

Abwassereinträge von per/polyfluorierten Chemikalien (PFC) in der Textilindustrie

Maßnahmen zur Verminderung der PFC - Einträge

**Fachgespräch des MUNLV und UBA zu
Polyfluorierten organischen Verbindungen**

19. Juni 2009 Berlin

Gliederung

1. TEGEWA - Was ist das?
2. PFC im textilen Einsatz
3. Expositionsabschätzungen PFOA
4. Expositionsabschätzungen FTOH
5. Maßnahmen der Industrie

TEGEWA - Was ist das?

TEGEWA = Verband der Hersteller von:

- **Textilhilfsmitteln**

- Papierhilfsmitteln
- Leder- und Pelzhilfsmitteln
- Tensiden
- Komplexbildnern
- Antimikrobiellen Mitteln
- Polymeren Flockungsmitteln
- kosmetischen Rohstoffen und pharmazeutischen Hilfsstoffen und verwandten Produkten

TE → Textilhilfsmittel
GE → Gerbstoffe
WA → Waschrohstoffe

Prozess- und
Performance-
Chemikalien
für industrielle
Anwender

- Stoffe,
- Stoffgemische,
- Polymere,
- Zubereitungen

***PFCs: unterschiedliche Chemie & unterschiedliche
Eigenschaften = unterschiedlicher Gebrauch***

1. Fluorkohlenwasserstoffe

- *kurzkettige Moleküle, C1 – C4*
- *Kühlmittel, Reinigungsmittel*

2. Fluortenside

- **oberflächenaktive niedermolekulare Substanzen (MW <1000), PFOS, PFOA**
- **Emulgatoren, Netz- und Verlaufsmittel, z. B. in der Galvanik**

PFCs: unterschiedliche Chemie & unterschiedliche Eigenschaften = unterschiedlicher Gebrauch

3. Fluorierte Polymere

- Per- oder Polyfluorierte Seitenketten gebunden an einem polymeren Rückgrad
- Oberflächenschutz, Wasser- & Ölabweisung
- Fluortelomeralkohole als Bausteine für Polymere

4. Fluorpolymere

- Hochmolekulare Polymere (PTFE, FEP)
Perfluoriertes Rückgrad
- Chemische & Thermische Stabilität
- Bratpfanne, Membranen

PFC im *textilen* Einsatz – Übersicht

- Fluorpolymere: z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE); in Membranen in atmungsaktiver Bekleidung
- Fluorierte Polymere (z. B. Polyacrylate) = Fluorcarbonharze; Werden für wasser- und schmutzabweisende Behandlung („Ausrüstung“), z. B. von Textilien, eingesetzt. Herstellung:
 - Elektro-Fluorierung
 - Fluor-Telomerisationsprozess
- PFOA, Fluortelomeralkohole und PFOS werden *nicht* für die wasser- und schmutzabweisende Behandlung von Verbraucherartikeln wie Textilien, Leder und Papier eingesetzt.

Fluorierte Polymere im textilen Einsatz

- Fluorcarbonharze auf Fluortelomerbasis sind hochmolekulare Verbindungen.
- Fluorcarbonharze sind keine perfluorierten Tenside.
- Bei der Herstellung wird kein PFOA eingesetzt (auch kein PFOS).
- PFOA entsteht zum Teil im ppm-Bereich als nicht beabsichtigtes Nebenprodukt.
- Fluortelomeralkohole sind Bausteine für fluorierte Polymere
- Verwendung Fluorcarbonharzformulierungen (20-30%ig) zur wasser- und schmutzabweisenden Ausrüstung

