

Ersatz von *perfluorierten Tensiden (PFT)* durch neue *polyfluorierte Tenside* in Feuerlöschschaummitteln – Nachweisproblematik und Umweltrelevanz -

Dr. Joachim Hähnle und Ute Arenholz, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, Labor Bonn

1. Einleitung

In den Laboratorien der Abteilung 6 des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) NRW werden die vielseitig verwendbaren, nahezu nicht zerstörbaren und deshalb ubiquitär in der Umwelt vorkommenden **perfluorierten Tenside (PFT)**¹ untersucht. Die Stoffgruppe der PFT ist wegen ihrer besonderen Eigenschaften, wegen ihrer Persistenz und dem cancerogenen Potential einzelner Vertreter, zunehmend und anhaltend in das Blickfeld des öffentlichen Interesses gelangt. Dem schlechten „Image“ dieser Stoffe, wenn es um die Gefährdung der Umwelt und die Gesundheit des Menschen geht, stehen die hervorragenden Eigenschaften dieser Stoffe bei Verwendung z.B. in Feuerlöschschaummitteln bei Löschung von Bränden der Klasse B gegenüber. Die negativen Auswirkungen dieser Stoffe, nicht nur bei Verwendung in Feuerlöschschaummitteln, haben in der Folge dazu geführt, dass die Verwendung der Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), einer bedeutenden Vertreterin dieser Stoffgruppe, ab dem 27. Juni 2011 verboten ist.

Für die in Verruf geratenen PFT werden z.B. von der Fa. DuPont Ersatzstoffe angeboten, mit zu den PFT vergleichbaren Eigenschaften. Es handelt sich hierbei um sog. **polyfluorierte Tenside**. Es ist wenig bekannt darüber wie viele unterschiedliche polyfluorierte Tenside Verwendung finden, in welchen Mengenverhältnissen sie wo zum Einsatz kommen. Es ist derzeit auch nicht absehbar, welche Bedeutung die polyfluorierten Tenside bzw. ihre prognostizierten Abbauprodukte für die Umwelt schon haben. In der Umweltanalytik finden die polyfluorierten Tenside noch wenig Berücksichtigung, im Gegensatz zu den PFT, auch aufgrund fehlender Analysenstandards.

Das LANUV NRW, Labor Bonn hat in letzter Zeit von zwei bedeutenden, polyfluorierten Tensiden, die noch näher erläutert werden, anhand technischer Produktlösungen, Konzentrationen aus Löschwässern und anderen Wasserproben quantitativ abgeschätzt. Es wurde dabei deutlich, dass bei der Untersuchung eines Löschwassers, nur auf PFT, die Gefahr besteht, dass andere vorhandene Fluortenside, nämlich die polyfluorierten Tenside, unerkant bleiben.

¹ An Stelle der Bezeichnung PFT für perfluorierte Tenside wird immer häufiger die stofflich umfassendere Bezeichnung PFC (= polyfluorinated compounds / chemicals) verwendet, welche allgemein für per- **und** polyfluorierte Verbindungen steht. Mit dieser Bezeichnung können aber per- und polyfluorierte Tenside nicht unterschieden werden, so dass hier weiterhin zur Abgrenzung zu den polyfluorierten Tensiden perfluorierte Tenside als PFT bezeichnet werden.

