

# 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 Schaumlöschung**

**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 m<sup>3</sup> Schaummittelkonzentrat “STHAMEX-AFFF 3% 469“ gelangten in ein Löschwasserbecken mit 570 m<sup>3</sup> 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:  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H}$  und  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$

Vollständige Fluorierung des Moleküls, hier der Alkylgruppe,  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ - bis auf die funktionellen Gruppen  $-\text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $-\text{SO}_3\text{H}$

---

## Polyfluorierte Tenside (polyFT)

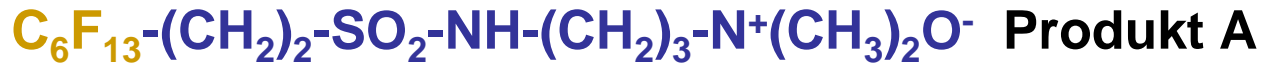
Beispiel einer allg. Formel:  $\text{C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2-\text{SO}_2\text{NHR}$

Polyfluorierte Tenside bestehen aus einem perfluorierten und fluor-freien Molekülteil



# Polyfluorierte Tenside in Feuerlöschschaummitteln

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



# Analytik der **per**fluorierten und **poly**fluorierten Tenside in wässrigen und festen Proben

- Für die gängigen 10 **per**fluorierten Tenside (PFT), Einsatz der LC/MS/MS als Routineanalytik im LANUV NRW
- Für die beiden **poly**fluorierten 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 **poly**fluorierte Tenside

Wasserproben eines Brandfalles

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

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



# Analytische Untersuchungen von Wasserproben auf **per**- und **poly**fluorierte Tenside in Zusammenhang mit Brandfällen

Brandfälle in 2009/2010

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

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



# „Übergangszeit“ von den **per**fluorierten zu den **poly**fluorierten Tensiden in Feuerlöschschaummitteln

## In der Übergangszeit:

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

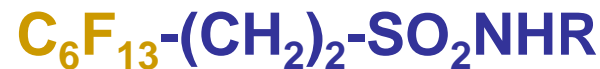


# Abbau von Fluortensiden in der aquatischen Umwelt

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

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

