligt at identificere bestemte organotinforbindelser ved sammenligning med referencespektre.

Teknikken er endnu ikke demonstreret til identifikation af organotinforbindelser i kommercielle PVC-produkter, men det formodes at Ramanspektroskopi kan anvendes i denne sammenhæng. Udfordringer ved at benytte Ramanspektroskopi til analyse af PVC-produkter inkluderer bl.a., at organotinforbindelserne er til stede i relativt lave koncentrationer og at PVC typisk indeholder en række fyldstoffer, som kan have en spektral signatur, der overlapper med spektre fra organotinforbindelser.

For at afdække hvorvidt Ramanspektroskopi kan anvendes til identifikation af organotinforbindelser i PVC vil der være behov for at udføre en metodeindkøring. Dette indebærer:

- 1) Opmåling af referencespektre på ofte anvendte organotinforbindelser
- 2) Punktmålinger på PVC-produkter stabiliseret med organotinforbindelser (ideelt indeholdende kendte organotinforbindelser).

²² Gupper, A.; Wilhelm, P.; Schiller, M. Degradation of Poly(Vinyl Chloride) with Different Additives, Studied by Micro Raman Spectroscopy. *Polym. Polym. Compos.* **2003**, *11* (2), 123–132. <https://doi.org/10.1177/096739110301100207>.

²³ Pankin, D.; Kolesnikov, I.; Vasileva, A.; Pilip, A.; Zigel, V.; Manshina, A. Raman Fingerprints for Unambiguous Identification of Organotin Compounds. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2018**, *204*, 158–163. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2018.06.044>.



5.3. Stofidentifikation og kvantitativ analyse

Organotinforbindelserne i PVC kan ekstraheres ud af polymermaterialet og analyseres med gaskromatografi-massespektrometri (GC-MS) eller alternativt væskekromatografi (HPLC) for identifikation af det specifikke stof samt kvantificering.

En mulig metode er blevet beskrevet i analyserapporten udarbejdet til Miljøministeriet i 2001,²⁴ hvor GC-MS blev benyttet til analysen for forskellige organotinforbindelser i PVC-produkter, og der er i litteraturen fundet flere andre relevante metoder. En specifik vurdering af den mest egnede metode vil blive foretaget før udførelse ved indkøb af de relevante artikler, ligesom genfindingsgraden vil blive verificeret via spike af prøverne.

5.4. Forslag til analyseprogram

I nedenstående er illustreret forslag til to analyseprogrammer med forskellige formål som beskrevet ovenfor, idet prioriteringen af produkter af forskellige materialer justeres alt efter hvilke oplysninger, man ønsker at opnå.

5.4.1. Forslag 1

Forslag 1 har til formål både at *bekræfte* forekomsten af tinstabilisator i produkter af klar hård PVC samt produkter, især i hård PVC, fra Nordamerika, hvor de forventes at forekomme nærmest altid og dermed er relevante for yderligere kvantitative analyser (betegnet som indholdsanalyser i tabellen), kombineret med at *undersøge* forekomsten af tinstabilisator i produkter af andre PVC-typer, hvor der ikke forventes at være tinstabilisator. Såfremt prioriteringen mellem produkter ændres, vil det forventede antal analyser relevante for kvantificering af indhold også ændre sig.

²⁴ Analyserapport Miljøstyrelsen, Journal nr. M 7041-0367

(https://www2.mst.dk/udgiv/publikationer/2001/Kortlaegning/001_phthalater_og_organiske_tinforbindelser_i_produkter_med_PVC.pdf)



Produkt	Antal	
	Ramanscreening	Indholdsanalyse
Klar hård PVC	12	12
Ikke-klar hård PVC	5	0
Klar blød PVC	5	0
Ikke-klar blød PVC	5	0
Klar hård PVC fra Nordamerika	5	5
Ikke-klar hård PVC fra Nordamerika	1	1
Blød PVC fra Nordamerika	2	0
Sum	35	18

Baseret på ovenstående er estimeret et analysebudget. Afhængigt af det konkrete produktvalg kan der være stor variation i estimatet for indkøb af produkter, hvilket analysebudgettet kan justeres efter. Der er ikke indhentet konkrete tilbud på indholdsanalyser, hvorfor alle priser er baseret på realistiske estimater. Dette er ikke et gældende tilbud, men et estimat for det foreslåede analyseprogram.