2. Einführung in die Problematik perfluorierte / polyfluorierte Tenside

2.1 Fallschilderung einer Löschübung mit polyfluorierten Tensiden

Bei einer Löschübung in einem Chemiapark im Frühjahr 2008 wurde die Schaumlöschanlage einem Probetrieb unterzogen. Dabei gelangten wegen eines technischen Defektes ca. 1,5 m³ Schaummittelkonzentrat in das mit 570 m³ Trinkwasser gefüllte Löschwasserbecken. Der Betreiber der Anlage musste für die Entsorgung des schaummittelhaltigen Wassers die Freigabe durch die zuständige Bezirksregierung erwirken. Seitens des Betreibers war zuvor erklärt worden, dass das eingesetzte Schaummittelkonzentrat „STHAMEX-AFFF 3% 469“ keine Perfluorooctansulfonsäure (PFOS), keine Perfluorooctansäure (PFOA) und keine sonstigen gängigen perfluorierten Tenside (PFT) enthalten würde. Es wurde jedoch angegeben, dass im Schaummittelkonzentrat **polyfluorierte Tenside** enthalten sind, die in Bezug auf Toxizität, Bioakkumulierbarkeit und Mutagenität keinerlei Gemeinsamkeiten mit den PFT hätten.

2.2 Stoffdefinitionen

2.2.1 Fluortenside

Unter dem Gesamtbegriff Fluortenside sind oberflächenaktive, fluororganische Stoffe zu verstehen. Zu den Fluortensiden gehören perfluorierte und polyfluorierte Tenside, die im Folgenden erläutert werden.

2.2.2 Perfluorierte Tenside (PFT)

Unter dem Begriff perfluorierte Tenside (PFT) sind oberflächenaktive, fluororganische Stoffe, häufig organische Säuren zu verstehen, bei denen in der Alkylgruppe sämtliche Wasserstoffatome durch Fluoratome ersetzt sind. Die Alkylgruppe ist dann perfluoriert, d.h. vollständig fluoriert. Fluorfrei sind die funktionellen Gruppen, die Carboxyl- bzw. Sulfogruppe. Die Herstellung der PFT erfolgt durch elektrochemische Fluorierung.

Allgemeine Formel: $C_nF_{2n+1}CO_2H$ bzw. $C_nF_{2n+1}SO_3H$

2.2.3 Polyfluorierte Tenside

Die polyfluorierten Tenside sind ebenfalls oberflächenaktive, fluororganische Stoffe, die in der Regel eine perfluorierte Alkylgruppe enthalten, verbunden mit fluorfreien Alkylabschnitten und wie in diesem Beispiel, weiteren fluorfreien, unterschiedlichen funktionellen Gruppen (= R). Hierbei handelt es sich im Vergleich zu den perfluorierten Tensiden häufig um komplexere Stoffe, die über ein teureres Produktionsverfahren, ein sog. Telomerisierungsverfahren hergestellt werden. Im Gegensatz zu den perfluorierten Tensiden können die polyfluorierten Tenside einem teilweisen biologischen Abbau unterliegen, bei dem aber ein nicht abbaubarer, perfluorierter Molekülteil übrig bleibt, aus dem eine Perfluorcarbonsäure entstehen kann.

Beispiel: $C_6F_{13}-(CH_2)_2-SO_2NHR$

2.2.4 Feuerlöschschaummittel

Feuerlöschschaummittel haben bei der Löschung von Bränden die Funktion, dass sie das Brandgut luftdicht abschließen und gleichzeitig abkühlen. Sie helfen einen Brand schnellst möglich zu löschen und dienen damit auch der Sicherheit der Feuerwehrleute. Je nach Brandgut werden Feuerlöschschaummittel mit unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung eingesetzt.

Feuerlöschschaummittel werden als Schaummittelkonzentrate bei den Feuerwehren vorgehalten. Das eingangs erwähnte Schaummittelkonzentrat „STHAMEX-AFFF 3% 469“, welches bei der Löschübung eingesetzt wurde, ist ein Produkt der Fa. Dr. Sthamer, Hamburg und wurde gemäß EG-Sicherheitsdatenblatt wie folgt chemisch charakterisiert:

„STHAMEX-AFFF 3% 469“	
„Schaum-Feuerlöschmittel auf Basis fluorierter und nicht fluorierter Tenside“	
Das Schaummittelkonzentrat enthält laut Herstellerangabe folgende Hauptbestandteile:	
1,2-Ethandiol:	< 25%
2-(2-Butoxyethoxy)ethanol:	< 10 %
synthetische Tenside (Betriebsgeheimnis)	< 5 %
synthetisches Tensid (Betriebsgeheimnis)	< 5 %

Unter dem zweimal genannten Begriff „synthetisches Tensid“ sind sowohl übliche Kohlenwasserstofftenside als auch Fluortenside zu verstehen.