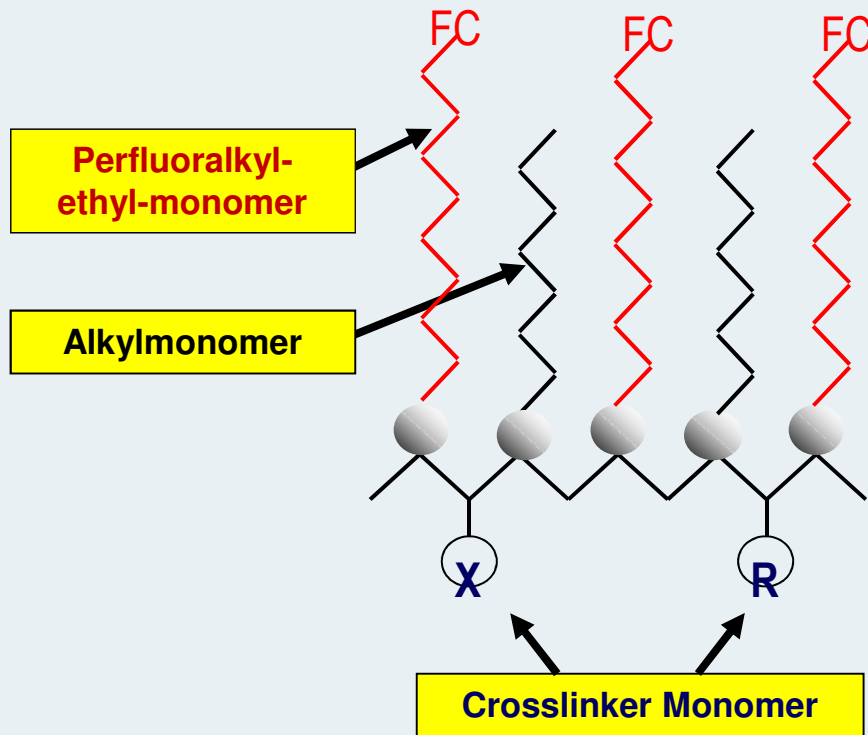
Typische Struktur eines Fluortelomer basierten wasser- und schmutzabweisenden Mittels

MW > 20000 Dalton

Enthält fluorierte und nichtfluorierte Seitenketten

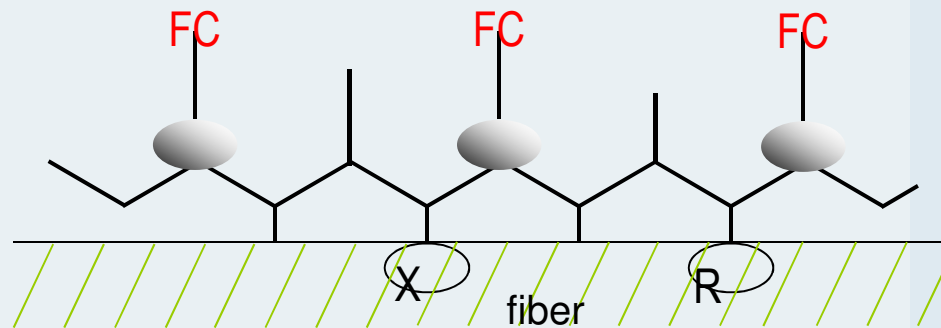
Typische wasserbasierte Formulierung enthält 20 - 30 % aktive Polymerverbindung

Typischer Fluorgehalt im Polymer 20 - 50%



Beschichtungsprozess

Ausgerüstetes Textil



Das Polymer wird an die Faseroberfläche gebunden und bleibt auch nach vielen Wäschen gebunden.

Polymer wird typischerweise 0.2% - 0.5%ig eingesetzt.