	Antal produkter	Estimeret budget (DKK)
Indkøb af produkter	35	150.000
Indkøb af referencer/standarder	13	15.000
Analysér		
- Raman metodeindkøring		60.000
- Ramanscreening	35	105.000
- Indholdsanalyser	18	160.000
Sum		490.000

5.4.2. Forslag 2

Forslag 2 har til formål at undersøge forekomsten af tinstabilisator bredt i PVC-produkter af andre materialer end klar hård PVC. Der fokuseres udelukkende på en screening af forekomst, dvs. uden kvantificering af indholdet. Der kan derfor udvælges en større mængde forskellige produkter, som kan varieres frit mellem de nævnte produkter i ovenstående tabel for forslag 1, dog uden produkter af klar hård PVC.

Baseret på dette er estimeret et analysebudget. Dette er ikke et gældende tilbud, men et estimat for det foreslåede analyseprogram. Afhængigt af det konkrete produktvalg kan der være stor variation i estimatet for indkøb af produkter, hvilket analysebudgettet kan justeres efter.

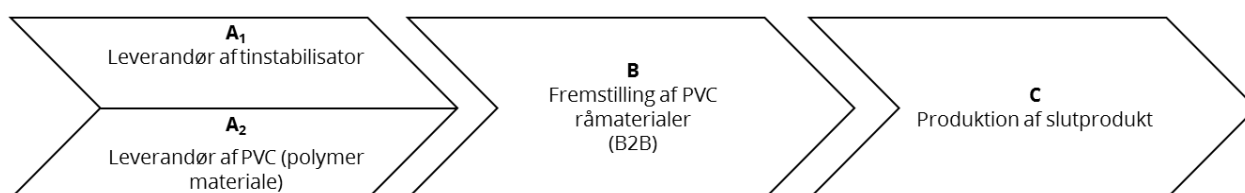


	Antal produkter	Sum
Indkøb af produkter	90	247.500
Indkøb af referencer/standarder	13	15.000
Analyser		
- Raman metodeindkøring		60.000
- Ramanscreening	90	180.000
Sum		502.500



Bilag 1: Virksomhedskontakter

Idet der er opnået relativt lille information om brugen af organotinstabilisatorer fra interviews af branchen er dette en relativt lille del af opgaven. De kontaktede virksomheder er udvalgt med henblik på at repræsentere forskellige anvendelser og forskellige led i værdikæden.



Virksomhed	Antal medarbejdere i virksomheden ^a	Led i værdikæden
Producent af tagrender	100-199	C
Producent af vinduer	100-199	C
Forhandler af rør, fittings og ventiler; plastbearbejdning	10-19	C
Producent af medical devices	100-199	C
Fremstilling af plastmaterialer	100-199	B
Engroshandel med råvarer/halvfabrikata	50-99	B
Plastbearbejdning, producent af halvfabrikata	20-49	B/C
Engroshandel med råvarer/halvfabrikata	20-49	B
Fremstilling af plastmaterialer	Ikke oplyst	B
Forhandler af rør, fittings, ventiler og halvfabrikata ^b	10-19	B/C
Leverandør af stabilisatorer	100-199	A ₁
Udenlandsk leverandør af stabilisatorer ^b	Stor	A ₁

^a Antal medarbejdere (årsværk) jf. data fra virk.dk

^b Kontaktet, men har ikke afgivet interview



TEKNOLOGISK
INSTITUT