

Untersuchung von Outdoorbekleidung auf polyfluorierte Chemikalien

Natur pur oder dem Gift auf der Spur?

Dr. Tanja Hanke

RETSCH GmbH

Probenvorbereitung von Funktionstextilien zur Analyse auf PFC

Freizeitaktivitäten in der Natur wie Wandern, Radfahren oder Klettern erfreuen sich großer Beliebtheit. Die Textilindustrie bietet hierfür eine große Bandbreite an Funktionskleidung aus synthetischen High-Tech Materialien, die in der Regel wind- und wasserfest sind sowie atmungsaktiv. Wie Greenpeace in einer Studie von 2013^[1] nachweisen konnte, finden sich in wetterfesten Textilien immer wieder Gefahrstoffe wie per- oder polyfluorierte Chemikalien (PFC), welche z. B. zum Schutz vor Wasser und Schmutz in die Kleidung eingearbeitet werden.

Greenpeace untersuchte 17 Outdoor-Artikel auf PFCs. Diese giftigen Chemikalien lassen sich rund um den Globus in Trinkwasser und Nahrungsmitteln nachweisen. Während des Herstellungsprozesses von Kleidung sowie bei der späteren Wäsche gelangen die Gefahrstoffe in die Natur und können so von Mensch und Tier aufgenommen werden. Sie stehen im Verdacht, das Immunsystem sowie die Fruchtbarkeit zu schädigen oder auch Schilddrüsenerkrankungen zu verursachen. Weitere Chemikalien, die teilweise krebserregend sind, fand Greenpeace in Luxus-Kinderkleidung^[2]. Obwohl diese in einigen Fällen als „Made in Italy“ gekennzeichnet waren, wurden branchenübliche Vergleichswerte stark überschritten. Das ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die untersuchte Kleidung nicht in Europa produziert wurde, wo sehr strenge Grenzwerte gelten.

Greenpeace hat 2011 die sogenannte „Detox“ Kampagne gestartet, mittlerweile haben sich 20 Firmen dazu verpflichtet, bis zum Jahr 2020 schrittweise auf ungiftige Alternativen um zu stellen danach komplett auf bedenkliche Chemikalien zu verzichten.

Analyse auf per- oder polyfluorierte Chemikalien

PFCs lassen sich mittels HPLC oder GC-MS Kopplung nachweisen. Die gesuchten Verbindungen werden zunächst aus dem Test-

material gelöst, z. B. durch mikrowellenbeschleunigte Lösemittelextraktion. Um die Extraktion zu erleichtern und eine kleine aber repräsentative Probe zu erhalten, muss das Probenmaterial zunächst auf eine Partikelgröße von ca. 0,5 mm zerkleinert werden. Die optimale Probenvorbereitung zur Analyse auf PFCs und andere Gefahrstoffe in Kleidung wird in diesem Artikel exemplarisch am Beispiel einer Outdoorjacke erläutert. Es muss gewährleistet sein, dass flüchtige Bestandteile der Probe nicht durch die bei der Vermahlung entstehende Wärme ausgetrieben werden, was u.a. durch eine zügige Zerkleinerung auf die gewünschte Partikelgröße erreicht werden kann. Die Schneidmühle SM 300 von RETSCH verfügt über einen kraftvollen Motor mit enormer Durchzugskraft, so dass die Probe selbst bei maximaler Drehzahl von 3000 min⁻¹ nicht zu stark erhitzt.

Zerkleinerung einer Outdoorjacke

Für einen Versuch wird eine Outdoorjacke manuell in etwa 10 x 10 cm große Stücke geschnitten, wobei die Teile aus offensichtlich unterschiedlichen Materialien voneinander getrennt werden (Innenfutter, Außenmaterial, Reißverschlüsse, Metallknöpfe, Gummikordeln), um sie später separat analysieren zu können. Metallstücke wie Knöpfe werden nicht zerkleinert. Die leistungsstarke Schneidmühle SM 300 zerkleinert das Innenfutter sowie das Außenmaterial der Jacke mühelos. Da es sich um faserige und zähe Materialien handelt, empfiehlt sich der Gebrauch eines V-Rotors. Dieser schneidet sehr effektiv durch das Jackenmaterial. Seine spezielle Form begünstigt den schnelleren Austrag der Probe, was den Mahlprozess zusätzlich verkürzt.

Der Einsatz eines Zykklons sorgt für eine weitere Verbesserung des Probenaustrags. Innerhalb von 15 Minuten wird das gesamte Außenmaterial (380 g) bei 3000 min⁻¹ unter Verwendung eines 0,5 mm Bodensiebs auf < 0,5 mm zerkleinert. Das Innenfutter (350 g) lässt sich unter den gleichen Bedingungen

noch zügiger in nur 12 Minuten auf die gleiche Größe bringen. Durch die effektive Kombination aus leistungsstarker Mühle mit Zykklon und V-Rotor wird keine Vorzerkleinerung benötigt, die Schneidmühle erreicht direkt eine Analysenfeinheit von ca. 0,5 mm. Die Vermahlung läuft ohne nennenswerte Erwärmung des Probenmaterials ab, so dass flüchtige Bestandteile nicht freigesetzt werden und ein korrektes Analyseergebnis gewährleistet ist. Die anschließende Reinigung der Mühle lässt sich dank des aufklappbaren Gehäuses und des einfach entnehmbaren „push-fit“ Rotors mit wenigen Handgriffen erledigen.

