



PFAS-Bewertung bei Feuerlöschschäumen

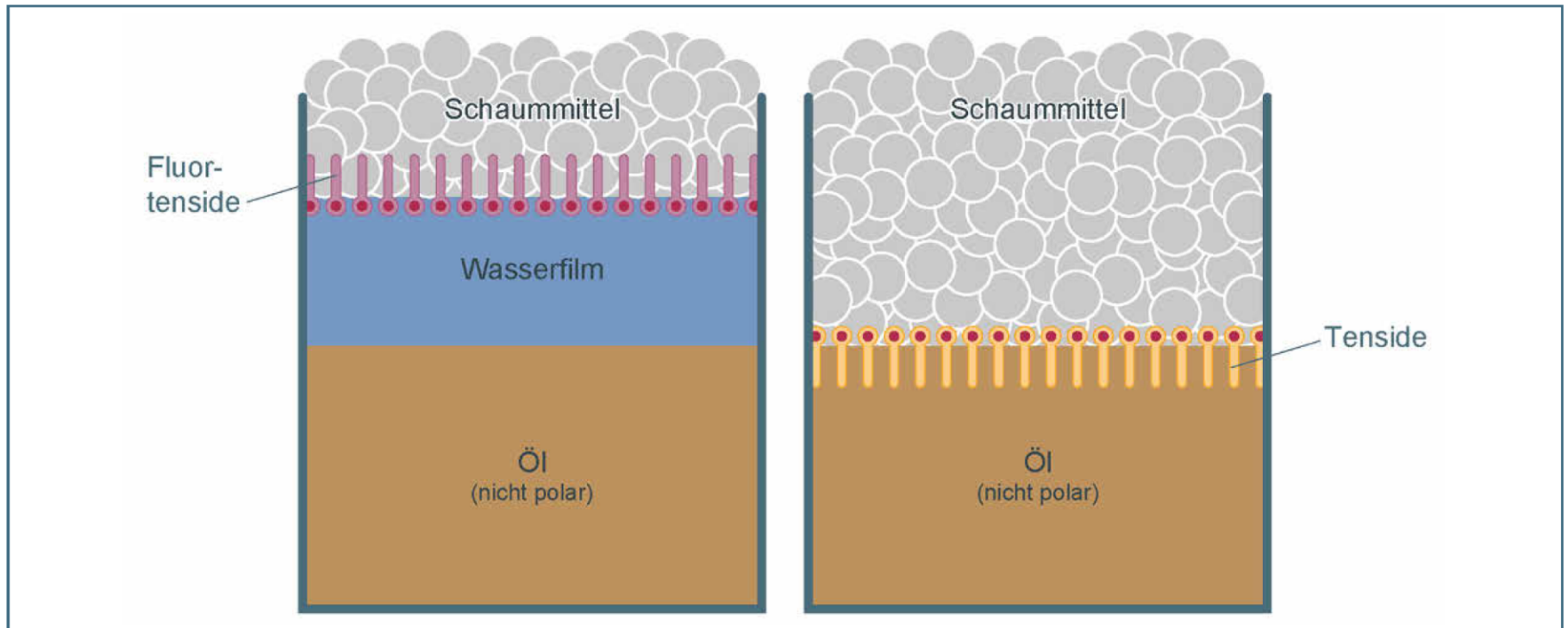
Dr. Rudolf Stockerl, LfU, Referat 76

Online-Fachtagung „PFAS 2021 – Neue Bewertung und die Folgen,
21. Oktober 2021“



AFFF-Feuerlöschschaum

"Aqueous Film Forming Foam"



Schematische Darstellung des AFFF-Effekts

(Quelle: Leitfaden - Umweltschonender Einsatz von Feuerlöschschäumen; BayStMUV, BayStMI)



Perfluoroktansulfonsäure (PFOS)

- 12/2006 **Verbot: Inverkehrbringen und Verwenden (RL 2006/122/EG):**
- Ausnahme: Feuerlöschschäume vor dem 27. Dez. 2006 in Verkehr gebracht, durften bis 27. Juni 2011 verwendet werden
 - Zulässige Spurenverunreinigung in Zubereitungen: 0,005 M-% = 50 mg/kg
- 09/2009 **Anhang XVII, (EG) Nr. 1907/2006 (REACH)**
- 03/2011 **(EU) 2019/1021 (POP-VO)**
- Zulässige Verunreinigung in Zubereitungen nur noch 0,001 M-% = 10 mg/kg

