

Wasser, Schmutz und Öl abweisende Ausrüstung mit Fluorcarbonharzen

5. BFR-Forum Verbraucherschutz

3. März 2008

Sektion III Gefährliche Bekleidungstextilien?

- 1. TEGEWA - Was ist das?**
- 2. Einführung**
- 3. Begriffserläuterungen**
- 4. Risiko-Charakterisierung – Textil**
 - a) Gefährdungspotential des Beschichtungsmittels
 - b) Expositionsabschätzung
 - c) Risikocharakterisierung
- 5. Zusammenfassung**

1. 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

2. Einführung (1)

- Seit 2005: Zunehmende Öffentliche Diskussion über Perfluortenside
- Besorgnis über erhöhte PFT-Gehalte in Oberflächengewässern und in Blutproben
- Kriminelle Abfallentsorgung führt zu PFOS- und PFOA-Gehalten in Oberflächengewässern im Sauerland, die zur Trinkwassergewinnung genutzt werden
- Schwedischer Naturschutzverband berichtet über fluorierte Substanzen in Bekleidungstextilien
- Zeitschrift „Ökotest“ (u. a.): PFOA/PFOS und Fluortenside werden zur wasserabweisenden Ausrüstung von Textilien verwendet
- EU beschränkt Verwendung von PFOS

2. Einführung (2)

- **Die Komplexität der Thematik und Vielzahl synonym verwendeter Begriffe führt in der öffentlichen Diskussion zur Verwirrung**
- **Frankfurter Rundschau 25.10. 2006**
„Damit ist die fett- oder wasserabweisende Beschichtung von Kleidung oder Haushaltsgeräten nicht mehr möglich“
- **Wie sind Bekleidungstextilien mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften gesundheitlich zu bewerten?**

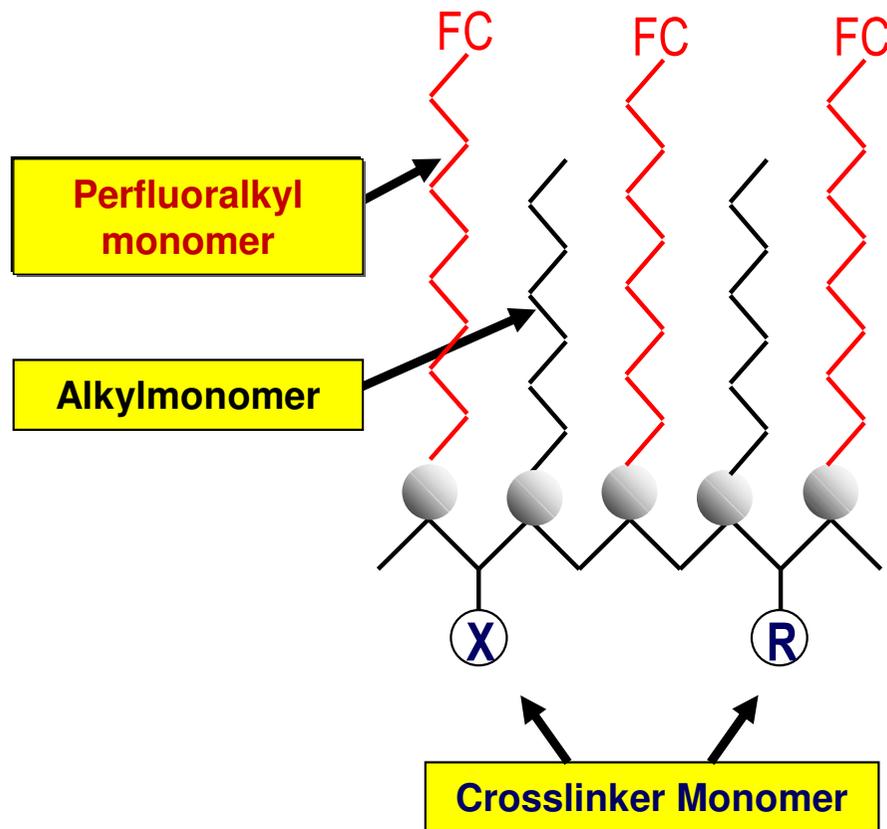
3. Begriffserläuterung (1)

- **PFT = Perfluorierte Tenside**, wird meist als Überbegriff zu PFOA und PFOS genannt
- **PFOS = Perfluorooctansulfonsäure**; PBT-Substanz;
Einsatzgebiete:
 - Netzmittel für extreme Bedingungen in der Galvanikindustrie
 - Netzmittel in bestimmten Feuerlöschmitteln
- **PFOA = Perfluorooctanoic acid**. Persistent, nicht bioakkumulativ;
Einsatzgebiet:
 - Emulgator bei der Herstellung von Fluorpolymeren
- **PFOA und PFOS werden entgegen anders lautender Berichte *nicht* für die wasser- und schmutzabweisende Behandlung von Verbraucherartikeln wie Textilien, Leder und Papier eingesetzt.**