Mögliche Verunreinigungen

- Perfluorcarbonsäuren, z. B. PFOA
- Fluortelomeralkohole

- 1. Abschätzung Einsatz an Fluorcarbonharzformulierungen in Textilindustrie in Deutschland (20 – 30 %ig an Polymer):
ca. 1000t pro Jahr**
- 2. Möglicher Abwassereintrag aus textilen Restflotten in D pro Jahr:
ca. 20g PFOA pro Jahr**

- 1. Gehalt von PFOA in ausgerüsteten Textilien (kalkuliert, worst case), die mit Produkten (< 1ppm PFOA) hergestellt wurden : <0,1 mg/kg Textil**

- 2. Abschätzung des Gewässereintrags in der
Gebrauchsphase sehr schwierig**
 - 1. Fehlende Daten über die Mengen ausgerüsteter Textilien (D + Import)**
 - 2. Wie oft wird eine Regenjacke gewaschen?**

- 3. Exposition des Verbrauchers durch
Tragegewohnheiten**
 - 1. Gehalt im Textil sehr gering**
 - 2. Textil nur außen ausgerüstet**
 - 3. Expositionsmodelle weisen auf extrem geringe Humanexpositionen hin**

- 1. Abschätzung Einsatz an Fluorcarbonharzformulierungen in Textilindustrie in Deutschland (20 – 30 %ig an Polymer):
ca. 1000t pro Jahr**
- 2. Möglicher Abwassereintrag aus textilen Restflotten in D pro Jahr:
ca. 50 kg FTOH pro Jahr**

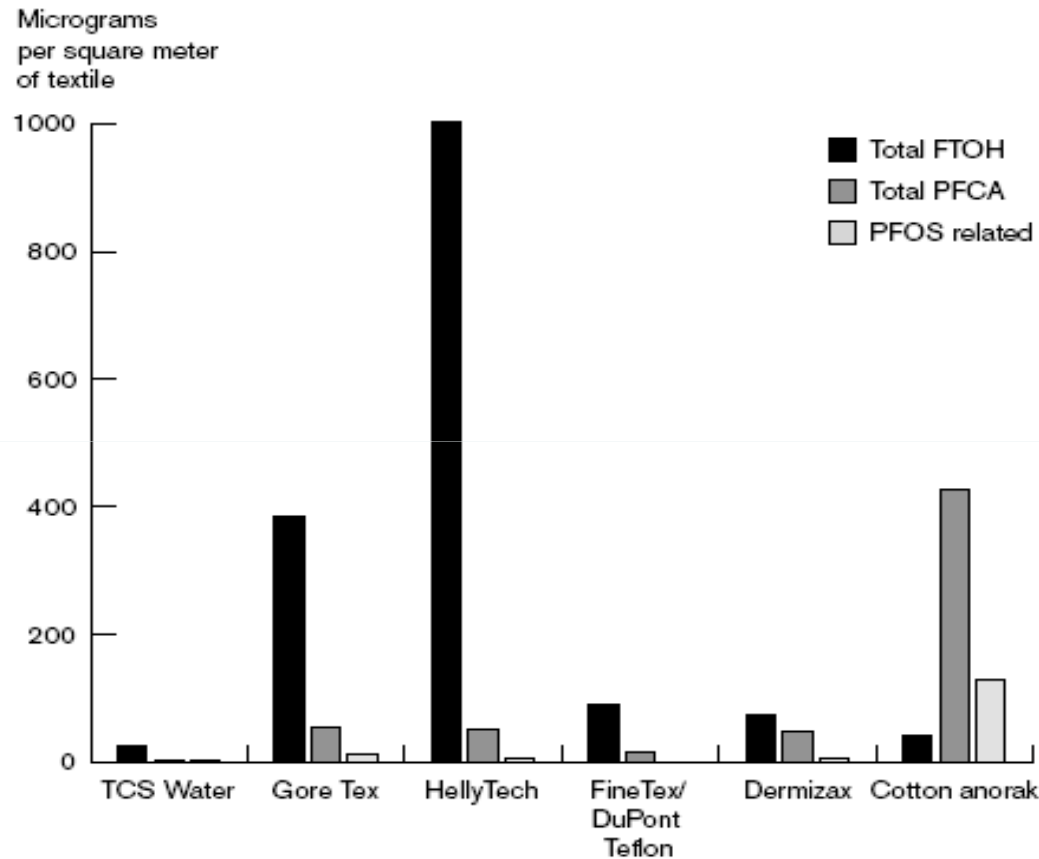


Figure 1: Amounts of fluorinated chemicals extracted from various all-weather jacket textiles

Fluorinated Substances in Clothing
Swedish Society for Nature Conservation, Report 2006

Average Values:

Total FTOH: 27 ng•cm⁻²

8:2 FTOH: 22 ng•cm⁻²

$1000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2} = 100 \text{ ng}\cdot\text{cm}^{-2}$

10 cm x 10 cm samples were extracted with ethyl acetate and analyzed by GC-MS.