In AFFF-Feuerlöschschaummitteln (AFFF = Aqueous Film Forming Foam = Wasserfilm bildender Schaum) sind neben den üblichen Bestandteilen wie Kohlenwasserstofftensiden und Glykolderivaten häufig Fluortenside enthalten. Die Fluortenside haben aufgrund der hydrophoben und lipophoben Eigenschaften den besonderen Vorteil, dass sie beim Schaumlöschvorgang einen 10 bis 30 µm dicken wässrigen Duplexfilm zwischen Brandgut und Luftseite ausbilden. Diese Eigenschaft ist von besonderer Bedeutung für die schwer zu löschenden Stoffe, die zur Brandklasse B gehören, wie z. B. Mineralöle. Da die „einfachen“ Kohlenwasserstofftenside die Film bildenden Eigenschaften nicht in dem Maße erfüllen wie die Fluortenside, scheint ein Verzicht auf die Fluortenside in Feuerlöschschaummitteln, für bestimmte Brandfälle, derzeit nicht möglich.

3. Ersatz der perfluorierten Tenside (PFT) durch polyfluorierte Tenside

Die hohe Persistenz der PFT hat zu einer weltweiten Verteilung dieser Stoffe in der Umwelt geführt. Besonders PFOS und PFOA werden bereits in allen Weltmeeren und vielen Meereslebewesen gefunden, wobei PFOS in Verdacht steht carcinogen zu sein. PFOS wurde von der EPA (= Environmental Protection Agency) als PBT-Chemikalie (= Persistent, Bioaccumulating, Toxic) eingestuft. Dies hat die Fa. Minnesota Mining and Manufacturing Company (3MTM) anscheinend dazu bewogen, sich ab dem Jahr 2000 aus der Herstellung dieser perfluorierten Tenside zurückzuziehen.

Bei der Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten für Fluortenside in den unterschiedlichsten Bereichen beträgt der Anteil, der in den Feuerlöschschaummitteln Verwendung findet, nach Angaben der Fa. Dr. Sthamer, Hamburg, nur ca. 3 %.

Für Perfluorooctansulfonsäure(sulfonate) (PFOS) gibt es ab dem 27.06.08 gemäß Gefahrstoffverordnung, Anhang IV, Nr. 32 ein allgemeines Verwendungsverbot. Feuerlöschschaummittel, die PFOS enthalten, dürfen nur noch bis 27. Juni 2011 verwendet werden, wenn sie vor dem 27.12.2006 beschafft wurden.

Dies hat die Fa. Sthamer veranlasst schon ab dem Jahr 2000 bei den fluortensidhaltigen Feuerlöschschaummitteln von den perfluorierten Tensiden, wie PFOS abzugehen und diese durch polyfluorierte Tenside zu ersetzen (Definitionen, s. v.).

4. Die „neuen“ polyfluorierten Tenside in Feuerlöschschaummitteln

4.1 Capstone Produkt A und Capstone Produkt B

Über die Verwendung und die Bezeichnung einzelner, polyfluorierter Tenside ist im Gegensatz zu den PFT wesentlich weniger bekannt. In Feuerlöschschaummitteln für die Erzeugung von Löschwasser kommen u. a. folgende polyfluorierten Tenside mit Betainstruktur zum Einsatz:



Produkt-Bezeichnung: **Capstone Produkt A (früher Forafac) von DuPont**

Molmasse: 528 g/Mol, Summenformel: $\text{C}_{13}\text{F}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

und



Produkt-Bezeichnung: **Capstone Produkt B (früher Forafac) von DuPont**

Molmasse: 570 g/Mol, Summenformel: $\text{C}_{15}\text{F}_{13}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$

Die halbstrukturellen Formeln zeigen, dass es sich bei den polyfluorierten Tensiden um komplexere Moleküle handelt als bei den perfluorierten Tensiden.