3. Begriffserläuterung (2)

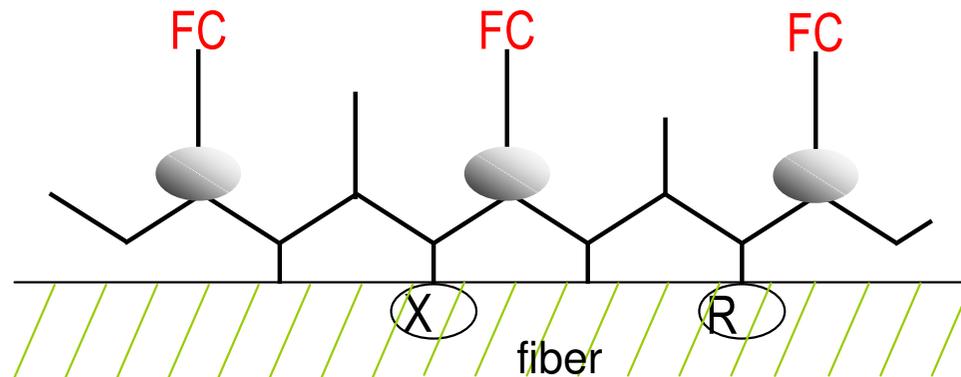
- **Fluorpolymere:** z. B. Polytetrafluorethylen (PTFE); Werden eingesetzt, z. B. für Antihaftbeschichtung von Bratpfannen, Membrane in atmungsaktiver Bekleidung
 - **Fluorierte Polymere:** = Fluorcarbonharze; Werden für wasser- und schmutzabweisende Behandlung, z. B. von Textilien, eingesetzt.
Herstellung:
 - Elektro-Fluorierung (bis 2001, wegen möglicher PFOS-Belastung)
 - Fluor-Telomerisationsprozess
 - **Fluortelomeralkohol (FTOH):** Zwischenprodukt bei der Herstellung von fluorierten Polymeren
- Fluortelomerbasierte Hydro- und Oleophobiermittel

Typische Struktur eines Fluortelomer basierten wasser- und schmutzabweisenden Mittels



- MW > 20000 Dalton
- Enthält perfluorierte and nichtfluorierte Seitenketten
- Typische wasserbasierte Formulierung enthält 20 - 30 % aktive Polymerverbindung
- Typischer Fluorgehalt im Polymer 20 - 50%

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.
- Verunreinigungen
 - PFOA
 - Fluortelomeralkohole
 - Problem: Exposition aus Bekleidungstextilien ?

4. Risiko-Charakterisierung - Textil **TEGEWA**

a) Gefährdungspotential des Beschichtungsmittels

- Aktiver Inhaltsstoff : Fluortelomer-basiertes Polymer
- Verunreinigung: PFOA
- Restliches Zwischenprodukt: Fluortelomeralkohol

b) Expositionsabschätzung – Textilien

- Polymere: keine Toxizität, an die Faser gebunden
- PFOA
- Fluortelomeralkohol (FTOH)

c) Risikocharakterisierung – Textilien

- PFOA
- Fluortelomeralkohol (FTOH)

4a) Gefährdungspotential des Beschichtungsmittels

- Fluortelomer-basiertes Polymer:
Keine Toxizität
- PFOA: L/NOAEL*, Ratte: 1,0 mg/kg/d**
- Fluortelomeralkohol:
L/NOAEL*, Ratte: 5,0 mg/kg/d**

* Niedrigste Konzentration ohne nachteiligen Effekt

** Dr. Detlev Wölfle, Fluortelomere – unerkanntes Risiko?, BFR-Fortbildung für den Öffentlichen Gesundheitsdienst, 22.03. 2006

4b) Expositionsabschätzung PFOA (1)

2 Modelle

1. Untersuchung:

- *Environmental Science & Technology* **2005**, 39(11), pp.3904-3910.
- *Drug and Chemical Toxicology* **2005** (28)1, pp.79-90.
- *The Analyst* **2005**, 130, pp.670-678.