PFAS-Ersatzstoffe für PFOS

Strategie: **Verkürzung der perfluorierten Kette**

- Echte Molekülverkürzung C8 → C6: Perfluorhexansulfonsäure (PFHxS):
- Kandidatenliste SVHC (07/2017): vPvB (Art. 57e)
 - Vorschlag POP, Stockholm-Konvention (10/2017)
- Fluortelomere (*Precursor*): Derivate von n:2-Fluortelomersulfonsäuren
v.a. 6:2-FTSA (= H₄PFOS)



Situation nach dem Verbot von PFOS

- Genaue Zusammensetzungen von AFFF nicht bekannt (SDB: „Fluorsurfactant“ 1 – 10 %)
- Inhaltsstoffe ausgewählter AFFF amerikanischer Hersteller *):

AFFF-Hersteller	Untersuchungs-jahr	Inhaltsstoffe						
		PFCA	PFSA	Perfluoralkyl-sulfonamide	n:2 FTS (Fluortelomer-sulfonsäuren)	n:2 Fluor-telomer-sulfonamide	n:2 Fluor-telomer-thioether	n:2 Fluor-telomer-beitain
3M	1998 - 2001	X	X	X				
National Foam	2003 - 2008					X		
Ansul	1984 - 2010				X		X	
Angus	1994 - dato						X	
Chemguard	2006 - 2010						X	
Buckeye	2004							X
Fire Service Plus	2011					X		X

- Erkenntnisse aus durch Löschmittel verunreinigtem Grundwasser **):
 - PFHxS durchgehend nachweisbar
 - Auch weitere kürzerkettige PFAS (v.a. PFHxA, PFBS)
 - Längerkettige PFAS (> C8) meist nicht nachweisbar

*) Place, B., Field, J.A. (2012): Identification of novel fluorochemicals in aqueous film-forming foams (AFFF) used by the US Military. Environ. Sci. Technol. 46, 7120-7127

***) LANUV (NRW): PFC in Boden und Grundwasser; Ergebnisbericht, Workshop 09/2017



Fluortelomerbetaine (Sulfonamidbetaine)

z.B. **Capstone**:

Zwitterion („inneres Salz“) → Verstärkung der Oberflächenaktivität, dadurch Verringerung von Einsatzmengen möglich

	Capstone A	Capstone B
Strukturformel	$\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{O}^-$	$\text{F}_3\text{C}-(\text{CF}_2)_5-(\text{CH}_2)_2-\text{S}(=\text{O})_2-\text{N}(\text{H})-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$
CAS-Nr.	80475-32-7	34455-29-3
Wasserlösl. (g/L)	270	ca. 50
log P _{ow}	ca. 1,35	< 1
BCF	?	ca. 5 (?)
log K _{oc}	3,84	1,7
Abbauverhalten	13 %/28 d (OECD 301 B)	0 %/28 d (OECD 301 F)



Capstone: Aquatische Risikobewertung

- Geringe Tendenz zur Bioakkumulation (BCF < 10)
→ Schutzgüter „Secondary Poisoning“ und „Fischverzehr Mensch“ nicht relevant betroffen

- Schutz der aquatischen Lebensgemeinschaft:

Aquatische Toxizität	Capstone A		Capstone B	
LC ₅₀ (96 h) Fisch (mg/L)	81,2		> 35	
EC ₅₀ (48 h) Daphnie (mg/L)	516		144	
E _r C ₅₀ (72 h) Alge (mg/L)	8,5		3,26	
Sicherheitsfaktor	1000	100	1000	100
PNEC chron. (µg/L) ≙ JD-UQN	8,5	---	3,3	---
PNEC akut (µg/L ≙ ZHK-UQN)	---	85		33

→ Vorschlag für die PNEC: Summenbildung mit den Werten für Capstone B (**Nachsorge!**)

