



Landesamt für Natur,
Umwelt und Verbraucherschutz
Nordrhein-Westfalen



Umgang mit fluorhaltigen Löschsäumen in NRW

– Analytik, Probleme und Möglichkeiten

UBA-Fachgespräch

Poly- und perfluorierte Chemikalien in Feuerlöschmitteln

17. September 2010

Dr. Karin Dreher und Dr. Joachim Hähnle



lanuvNRW.

Aus welchen Branchen gelangen perfluorierte Tenside ins Abwasser?

- **Metallveredlung** PFOS / PFBS
(Hartverchromung, Kunststoffgalvanik, Nadelhersteller, Armaturenhersteller)
- **Textilveredlungsindustrie** (Verunreinigung in Fluorcarbonharzen) PFOA
- **Wäschereien** (Waschen von Berufskleidung) PFOA
- **Papierindustrie** und weiterverarbeitende Industrie PFOA
(Verunreinigung in Fluorcarbonharzen)
- **Krankenhäuser** (Röntgenabteilung) PFOA / PFOS
- **Entsorgungsbranche** (CPB-Anlagen, Röntgenfilmrecycler)
- Medizintechnik (z.B. Implantate)
- Kabelhersteller (Kabelummantelungen)
- Produzierende Industrie (Hersteller von PFOS, PFBS)
- Hydrauliköle

Aus welchen Branchen gelangen perfluorierte Tenside ins Abwasser? (2)

- Feuerlöschschäume (AFFF = Aqueous Film Forming Foam für Brandklasse B)

Diese Liste ist bei weitem nicht vollständig !



Ausnahme des PFOS-Verbotes nach **EU-Richtlinie 2006/122/EG vom 12. Dezember 06** und entsprechend angepasster **ChemVerbotsV** für:

- a) Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithografische Prozesse.
- b) Fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten
- c) Antischleiermittel für nicht-dekoratives Hartverchromen und Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme
- d) Hydraulikflüssigkeiten für Luft- und Raumfahrt

Ausnahme des PFOS-Verbotes nach EU-Richtlinie 2006/122/EG (2)

PFOS-haltige **Feuerlöschschäume** dürfen nach EU-Richtlinie 2006/122/EG und entsprechend umgesetzter nationaler Gesetzgebung (GefStoffV, 23.12.2004) ab dem **27.06.2008** nicht mehr eingesetzt werden.

Abweichend vom Verbot dürfen PFOS-haltige Feuerlöschschäume, die vor dem 27.12.2006 in Verkehr gebracht wurden, bis zum **27.06.2011** weiter verwendet werden.

Die Gehalte an **PFOA** oder **sonstigen PFT** oder **Fluortelomeren** oder anderen **polyfluorierten** Verbindungen unterliegen keiner Beschränkung !

Beispiele:

6:2 FTOH = 6:2 Fluortelomeralkohol

„H₄PFOS“ = 6:2 FTS = 6:2 Fluortelomersulfonat

Polyfluorsulfonamid

Ca. 800 t Löschschaummittel mit einem PFOS-Gehalt von ca. 6,3 t in Deutschland
(Stand 30.08.08).

PFOS-Freiheit

Seit **2002** vertriebene Löschschaummittel sind **PFOS-frei**
(größtenteils alle nach 2000 verkaufte)

Aber:

- PFOS-Freiheit heißt: bis zu **< 0,005 % PFOS** können enthalten sein.
- Polyfluorierte Verbindungen können zu perfluorierten abgebaut werden.