4.2 Möglicher Abbau der polyfluorierten Tenside der Capstone Produkte in der Umwelt

Die Formeln zeigen, dass der fluorfreie Molekülteil z.B. $\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-SO}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-N}^+(\text{CH}_3\text{)}_2\text{O}^-$, im aquatischen Milieu, einem biologischen Abbau unterliegen kann. Der perfluorierte Rest, der in diesen polyfluorierten Stoffen enthalten ist, hier die C_6F_{13} -Gruppe, würde aber „übrig bleiben“, so dass am Schluss, unter hydrolytischen Bedingungen, eine perfluorierte Carbonsäure entstehen könnte, wie z.B. die Perfluorhexansäure $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{H}$.

Das bedeutet, dass ein eventueller Abbau der beiden polyfluorierten Tenside letztlich zu einem perfluorierten Tensid, der Perfluorhexansäure, führt. Die Perfluorhexansäure ist eine persistente Verbindung, die im aquatischen Milieu nicht weiter abgebaut wird.

Aus einer polyfluorierten Substanz wird letztlich wieder eine perfluorierte Carbon-säure!

5. Analytik von perfluorierten und polyfluorierten Tensiden

5.1 Perfluorierte Tenside (PFT)

Ein Analysenverfahren zur Bestimmung von 10 perfluorierten Tensiden (10 PFT), mittels LC-MS/MS, inklusiv der Isomeren, ist im LANUV NRW etabliert. Das bedeutet, dass die wesentlichen Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren in Umweltproben erfasst werden können, so auch in Löschwässern.

10 PFT-Analysenumfang

PFBA	Perfluorbutansäure
PFPA	Perfluorpentansäure
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure inkl. Isomere
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure inkl. Isomere
PFOA	Perfluoroctansäure inkl. Isomere
PFNA	Perfluornonansäure
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure inkl. Isomere
PFDA	Perfluordecansäure

5.2 Polyfluorierte Tenside

In Feuerlöschschaummitteln, in denen die PFT durch polyfluorierte Tenside ersetzt wurden, werden die polyfluorierten Tenside mit der üblichen „10 PFT-Analytik“ über LC-MS/MS nicht erkannt. Die polyfluorierten Tenside aus den Capstone Produkten A und B müssen mittels LC-MS/MS, siehe unten, gezielt gesucht werden. Hinzu kommt aber, dass Feuerlöschschaummittel, auf Basis polyfluorierter Tenside, PFT als Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess enthalten.

Die Fa. Dr. Sthamer hat dem Labor Bonn des LANUV, freundlicherweise die beiden Capstone Produkte A und B als technische Lösungen der o. g. polyfluorierten Tenside überlassen, so dass eine Bestimmung dieser Stoffe möglich war.

Mittels LC-MS/MS wurden detektiert:

für Capstone Produkt A:



der Massenübergang $m/z = 527 > 181$ [M - C₆F₁₃-(CH₂)₂]

für Capstone Produkt B:



der Massenübergang $m/z = 569 > 223$ [$M - \text{C}_6\text{F}_{13}^-(\text{CH}_2)_2$]

In Löschwässern können somit die beiden polyfluorierten Tenside detektiert werden, mit ungefährender Angabe der Konzentrationen.