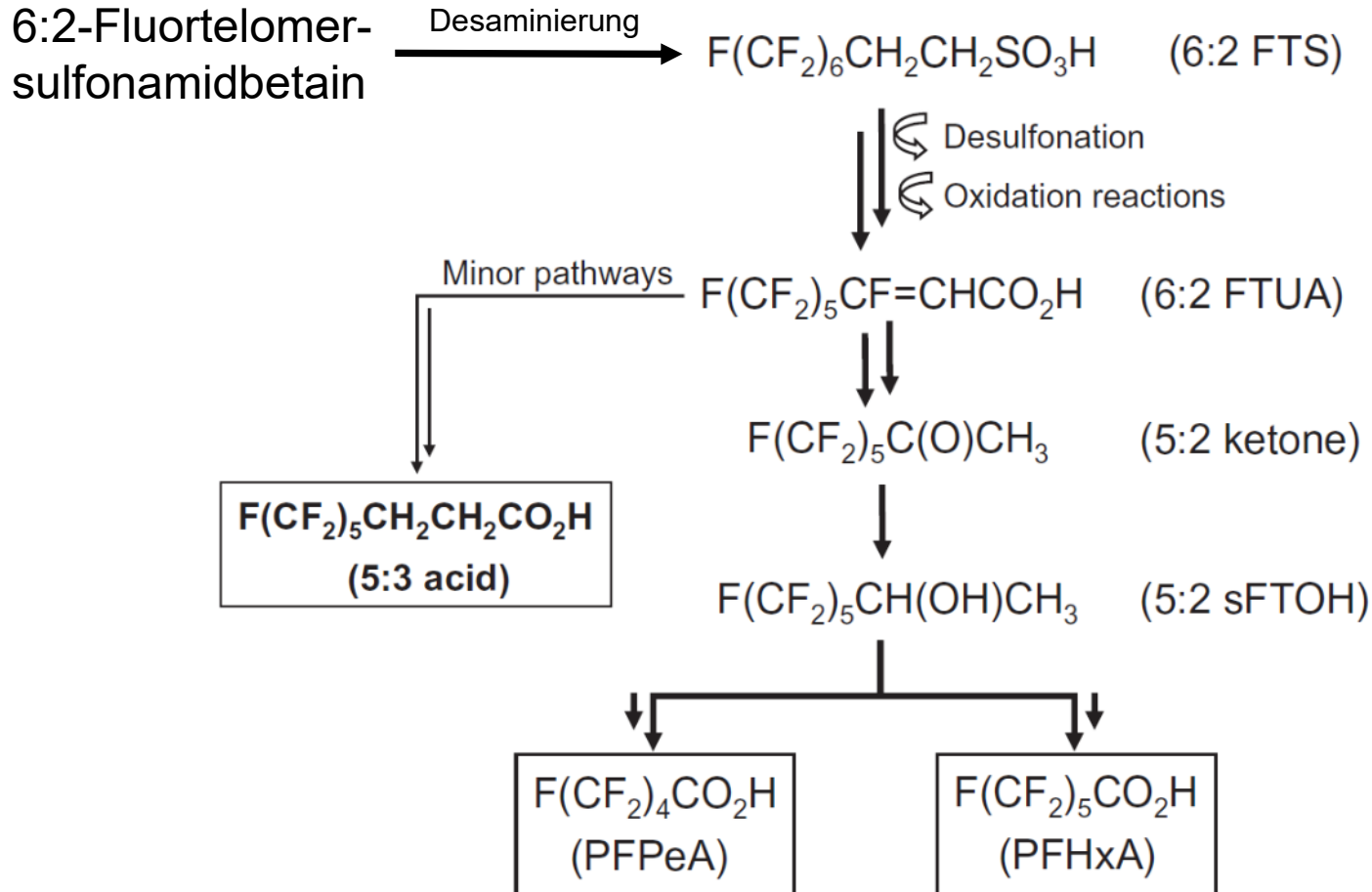
- Mikrobielle Umwandlung:

Fluortelomer-Sulfonamidbetain → Fluortelomersulfonsäure → **Perfluorcarbonsäure**





Telomersulfonsäuren: Umwandlung zu Perfluorcarbonsäuren



Quelle:

Wang, N. et al.: 6:2 Fluorotelomer sulfonate aerobic biotransformation in activated sludge of waste water treatment plants; Chemosphere, 82(6) (2011)



PFHxA - Risikobewertung

nach: „Proposal for a Restriction“ nach Annex XV REACH (2019)

- **Identifizierte Risiken** von PFHxA und seinen Salzen, u.a.:
 - Entstehung aus vielfältigen „Precursor“, dadurch erschwerte Expositionsprognosen
 - Sehr persistent und mobil, wirksame Verbreitung im Wasserkreislauf, Entfernung schwierig
 - Gefährdung der Gesundheit des Menschen, z.B. Reduktion der Schilddrüsenhormone
 - Bioakkumulation in aquatischen Ökosystemen zwar vergleichsweise gering, aber ähnliche hohe Tendenz zur Bindung an Proteine wie bei PFOA
- **kein PBT/vPvB**, dafür aber sehr wahrscheinlich **vPvM** (mit $\log K_{oc(min.)} = 1,3$)
 - Ziel: Entscheidung über Identifikation als SVHC nach Artikel 57 f (REACH):

"substance for which there is scientific evidence of probable serious effects to human health or the environment which give rise to an equivalent level of concern to those of other substances listed in Article 57 points (a) to (e) REACH"
- Konkreter Beschränkungsvorschlag als Bestandteil in Mischungen, Erzeugnissen:
 - max. 25 ppb PFHxA
 - max. 1000 ppb PFHxA-Precursor