Reduzierung der Einträge in die Umwelt in NRW

Orientierungswerte im Abwasser: $\Sigma \text{ gPFOA} + \text{ gPFOS} < 0,3 \mu\text{g/l}$

$\Sigma 10 \text{ PFT} < 1,0 \mu\text{g/l}$

Orientierungswert im Klärschlamm: $\Sigma \text{ gPFOA} + \text{ gPFOS} < 100 \mu\text{g/kg}$
(für landwirt. Verwertung)



PFT-Untersuchungen in NRW

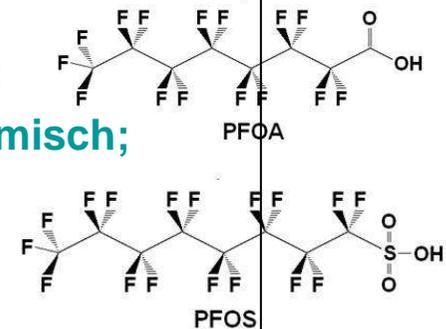
Seit Oktober 2007 werden in NRW außer PFOA und PFOS (Leitsubstanzen) routinemäßig noch weitere PFT analysiert.

Stoffkürzel und -bezeichnungen der behördlichen PFT-Untersuchungen in NRW:

PFBA	Perfluorbutansäure;
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure Isomerengemisch;
PFPA	Perfluorpentansäure;
PFHxA	Perfluorhexansäure;
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure Isomerengemisch
PFHpA	Perfluorheptansäure;
gPFOA	Perfluoroctansäure Isomerengemisch;
gPFOS	Perfluoroctansulfonsäure Isomerengemisch;
PFNA	Perfluornonansäure;
PFDA	Perfluordecansäure;
PFUA	Perfluorundecansäure;
PFDaA	Perfluordodecansäure;

Kettenlänge bzw. Anzahl C-Atome

C8



Fett: Routineparameter bei Wasser- und Feststoffuntersuchungen, seit 10/2007

Messungen bei Bränden

Probenherkunft / -art	Probenahme	Gehalt [mg / kg]									
		PFBA	PFPA	g-PFBS	PFHxA	PFHpA	g-PFHxS	g-PFOA	PFNA	g-PFOS	PFDA
Löschschaum (eingesetzt beim Brand in der Halle)	23.12.08	30	26	75	150	40	550	150	< 25	4100	< 25
Schaummittel (Brand eines Baumarktes)	28.09.09	0,61	0,24	<0,1	1,9	0,25	<0,1	0,58	<0,1	1,1	0,22
Probe des unver- dünnten Schaum- mittels am Einsatzort	26.04.10	0,63	0,17	< 0,1	1,4	0,13	0,24	0,39	< 0,1	2,4	< 0,1

Offene Frage: Inwieweit waren die Behälter verunreinigt durch „altes“ Löschmittel?

Messungen im Bereich eines Feuerlöschmittelherstellers

Grundwasser (flacher Sandaquifer)

PFOS , PFOA, PFPA, PFHxA, PFHxS, PFBS

oberer ng/l-Bereich – unterer µg/l-Bereich

Abwasser Brandversuchsplatz

Σ PFOS + PFOA: ca. 70 µg/l PFT Σ 10 PFT: ca. 94 µg/l

Abwasser:

Σ PFOS + PFOA: ca. 2,7 µg/l

Boden:

Σ 10 PFT: ca. 2000 µg/kg TS

Teich:

Σ 10 PFT: ca. 37 µg/l

Kommunales Abwassersystem:

Untersuchungen stehen noch aus

Deutliche Mehrkosten durch erforderliche Verbrennung des kommunalen Klärschlammes



europaticker: **Spätfolgen eines Löschschaumeinsatz beim Großbrand einer Lagerhalle im Jahr 2001**

Düsseldorf: PFT- Grundwasserverunreinigung in Gerresheim

- Im Jahr 2009 wurde eine Grundwasserverunreinigung durch perfluorierte Tenside (PFT) in Düsseldorf- Gerresheim festgestellt
- Ursächlicher Zusammenhang mit dem Löschschaumeinsatz beim Großbrand einer Lagerhalle im Jahr 2001
- Die Schadstoffe haben sich bereits im Grundwasser ausgebreitet.
- Durch die Nutzung von Gartenbrunnen in dem betroffenen Gebiet können die Schadstoffe mit dem Gießwasser in bisher nicht verunreinigte Bodenbereiche sowie in Nutz- und Zierpflanzen verlagert werden.
- Exemplarisch wurde der Oberboden in einem Garten mit hohen Grundwasserbelastungen untersucht. Es wurden bis zu **18 µg/kg PFOS in den Bodenhorizonten** von 0 bis 60 cm ermittelt. Die Höhe der Belastung stimmt rechnerisch mit einer angenommenen Grundwasserentnahme von ca. 21 m³ im Jahr über 5 Jahre überein. Im Vergleich hierzu wurden bislang an der **Eintragsstelle bis zu 6.410 µg/kg PFT im Boden** ermittelt ...usw.