6. Einsatz von fluortensidhaltigen Feuerlöschschaummitteln durch die Feuerwehren

6.1 Umweltrelevanz der Löschwässer

Der Begriff Löschwasser wird einerseits für das von den Feuerwehren eingesetzte und z.B. mit Feuerlöschschaummitteln versetzte Löschwasser verwendet. Andererseits versteht man unter Löschwasser auch das beim Löschvorgang insgesamt anfallende Wasser. Löschwässer können somit hohe stoffliche Belastungen aufweisen, die bei direkter Einleitung z.B. in ein Gewässer drastische Folgen für die Gewässerbiozönose haben können. Dies kann zum Einen an den Stoffen liegen, die vom Brandherd in die Löschwasserphase aufgenommen werden und zum Anderen, wie schon erwähnt, an den Stoffen, die über die Feuerlöschschaummittel bewusst dem Löschwasser zugefügt wurden.

Die besondere Situation bei Anwendung von fluortensidhaltigen Feuerlöschschaummitteln erfordert derzeit die Unterscheidung in die im Folgenden genannten Fälle. Je nachdem können nach dem Löschvorgang PFT und / oder polyfluorierte Tenside im Löschwasser enthalten sein, eventuell noch weitere Fluortenside und Fluorpolymere, die derzeit nicht analysiert werden (können). Ein vollständiger Abbau dieser Stoffe im aquatischen Milieu ist nicht zu erwarten. Dies hat Konsequenzen für den Umgang mit solchen Löschwässern. Die Löschwässer sollten deshalb aufgefangen und analytisch untersucht werden. Danach muss über die weitere chemisch-physikalische Behandlung entschieden werden.

6.1.1 „Alte“ Feuerlöschschaummittel

Bei Anwendung der „alten“ Feuerlöschschaummittel kommen PFT zum Einsatz, besonders PFOS, wobei die Anwendung von PFOS, wie erwähnt, ab Juni 2011 untersagt wird.

6.1.2 „Neue“ Feuerlöschschaummittel

Bei Anwendung der „neuen“ Feuerlöschschaummittel kommen polyfluorierte Tenside zum Einsatz mit PFT als Verunreinigungen.

6.1.3 „Alte“ und „neue“ Feuerlöschschaummittel

Bei gleichzeitiger Anwendung von „alten“ und „neuen“ Feuerlöschschaummitteln kommen polyfluorierte Tenside und PFT zum Einsatz. Beispiel: Mehrere Feuerwehren bei einem Brandeinsatz.

Je nach eingesetzten Feuerlöschschaummitteln werden somit, in entsprechend verdünnter Form, PFT und polyfluorierte Tenside im Löschwasser nach dem Löschvorgang wieder gefunden.

6.2 Analytische Untersuchungen von Wasserproben aus Brandfällen auf perfluorierte Tenside (PFT) und polyfluorierte Tenside

6.2.1 Großbrand chemische Industrie

Bei einem Großbrand in der petrochemischen Industrie im März 2008 wurden u. a., aus der Einleitung in den Rhein, Wasserproben im Zeitraum von 19. – 25.03.08 entnommen und neben anderen Parametern zunächst auf PFT untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Es wurden zwar PFT gefunden, aber in erstaunlich geringen Konzentrationen, so dass zunächst angenommen werden musste, dass ein im Wesentlichen PFT-freies Feuerlöschschaummittel eingesetzt worden war.

Eine Nachuntersuchung zu einem deutlich späteren Zeitpunkt auf die polyfluorierten Tenside der Produkte Capstone A und B zeigte, dass das polyfluorierte Tensid aus Capstone B höchstwahrscheinlich das wesentliche, verwendete Fluortensid darstellte.

