TEGEWA

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

TEGEWA

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**

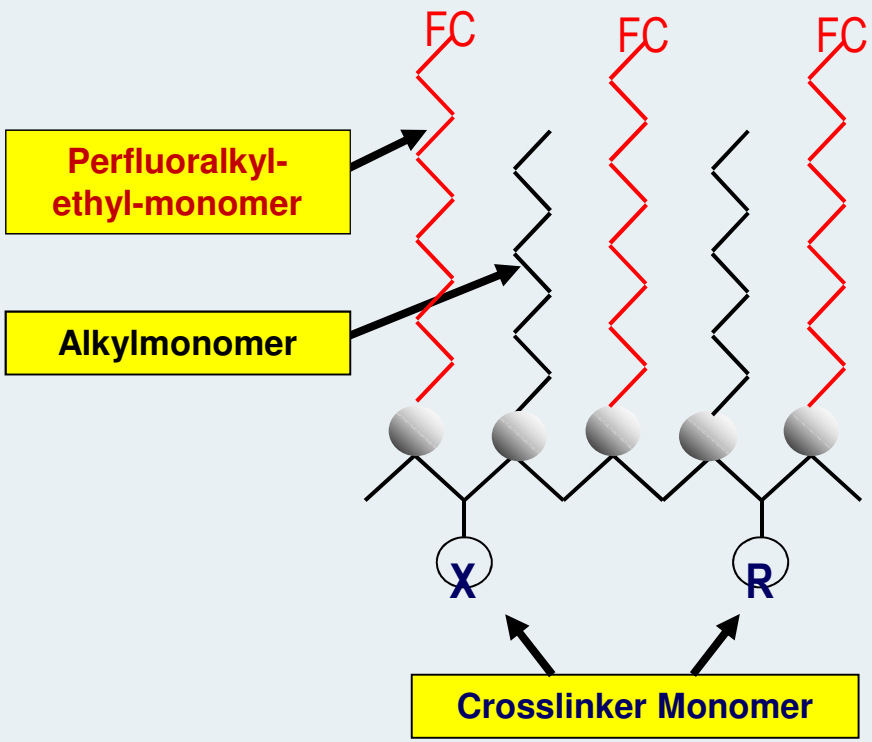
- **PFOA, Fluortelomeralkohole und PFOS werden *nicht* für die wasser- und schmutzabweisende Behandlung von Verbraucherartikeln wie Textilien, Leder und Papier eingesetzt.**

Fluorierte Polymere im textilen Einsatz

TEGEWA

- Fluorcarbonharze auf Fluortelomerbasis sind <u>hochmolekulare</u> 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