=> Gießverbot mit Grundwasser

*Quelle/Autor: Europaticker
erschieden am: 2010-07-14*

Reduzierung der Einträge in die Gewässer in NRW

Gespräche mit Indirekteinleitern und Direkteinleitern, Finanzielle Förderung,
Begrenzungen in Einleitgenehmigungen

=> Ziel: Ablauf von kommunalen Kläranlagen Orientierungswert von 0,3 µg/l PFT eingehalten.

Aufklärung / PFT-Fachgespräche / Presse / Erfahrungsaustausch

- Beschränkung des Einsatzes auf das unbedingt erforderliche Maß (z.B. in Galvanik, Feuerwehr).
- Rückhaltung von Löschschäumen

Verbot des Einsatz von PFT-haltigen Löschmitteln zu Übungszwecken der Feuerwehr in NRW durch gemeinsamen Erlass von Umwelt- und Innenministerium vom **31.07.2007**.

PFOS-haltigen Löschschaummittel fachgerecht entsorgen

Entsorgungskosten in Größenordnung von **1000 - 2000 € /m³**.

Vergleich zwischen Löschwasserbehandlung und Entsorgung:

Entsorgung der vorhandenen PFOS-haltigen AFFF-Löschmittelbestände ist i.a. der ökonomisch und ökologisch bessere Weg => **Empfehlung zur Entsorgung der PFOS-haltigen Bestände.**

Trotzdem in NRW: z.T. Erhebliche Funde bei Bränden

Empfohlene Maßnahmen in NRW nach Einsatz von PFOS-haltigem Löschschaum

Aus LANUV-Bericht an das Umweltministerium (MUNLV) von 10/2009

- Verwendung möglichst geringer Mengen.
- **Auffangen des Löschwassers** auf der kommunalen Kläranlage oder besser am Ort des Anfalls.
- Beprobung des Löschwassers und **Analyse** auf PFT.
- **Entscheidung** über die Einleitung des aufgefangenen Löschwassers durch die zuständige Wasserbehörde

Entscheidungskriterien:

Einleitung in die Kläranlage, wenn am Ablauf der Kläranlage die PFT-Konzentration von **0,3 µg/l nicht überschritten** wird oder wenn durch die Einleitung des Löschwassers in die Kläranlage **keine Konzentrationserhöhung am Ablauf der Kläranlage** erfolgt.
Ansonsten externe fachgerechte Entsorgung.

LANUV-Bericht mit **Erlass** (mit Innenministerium abgestimmt) vom **MUNLV** an BR'en verteilt

Welche Eliminationsmöglichkeiten gibt es für PFT?

Je geringer die Konzentrationen, desto schwieriger ist die Reduktion um einen bestimmten Prozentsatz

Wie bekomme ich sie aus der Umwelt und aus der Presse?

Adsorptionsverfahren

- Aktivkohle

1 kg bindet ca. 25 - 50 mg PFT
(grobe Annahme, ist z.B. von der Begleitmatrix abhängig)

- Anionentauscherharze

wird derzeit erprobt, wesentlich wirksamer als Aktivkohle

Hochtemperaturverbrennung

Alle Eliminationsverfahren sind teuer!



Informationen auf den Internetseiten des LANUV zu PFT

<http://www.lanuv.nrw.de/pft/start.htm>

http://www.lanuv.nrw.de/verbraucher/pft_in_lebensmittel/pft.htm

Veröffentlichung der PFT-Meßwerte in den kommunalen Kläranlagen:

http://www.pft.lua.nrw.de/owl/GIS/exhibit/pft_aw_direkt.php?exhibit-use-local-resources&BR=5

(Rhede)