Fluortensid	Abwassereinleitung	Bemerkung
	ng/l	
Polyfluoriertes Tensid aus Capstone Produkt B	ca. 30.000 – 40.000	aus 2 Proben zu späterem Zeitpunkt nachanalysiert
Polyfluoriertes Tensid aus Capstone Produkt A	ca. 200 – 600	aus 2 Proben zu späterem Zeitpunkt nachanalysiert
PFT		
PFBS	26 - 43	Wertebereich von 6 Proben
PFHxA	<25 – 45	Wertebereich von 6 Proben
PFHxS	<25 – 34	Wertebereich von 6 Proben
PFOA	<25 – 54	Wertebereich von 6 Proben
PFOS	<25 – 160	Wertebereich von 6 Proben

Tabelle1: Konzentrationen von PFT und polyfluorierten Tensiden aus Capstone Produkt A und B, kalibriert über technische Lösungen

Bei diesem Brandfall kamen folglich Feuerlöschschaummittel mit den neuen polyfluorierten Tensiden zum Einsatz. Werden, wie in der Regel üblich, nur PFT gesucht, dann werden höchstwahrscheinlich nur PFT-Konzentrationen im x ng/l-Bereich ermittelt, da die PFT ursprünglich im Feuerlöschschaummittel nur als Verunreinigungen vorlagen und nicht als eigentliches Löschmittel. Das Ergebnis suggerierte deshalb zuerst, dass zwar PFT vorhanden waren, aber in sehr geringer, eventuell vernachlässigbarer Konzentration. Die vorhandenen polyfluorierten Tenside, höchstwahrscheinlich im x µg/l-Bereich, waren zunächst nicht erkannt worden.

6.2.2 Interpretation von Analyseergebnissen aus Brandfällen in 2009 und 2010

Fluortensid	Brandfall A		
	Angefallenes Löschwasser	Einleitung der Kleinkläranlage	Im Gewässer
	ng/l	ng/l	ng/l
Polyfluoriertes Tensid aus Capstone Produkt B	6.900.000	1.200.000	270.000
Polyfluoriertes Tensid aus Capstone Produkt A	2.400.000	470.000	120.000
PFT			
PFBA	< 2.000	560	150
PFPA	< 2.000	<200	58
PFBS	< 2.000	<200	44
PFHxA	< 2.000	1.200	330
PFHpA	< 2.000	<200	32
PFHxS	< 2.000	200	69
PFOA	< 2.000	300	130
PFNA	< 2.000	<200	<10
PFOS	18.000	720	540
PFDA	< 2.000	<200	10

Tabelle 2: Brandfall A, Oktober 2009 Konzentrationen von PFT und polyfluorierten Tensiden aus Capstone Produkt A und B, kalibriert über technische Lösungen

Die Ergebnisse zu unterschiedlichen Proben von Brandfällen aus 2009 und 2010, s. Tabellen 2 und 3, zeigten sehr deutlich, dass die neuen polyfluorierten Tenside der Capstone Produkte A und B dominierten. Weiterhin waren noch beachtliche Konzentrationen an PFOS vorhanden. Als weiteres auffälliges PFT wurde PFHxA gefunden.

Das bedeutet, dass bei den Feuerlöschschaummitteln von den Feuerwehren auf solche mit polyfluorierten Tenside umgestellt wird / wurde. Weiterhin kommt die ab Juni 2011 verbotene Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) zum Einsatz. Die Perfluorhexansäure (PFHxA) kann als produktionsbedingte Verunreinigung der polyfluorierten Tenside der Capstone Produkte A und B auftreten bzw. könnte letztlich auch ein Abbauprodukt der polyfluorierten Tenside sein.

Fluortensid	Brandfall B, Einleitung in ein Gewässer	Brandfall C,	
		aus Löschwasser- Auffangbecken	Ablauf der Klär- anlage
	ng/l	ng/l	ng/l
Polyfluoriertes Tensid aus Cap- stone Produkt B	22.000	98.000	<15.000
Polyfluoriertes Tensid aus Cap- stone Produkt A	< 5.000	< 5.000	<5.000
PFT			
PFBA	1.500	<1.000	67
PFPA	<1.500	<1.000	65
PFBS	<1.500	<1.000	120
PFHxA	3.300	1.400	160
PFHpA	<1.500	<1.000	31
PFHxS	<1.500	<1.500	140
PFOA	<1.500	<1.000	82
PFNA	<1.500	<1.000	<25
PFOS	4.600	11.000	390
PFDA	< 1.500	<1.000	< 25