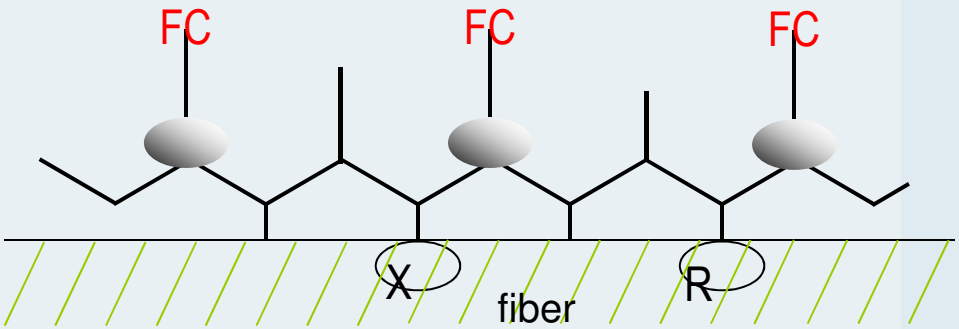
MW > 20000 Dalton

Enthält fluorierte und nichtfluorierte Seitenketten

Typische wasserbasierte Formulierung enthält 20 - 30 % aktive Polymerverbindung

Typischer Fluorgehalt im Polymer 20 - 50%

Beschichtungsprozess



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

Gewässereintrag PFOA- Textilindustrie

TEGEWA

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

Gewässereintrag PFOA - Verbraucher

TEGEWA

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

Gewässereintrag FTOH - Textilindustrie

TEGEWA

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

Gewässereintrag – FTOH Verbraucher

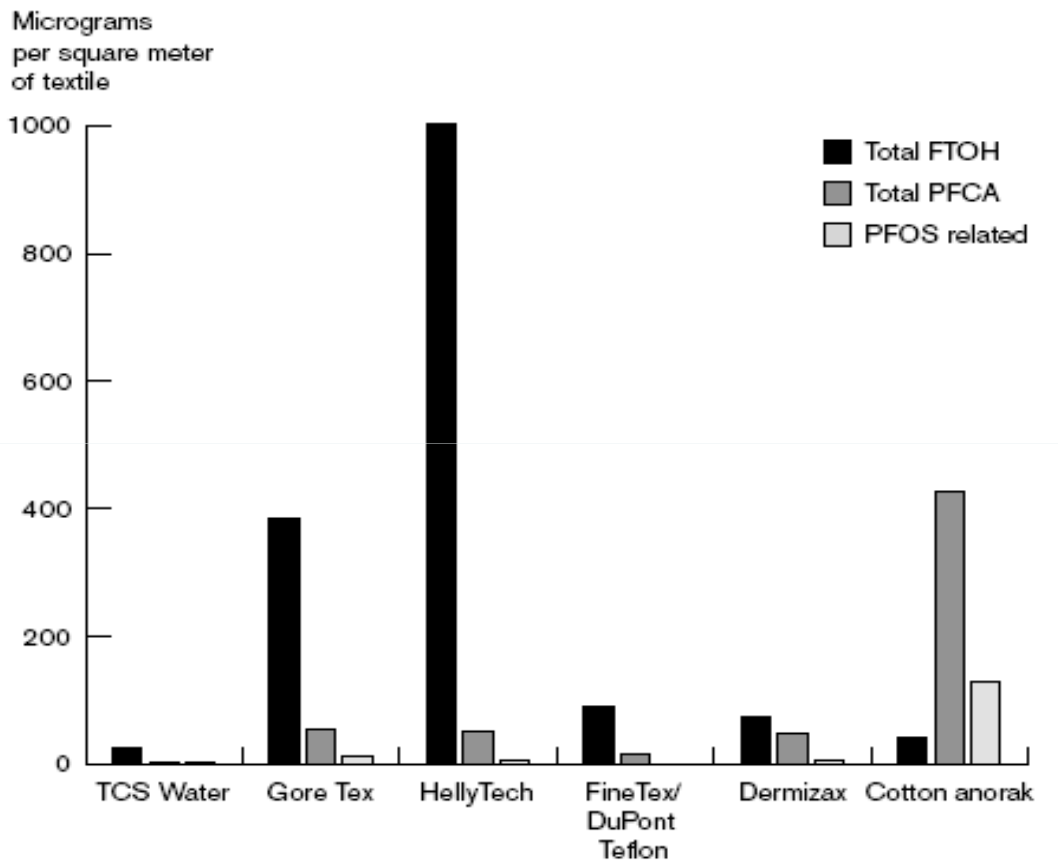


Figure 1: Amounts of fluorinated chemicals extracted from various all-weather jacket textiles

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 µg•m^{-2} = 100 ng•cm^{-2}

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

Gewässereintrag FTOH - Verbraucher

TEGEWA

1. Gehalte FTOH im Textilextrakt:
   - Ethylacetat-Extraktion: 27 ng/cm^2 * (Worst Case)
   - Wasser-Extraktion: <1 ng/cm^2 (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

TEGEWA

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 Frankurt/Main
Tel.: 0049 (0) 69 -2556-1343
E-Mail: schroeder@vci.de