Auswirkungen des Beschränkungsanschlages auf Löschsäume

- max. 1000 ppb *Precursors* → max. 1 mg/kg Capstone A/B im Konz. = 0,0001 %(!)
- Für Feuerlöschsäume, die spätestens 18 Monate nach Inkrafttreten der Beschränkung in den Markt gebracht werden, sollen die Grenzwerte für PFHxA bzw. PFHxA-*Precursors* für fünf Jahre ab Inkrafttreten ausgesetzt sein.
- Die 5-Jahres-Frist gilt nicht für Löschsäume zu Übungszwecken
- Die 5-Jahres-Frist gilt und auch nicht für Testzwecke, wenn eine Freisetzung des eingesetzten Löschschaums in die Umwelt nicht vollständig verhindert wird.
- Die Beschränkung gilt nicht für Löschsäume im militärischen Bereich, „*as long as no successful transition to military operable fluorine free foams can be achieved*“
- Die Beschränkung gilt für Löschsäume für Brandklasse B in „Lagerbehältern mit einer Oberflächenausdehnung über 500 m²“ erst 12 Jahre nach Inkrafttreten.
- 6 Jahre nach Inkrafttreten berichtet die EU-Kommission jedes Jahr über
 - die Bemühungen zur Substitution von PFHxA bzw. PFHxA-*Precursors* in Löschsäumen
 - den Verbrauch von Löschsäumen mit PFHxA bzw. PFHxA-*Precursors* im abgelaufenen Jahr, aufgeteilt nach Training und Einsatz sowie nach Rückhalt und Emission in die Umwelt.



REACH, Annex XV „Restriction“ („Intention“ 10/2020)

„Restricting the use of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in fire-fighting foams“ (Report angekündigt: 01/2022):

- Feuerlöschschäume mit PFAS sind die Ursache für viele Fälle von Boden- und Trinkwasserkontaminationen in Europa.
- Fluorfreie Feuerlöschschäume sind allgemein verfügbar, technisch anwendbar und werden in den meisten Anwendungsbereichen auch bereits erfolgreich eingesetzt (Studie im Auftrag von Kommission und ECHA).
- Um zu verhindern, dass sich trotz der zunehmenden Verfügbarkeit von fluorfreien Alternativen in Löschschäumen nach dem vollständigen Verbot von PFOA (POP-VO: ab 2025) erneut fluorbasierte Ersatzstoffe durchsetzen, wird die ECHA von der Kommission ersucht, ein Annex XV Dossier gemäß Artikel 69(1) REACH zu erarbeiten im Hinblick auf eine mögliche Beschränkung von PFAS in Feuerlöschschäumen.



Umwelt-/Gewässerverträglichkeit von Schaumlöschmitteln

Bewertungsgrundlage	Kriterium	Punkte	
		Ja	Nein
Fluortenside	PFC im Konzentrat enthalten?	35	0
Biologische Abbaubarkeit	kein leichter biologischer Abbau nach OECD-Norm 301 einer oder mehrerer Komponenten?	1	0
Einzelstoffe nach CLP-Verordnung (ab 0,2 % im Gemisch)	akut wassergefährdend 1 (H400)?	1	0
	chronisch wassergefährdend 1 (H410)?	5	0
Gemisch nach CLP-Verordnung	akut wassergefährdend 1 (H400)?	5	0
	chronisch wassergefährdend 1 (H410)?	35	0
	chronisch wassergefährdend 2 (H411)?	5	0
	chronisch wassergefährdend 3 (H412)?	1	0
CMR-Stoffe	CMR-Stoffe Kategorie 1 enthalten?	35	0
	CMR-Stoffe Kategorie 2 enthalten?	5	0
Wassergefährdungsklasse	WGK 3 >3 % der Inhaltsstoffe?	5	0
	WGK 2 >5 % der Inhaltsstoffe und nicht leicht abbaubar oder bioakkumulierend?	5	0
Bodenschutz	NOEC <100 mg/kg Boden? (DIN EN ISO 11268-1 und 11269-1 11269-2)	1	0
Summe			

PFC < Nachweisgrenze nach Stand der Analysetechnik



weitgehend

uneingeschränkt umwelt-/gewässerverträglich	0-1	Punkte
bedingt umwelt-/gewässerverträglich	2 / 1-4	Punkte
deutlich umwelt-/gewässerschädlich	5-34	Punkte
langfristig stark umwelt-/gewässerschädlich	≥35	Punkte