Tabelle 3: Brandfälle B und C, Dezember 2009 bzw. März 2010, Konzentrationen von PFT und polyfluorierten Tensiden aus Capstone Produkt A und B, kalibriert über technische Lösungen

7. „Grenzwertbetrachtungen“ bezüglich PFT und polyfluorierter Tenside bei Löschwässern und anderen Wasserproben

Es finden z.B. in NRW „Grenzwerte“ in Form eines Orientierungswertes, eines Überwachungswertes und eines Mindestqualitätsziels Anwendung. Diese Werte haben jedoch bisher keine gesetzliche Verbindlichkeit.

Orientierungswert

Für die Einleitung von Abwasser gilt in NRW ein Orientierungswert von 0,3 µg/l. Dieser Wert entspricht dem vorläufigen Trinkwasserleitwert des UBA (2006) und gilt nur für die Summe der Konzentrationen aus PFOA und PFOS inklusive der Isomeren.

Überwachungswert

Des Weiteren wurde vom LANUV NRW für Abwasser ein Überwachungswert von 1 µg/l für die Summe der 10 PFC (= PFT, Einzelstoffe s. S. 5) festgelegt. Einleitstellen werden bei Überschreitung dieses Summenwertes als auffällig eingestuft.

Mindestqualitätsziel

Als langfristiges Mindestqualitätsziel für PFT in Gewässern empfiehlt das UBA (2006) darüber hinaus einen Wert von 0,1 µg/l, definiert für „PFOA, PFOS und weitere PFT“.

Alle 3 „Grenzwerte“ berücksichtigen bisher nur die PFT in unterschiedlicher Definition der Summenbildung. Bei einer Direkteinleitung eines Löschwassers (Abwassers) in ein Gewässer werden diese „Grenzwerte“ in der Regel verletzt, siehe o. g. Analyseergebnisse aus Brandfällen.

Die polyfluorierten Tenside aus Capstone A und B werden analytisch nahezu nicht untersucht und somit auch bei „Grenzwertbetrachtungen“ nicht berücksichtigt, obwohl sie erheblich an Bedeutung gewinnen. Werden jedoch die Konzentrationen der polyfluorierten Tenside im Vergleich mit dem o. g. Überwachungswert und dem Mindestqualitätsziel berücksichtigt, dann kommt es zu wesentlich deutlicheren „Grenzwertverletzungen“. Eine Berücksichtigung der polyfluorierten Tenside ist nicht zuletzt wegen der möglichen Bildung von Perfluorhexansäure, einem PFT, zu rechtfertigen.

8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der Ersatz der PFT, besonders der Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) in AFFF-Feuerlöschschaummitteln durch polyfluorierte Tenside legt nahe, dass auch die polyfluorierten Tenside analytisch gemessen und bewertet werden müssen, wenn ein Löschwasser z.B. als Abwasser entsorgt werden soll.

Die aufwändige Analytik mittels LC-MS/MS, die für eine Reihe von PFT eingesetzt wird, steht für die polyfluorierten Tenside derzeit nur eingeschränkt zur Verfügung.

Es besteht die Möglichkeit für die 2 angewandten, polyfluorierten Tenside der Capstone Produkte A und B anhand technischer Lösungen eine quantitative Abschätzung in Löschwässern vorzunehmen. Derzeit sind noch keine reinen Analysenstandards auf dem Markt.

PFT können einerseits als Verunreinigungen der polyfluorierten Tenside und in den „Übergangszeiten“ zu den neuen Fluortensiden noch als eigentliches Feuerlöschschaummittel weiterhin in nennenswerten Konzentrationen im Löschwasser vorkommen. In einigen Fällen hat sich gezeigt, dass trotz Angabe, es handle sich um ein fluortensidfreies Feuerlöschschaummittel, letztlich im aufgefangenen Löschwasser PFT enthalten waren.