– Mittlere jährliche Aufnahme aus Bekleidungstextilien:
8 ng/kg/Tag

2. Worst Case-Modellabschätzung

- Krätke, Platzek; Bundesgesundheitsblatt 2004, 47, pp 810-813

– Chronische Körperdosis aus Bekleidungstextilien: 20ng/kg/Tag

4b) Expositionsabschätzung FTOH (2)

Gehalte im Textilextrakt*:

- Ethylacetat-Extraktion: 22 ng/cm²
- Wasser-Extraktion: <1 ng/cm²

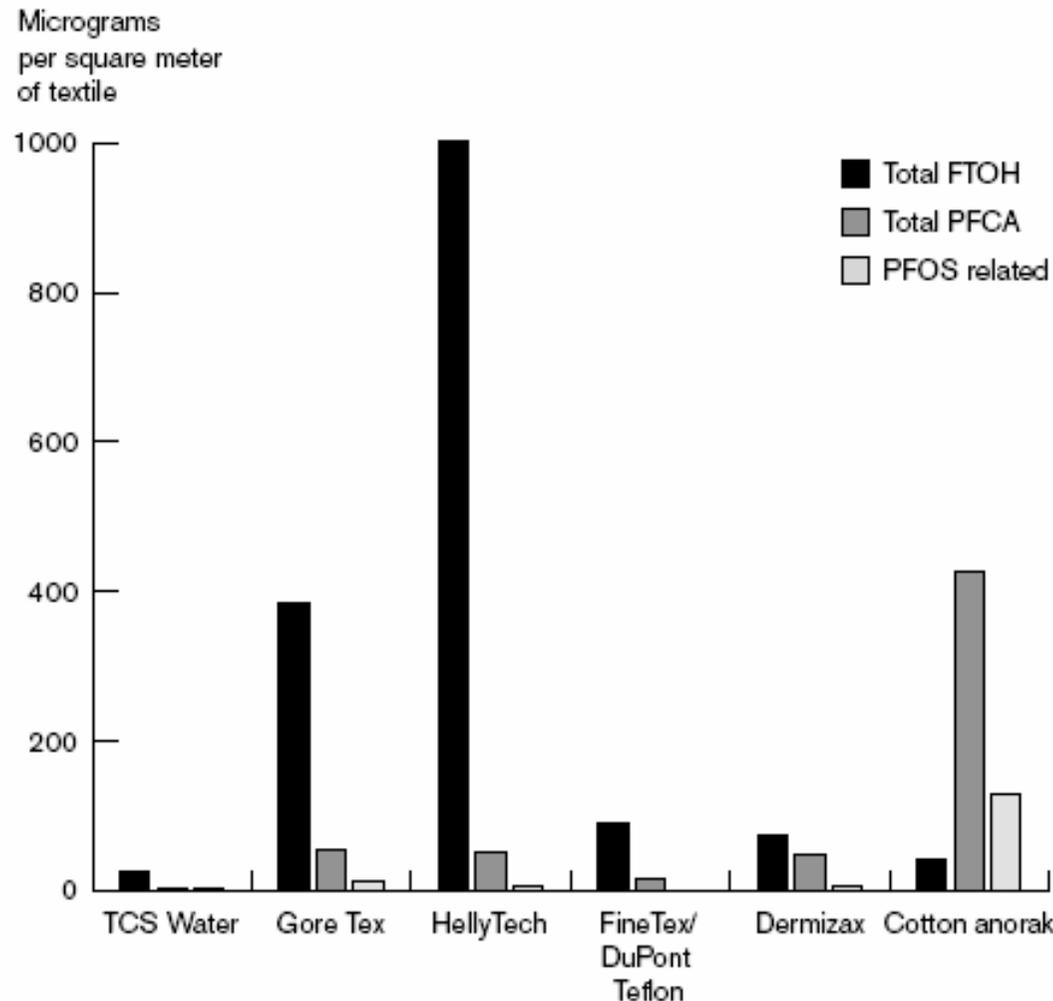
Abschätzung der Exposition des Verbrauchers:

- Ethylacetat: 10 ng/kg /Tag
- Wasser: < 0,5 ng/kg /Tag

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

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.

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

4c) Risikocharakterisierung – Textile Faser

–PFOA

- NOAEL: 1,0 mg/kg/Tag
- Exposition: 8 - 20ng/kg/Tag
- Sicherheitsfaktor: >50.000

–Fluortelomeralkohol

- NOAEL: 5,0 mg/kg/Tag
- Exposition: Ethylacetat: 10 ng/kg/Tag
- Exposition: Wasser: < 0,5 ng/kg/Tag
- Sicherheitsfaktor: >500.000

Wie sind Bekleidungstextilien mit schmutz- und wasserabweisenden Eigenschaften gesundheitlich zu bewerten?

- ✓ Perfluorierte Tenside werden nicht für die Beschichtung von Textilien verwendet.
- ✓ Die Polymerbeschichtung ist fest an die Faser gebunden und ist nicht bedenklich.
- ✓ Textilien, die mit fluorierten Polymeren ausgerüstet sind, können geringe Mengen PFOA und Fluortelomere enthalten, die im Worst Case zu einer Exposition des Verbrauchers führen können.
- ✓ Die Sicherheitsfaktoren sind im Worst-Case >50.000 , bei realistischen Annahmen $> 1.000.000$.

Damit ist die Sicherheit der Verbraucher gegeben.

**Vielen Dank
für Ihre Aufmerksamkeit!**