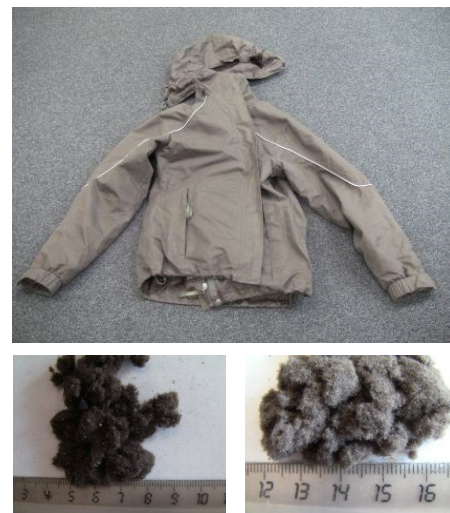


Abb. 1: Jacke und Innenfutter wurden mit der Schneidmühle SM 300 zerkleinert.

Zerkleinerung der harten, elastischen Kunststoffteile

Harte und elastische Kunststoffbestandteile wie Reißverschlüsse oder Gummikordeln lassen sich am besten unter kontinuierlicher Versprödung mit flüssigem Stickstoff zerkleinern, da sie bei Raumtemperatur nur verformen würden. Die Bruch Eigenschaften werden durch die Versprödung verbessert, so dass

die Zerkleinerung durch Prall in einer Kugelmühle möglich wird.

Das optimale Gerät zur Feinzerkleinerung unter Dauerkühlung ist die CryoMill von RETSCH. In dieser Kugelmühle wird der Mahlbecher mit bis zu 30 Hz horizontal bewegt, wobei die Mahlkugeln die Probe hauptsächlich durch Prall und Reibung zerkleinern. Der Mahlbecher und somit das Probengut werden vor und während der Vermahlung durch das integrierte Kühlsystem mit flüssigem Stickstoff kontinuierlich gekühlt. Die Mühle ist besonders effizient und sicher, da der Stickstoff über ein Autofill-System immer genau in der Menge nachdosiert wird, die zur Temperaturkonstanz bei -196 °C nötig ist.



Abb. 2, 3: Reißverschluss und Kordel werden in der CryoMill vermahlen

In der CryoMill werden die Reißverschlüsse sowie die Gummikordeln der Jacke zerkleinert. Die Kordel wird dabei von den Kunststoffschnallen getrennt, um diese Materialien separat analysieren zu können. Alle drei Proben werden jeweils in einem 50 ml Stahlbecher mit einer 25 mm Stahlkugel zerkleinert. Eine automatische Vorkühlung (bei 5 Hz) gewährleistet eine vollständige Versprödung des Materials im Mahlbecher. Danach folgt die Vermahlung in Zyklen: Vermahlung bei 30 Hz für 2 Minuten und anschließende Mahlpause bei 5 Hz für 30 Sekunden, um die im Mahlraum entstehende Erwärmung abzuleiten.

4 g Reißverschluss werden in 2 Zyklen, also insgesamt 4 Minuten Vermahlung, auf eine Partikelgröße von 90% $<0,4\text{ mm}$ zerkleinert.

Für 3 g Gummikordel werden 3 Zyklen (6 Minuten Mahldauer) benötigt, wobei eine Endfeinheit von 90% $<0,3\text{ mm}$ erreicht wird.

3 g Kunststoffschnallen werden in 3 Zyklen (6 Minuten Mahldauer) vermahlen, die Endfeinheit beträgt für 90% der Probe $<0,5\text{ mm}$.

Fazit

Outdoorbekleidung aus Funktionstextilien stellt unterschiedliche Anforderungen an die Probenvorbereitung. Mit den Mühlen von RETSCH können sowohl zäh-faserige (Innenfutter und Außenmaterial) als auch zäh-elastische (Gummikordeln, Reißverschlüsse) Kunststoffe zerkleinert werden, um anschließend auf Inhaltsstoffe wie PFCs untersucht zu werden. In der leistungsstarken Schneidmühle SM 300 in Kombination mit dem V-Rotor kann eine komplette Jacke (in Stücken, ohne Kunststoff- und Metallteile) schnell und effektiv in einem Schritt auf die nötige Analyseneinheit von 0,5 mm zerkleinert werden. Die zäh-elastischen Kunststoffteile der Jacke werden schonend und schnell in der CryoMill unter Flüssigstickstoff auf Feinheiten von unter 0,5 mm zerkleinert. Eine Erwärmung der Probe ist durch die Dauerkühlung auf -196 °C ausgeschlossen, so dass Inhaltsstoffe nicht verändert werden oder entweichen können. Mit Einsatz der geeigneten RETSCH Mühlen wird so eine zuverlässige und aussagekräftige Analytik sichergestellt.

Literatur

- [1] Outdoor-Jacken düsten Chemikalien aus, *Greenpeace findet PFC und andere Schadstoffe in Outdoor-Kleidung*; 12.12.2013;
- [2] Kinderkleidung von Versace, Louis Vuitton und Dior mit Gift produziert: *Greenpeace testet Luxuskleidung für Kinder aus Europa und Asien*; 17.02.2014;



Abb. 4: links: CryoMill, rechts: Schneidmühle SM 300