Es ist ferner zu berücksichtigen, dass polyfluorierte Tenside zu perfluorierten Tensiden abgebaut werden können. Beim möglichen biologischen Abbau eines polyfluorierten Tensids bleibt am Ende mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ein perfluorierter Molekülteil mit Carbonsäurerest ($-\text{CO}_2\text{H}$) übrig, wobei es sich dann wieder um ein PFT handelt.

Da ein Abbau der PFT, auch in einer Kläranlage der chemischen Industrie, nicht zu erwarten ist, muss ein Löschwasser mit Fluortensiden grundsätzlich chemisch-physikalisch behandelt werden.

Bei den o. g. Capstone Produkten kann Perfluorhexansäure (PFHxA) entstehen. Nach Angaben der Fa. DuPont kommt es im Blut von Ratten nur zu einer minimalen Anreicherung von PFHxA im Gegensatz zu z.B. PFOS u. a. länger-kettigen PFT.

Aus Sicht eines vorbeugenden Umweltschutzes ist jedoch davon auszugehen, dass eine Anreicherung von PFHxA in der aquatischen Umwelt stattfindet.

Der Ersatz der PFT durch die polyfluorierten Tenside löst letztlich nicht das Problem, dass Fluortenside weiterhin in die Umwelt gelangen.

Es wäre zum Schutz der Gewässer schon viel erreicht, wenn fluortensidhaltige Löschwässer restlos aufgefangen werden, um sie dann umweltfreundlich entsorgen zu können.

9. Literatur

- 1.) Fa. Dr. Sthamer, Hamburg, Informationen über Internet und persönliche Mitteilungen
- 2.) Fa. Dr. Sthamer, Hamburg, Dr. M. Prall, „Schaummittel und Fluortenside“
- 3.) Fa. Dr. Sthamer, Hamburg, Dr. M. Prall, „Fluorfreie Schaummittelkonzentrate – ernsthafte Alternative oder clevere Marketingstrategie“
- 4.) Überlassung von Capstone Produkten durch Fa. Sthamer
- 5.) Fa. Dr. Sthamer, Hamburg, Auflistung Sicherheitsdatenblätter
- 6.) EG-Sicherheitsdatenblatt zu MOUSSOL-APS f-25
- 7.) EG-Sicherheitsdatenblatt zu STHAMEX-AFFF 3% 469
- 8.) Gefahrstoffverordnung, Anhang IV, Nr. 32. Perfluorooctansulfonate (PFOS)
- 9.) REACH – Risikobewertung von Fluortensiden, EU-Chemikalienpolitik, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
- 10.) Perfluorierte Verbindungen – Panikmache oder berechtigte Sorge, UMID-Bericht 4/2005
- 11.) Umweltbundesamt, Febr. 2007, Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge?
- 12.) Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt – Vorläufige Bewertung von PFT im Trinkwasser...
- 13.) Artikel von Stephen Korzeniowski (DuPont) und Tom Cortina (FFFC) – Fire Fighting Foams – Reebok Redux
- 14.) RÖMPP Chemie Lexikon, Fluortenside, perfluorierte Verbindungen
- 15.) DuPont Surface Protection Solutions, 2008
- 16.) Ratgeber: Fluorhaltige Schaumlöschmittel – umweltschonend einsetzen, Herausgeber: UBA, DFV und bvfa
- 17.) Erlass Dezember 2010 des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen zum Thema „Feuerlöschmittel“ auf Basis des Berichtes „Perfluorierte Tenside in Feuerlöschmitteln“ des LANUV NRW vom 23.10.2009
- 18.) vfdb 2/2009, Thomas Leonhardt, „Fluortenside und –polymere in Schaumlöschmitteln – Chemie und Funktion