

Ersatz von *per*fluorierten Tensiden durch neue *poly*fluorierte Tenside in AFFF-Feuerlöschschaummitteln

– Nachweisproblematik und Umweltrelevanz –

UBA-Fachgespräch am 17. September 2010 in Dessau
„Poly- und perfluorierte Chemikalien (PFC) in Feuerlöschmitteln“
Dr. Joachim Hähnle, FB 63



1. Fallschilderung

Großbrand in der chemischen Industrie im März 2008 mit intensiver Schaumlösung

Untersuchung von Abwasserproben des Kläranlagenablaufs auf PFT,

Werte von <25 – 160 ng/l für:

Perfluorbutansulfonsäure
Perfluorhexansäure
Perfluorhexansulfonsäure
Perfluoroctansäure
Perfluoroctansulfonsäure

Erstaunlich geringe, nicht erwartete PFT-Konzentrationen !



2. Fallschilderung

- Im April 2008 wurde erstmals im LANUV NRW, Labor Bonn erkannt, dass **poly**fluorierte Tenside bei einer Löschübung zum Einsatz kamen.
- 1,5 m³ Schaummittelkonzentrat “STHAMEX-AFFF 3% 469“ gelangten in ein Löschwasserbecken mit 570 m³ Trinkwasser
- Die Mischung aus Schaummittel und Wasser stand zur Entsorgung an. Die zuständige Bezirksregierung musste eine Genehmigung erteilen



„per“ und „poly“

per = vollständig, vollkommen (gesättigt)

poly = viel, viele

„mehr als eins“, „mehr als zwei“, „mehr als einige“



Perfluorierte und polyfluorierte Tenside

Perfluorierte Tenside (PFT)

allg. Formeln: $C_nF_{2n+1}CO_2H$ und $C_nF_{2n+1}SO_3H$

Vollständige Fluorierung des Moleküls, hier der Alkylgruppe, $C_nF_{2n+1}-$ bis auf die funktionellen Gruppen $-CO_2H$ bzw. $-SO_3H$

Polyfluorierte Tenside (polyFT)

Beispiel einer allg. Formel: $C_6F_{13}-(CH_2)_2-SO_2NHR$

Polyfluorierte Tenside bestehen aus einem **perfluorierten** und **fluorfreien** Molekülteil



Polyfluorierte Tenside in Feuerlöschschaummitteln

Zwei technisch bedeutende Vertreter, sog. Polyfluoralkylbetaine (PFAB) aus **Capstone™ Produkten der Fa. DuPont™**:



Analytik der **perfluorierten** und **polyfluorierten** Tenside in wässrigeren und festen Proben

- Für die gängigen 10 **perfluorierten** Tenside (PFT), Einsatz der LC/MS/MS als Routineanalytik im LANUV NRW
- Für die beiden **polyfluorierten** Tenside aus Capstone™ Produkt A und Produkt B ist ebenfalls der Einsatz der LC/MS/MS-Analytik möglich
- Zur Kalibrierung liegen aber nur technische Lösungen der Capstone™ Produkte vor, die im LANUV NRW, Labor Bonn verwendet werden.



Großbrand in der chemischen Industrie im März 2008

Untersuchung von Abwasserproben des Kläranlagenablaufs

Werte von <25 – 160 ng/l für die PFT

Nachuntersuchungen zu wesentlich späterem Zeitpunkt auf polyfluorierte Tenside aus Capstone™ Produkten:

Polyfluoriertes Tensid im Kläranlagenablauf aus Capstone™ Produkt B:

30.000- 40.000 ng/l



Analytische Untersuchungen von Wasserproben eines Brandfalles auf per- und polyfluorierte Tenside

Wasserproben eines Brandfalles

Fluortensid	Löschwasser (ng/l)	KKA-Einleitung (ng/l)	Gewässer (ng/l)
polyFT aus Capstone™ Produkt B	6.900.000	1.200.000	270.000
polyFT aus Capstone™ Produkt A	1.400.000	270.000	70.000
PFOS	18.000	720	540
PFHxA	< 2.000	1.200	330
PFBA	< 2.000	560	150
PFOA	< 2.000	300	130

polyFT aus Capstone™ Produkt A und B kalibriert über technische Lösungen



Analytische Untersuchungen von Wasserproben auf per- und polyfluorierte Tenside in Zusammenhang mit Brandfällen

Brandfälle in 2009/2010

Fluortensid	Einleitung in ein Gewässer (Fall B)	Löschwasser (Fall C)
	ng/l	ng/l
polyFT aus Capstone™ Produkt B	22.000	98.000
polyFT aus Capstone™ Produkt A	< 5.000	< 5.000
PFOS	4.600	11.000
PFHxA	3.300	1.400
PFBA	1.500	< 1.000
PFOA	< 1.500	< 1.000

polyFT aus Capstone™ Produkt A und B kalibriert über technische Lösungen



„Übergangszeit“ von den perfluorierten zu den polyfluorierten Tensiden in Feuerlöschschaummitteln

In der Übergangszeit:

- Anwendung der „alten“ Feuerlöschschaummittel mit PFT (PFOS)
- Anwendung der „neuen“ Feuerlöschschaummittel mit polyfluorierten Tensiden und PFT als Verunreinigungen
- Anwendung der „alten“ und „neuen“ Feuerlöschschaummittel mit PFT und polyfluorierten Tensiden



Abbau von Fluortensiden in der aquatischen Umwelt

Perfluorierte Tenside (PFT): kein Abbau

Polyfluorierte Tenside mit der allg. Formel:



Fluorfreier Molekülteil: $-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_2\text{NHR}$

im aquatischen Milieu biochemischer Abbau möglich

Perfluorierter Rest: $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-}$

im aquatischen Milieu Bildung von Perfluorhexansäure: $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{H}$

- ein perfluoriertes Tensid - möglich



Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

- In AFFF-Feuerlöschschaummitteln findet ein Ersatz der perfluorierten Tenside (PFT) durch polyfluorierte Tenside (polyFT) statt. Dies erfordert die Möglichkeit der Messung und Bewertung der polyFT in Umweltproben
- Neue technisch angewandte Fluortenside müssen deshalb „bekannt gegeben“ werden. Analysenstandards müssen bereit gestellt werden
- PFT sind weiterhin vorhanden als Verunreinigungen der polyFT. In der Übergangszeit können PFT noch die eigentlichen Feuerlöschschaummittel sein. Es kommt vor, dass trotz Angabe, es handelt sich um ein fluortensidfreies Feuerlöschschaummittel, PFT in Löschwässern gefunden werden
- Bei einem möglichen Abbau von polyFT im aquatischen Milieu bleibt ein perfluorierter Rest übrig, der zu einem perfluorierten Tensid (PFT) führen kann. Somit ist weiter von einer Anreicherung von z.B. Perfluorhexansäure in der aquatischen Umwelt auszugehen
- PFT sind in Kläranlagen nicht abbaubar
- Fluortensidhaltige Wässer (Löschwässer) sollten vollständig aufgefangen werden. Nach analytischer Untersuchung ist über die weitere chemisch-physikalische Behandlung der Wässer zu entscheiden