1. Gehalte FTOH im Textilextrakt:

- Ethylacetat-Extraktion: 27 ng/cm² * (Worst Case)
- Wasser-Extraktion: <1 ng/cm² (realistisch = <0.05 mg FTOH/kg Regenjacke)

2. Abschätzung der Gewässereinträge in der Gebrauchsphase sehr schwierig

- Fehlende Daten über die Mengen ausgerüsteter Textilien
- Wie oft wird eine Regenjacke gewaschen?

3. Exposition des Verbrauchers durch Tragegewohnheiten

- Gehalt im Textil sehr gering
- Textil nur außen ausgerüstet
- Expositionsmodelle weisen auf extrem geringe Humanexpositionen hin

*Fluorinated Substances in Clothing, Swedish Society for Nature Conservation, Report 2006

Gesundheitliche Bewertung

**Prof. Dr. Thomas Platzek, Fluortelomer-behandelte
Bekleidungstextilien***

Resumee:

- „1. Die reale Exposition des Verbrauchers mit PFOA und FTOH aus Bekleidungstextilien ist nicht bekannt.**
- 2. Worst Case Abschätzungen ergeben eine maximale Exposition von bis zu 20ng/kg KG/d**
- 3. Realistischere Szenarien deuten auf Expositionen < 1ng/kg KG/d“**

*** BfR-Fortbildung für den Öffentlichen Gesundheitsdienst, 22. 03. 2006**

Maßnahmen der Industrie (1)

- 1. Hersteller von Fluorcarbonharzen und von Fluorcarbonharz Formulierungen sind über Thematik informiert.**
- 2. Empfehlung, bei Auswahl von Produkten besonders auf PFOA-Gehalt zu achten**
- 3. Alle 5 traditionellen Hersteller von Fluorcarbonharzen bieten Qualitäten mit < 1 ppm PFOA an**
- 4. Rückmeldung von Formulierern: Nur Einsatz von Fluorcarbonharzen < 1 ppm PFOA**
- 5. Anwender der Fluorcarbonharze-Formulierungen in der Textilindustrie (Textilveredler) informiert**

Maßnahmen der Industrie (2)

1. Bei Problemen:

- Zurückhaltung der textilen Restflotten und Restpasten vor Einleiten in Kläranlage und getrennte Entsorgung
- Schließen von Stoffkreisläufen im Produktionsprozess
- Automatische Dosiersysteme, die Überdosierung verhindern

2. EPA-Stewardship Programm von Herstellern von Fluorierten Polymeren:

- PFOA Minderung um 95% bis 2010 (gegenüber 2000)
- PFOA Minderung um 100% bis 2015 angestrebt

Maßnahmen der Industrie (3)

3. Entwicklung einer neuen chemischen Basis: C6, C4

- Bildung von PFOA und längerkettigen Carbonsäuren ausgeschlossen
- deutlich geringere Verweilzeiten der abgeleiteten Carbonsäuren im Organismus
- Geringere Toxizitäten der abgeleiteten Carbonsäuren
- **Restgehalte von PFOA-Analoga und C6-Telomer-alkoholen in Rohstoffen und Anwendungsprodukten deutlich reduziert.**

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Dr. Volker Schröder
Verband TEGEWA e. V.
Mainzer Landstr. 55
60329 Frankfurt/Main
Tel.: 0049 (0) 69 -2556-1343
E-Mail: schroeder@vci.de