Umweltprobleme durch flüssige Schaummittel mit poly- oder perfluorierten Chemikalien

Bereits seit einiger Zeit sind wasserfilmbildende Schaumlöschmittel (AFFF, Aqueous Film Forming Foam) aufgrund einer möglichen Umweltunverträglichkeit in den Blickpunkt gerückt. Hintergrund sind die in diesen Produkten enthaltenen Fluorverbindungen (Fluortenside oder Fluorpolymere), die einerseits für die gute Löschwirkung sorgen, sich auf der anderen Seite jedoch durch eine hohe chemische Stabilität auszeichnen, die zu einer Persistenz und Bioakkumulation führt.

In Studien wurde nachgewiesen, dass einige dieser Chemikalien mit dem Trinkwasser oder der Nahrung in den menschlichen Organismus aufgenommen werden können und sich im Blut anreichern. Diese Erkenntnisse führten dazu, dass für die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) bereits ein EU-weites Verbot der Herstellung und der Verwendung als Inhaltsstoff flüssiger Feuerlöschmittel ausgesprochen wurde. Für Bestände PFOS-haltiger Feuerlöschmittel erlaubt die EU-Richtlinie 2006/122/EG ein Aufbrauchen bis Juni 2011.

Unbestritten ist allerdings auch, dass die fluorhaltigen Feuerlöschmittel eine um Größenordnungen bessere Löschwirkung für Brände der Brandklasse B haben, als die fluorfreien Vertreter. Die Limitierung des Einsatzes derartiger Löschmittel bedeutet somit eine erhebliche Erschwernis der Brandbekämpfung bis hin zum Unmöglichen bei entsprechenden Großbränden, was wiederum eine Belastung der Umwelt durch die giftigen Verbrennungsprodukte bedeutet.

In der Artikelserie wird das Thema aus Sicht der Umweltbundesamt, der Hersteller und der Nutzer und eines Forschungsinstitutes beleuchtet.

Dr. Alexander Grzegorzewski, Brandassessor,
Leitung Brandschutz Berlin, Bayer Schering Pharma AG

Christoph Schulte und Hermann H. Dieter

Poly- und perfluorierte Chemikalien in flüssigen Feuerlöschmitteln – ein Problem für Mensch und Umwelt

1. Einleitung

Poly- und perfluorierte Chemikalien (**PFC**) geraten immer stärker in die öffentliche Diskussion. Aufsehen erregten in Deutschland in jüngster Zeit Studien der Ruhr-Universität Bochum, die zeigten, dass einige dieser Chemikalien mit dem Trinkwasser oder der Nahrung in den menschlichen Organismus aufgenommen werden können und sich im Blut anreichern [1].

Poly- und perfluorierte Chemikalien - häufig auch unter dem (unzureichenden) Begriff perfluorierte Tenside (**PFT**) zusammengefasst - finden in vielen Bereichen Anwendung. Eine davon sind bestimmte Feuerlöschmittel, die als Film bildende Löschschäume in Löschfahrzeugen, in stationären Anlagen und in Handlöschgeräten eingesetzt werden. Je nach Mittel können die Konzentrate bis zu 6 Prozent einer PFC-Lösung enthalten. Sie werden z.B. unter den Bezeichnungen AFFF (Aqueous Film Forming Foam) und FFFP (Film Forming Foam Proteinic) vertrieben. Eine zusätzliche Kennzeichung – AR - weist auf eine hohe Alkoholbeständigkeit (Alcohol Resistance) des Löschmittelkonzentrats hin. Mit ihnen lassen sich Chemikalien- oder Treibstoffbrände, zum Beispiel in Anlagen der chemischen Industrie oder auf Flugplätzen bekämpfen. Im Brandfall können die PFC mit den Feuerlöschschäumen in die Umwelt, besonders in Gewässer eingetragen werden.

Auch einer der bekanntesten Vertreter der PFC, die Perfluoroktansulfonsäure (PFOS) wurde bis zum EU-weiten Verbot der Herstellung und der Verwendung im Juni 2008 als Inhaltsstoff flüssiger Feuerlöschmittel eingesetzt. Für Bestände PFOS-haltiger Feuerlöschmittel erlaubt die EU-Richtlinie 2006/122/EG [2] ein Aufbrauchen bis Juni 2011. Die EU-Richtlinie ist mit der „Elften

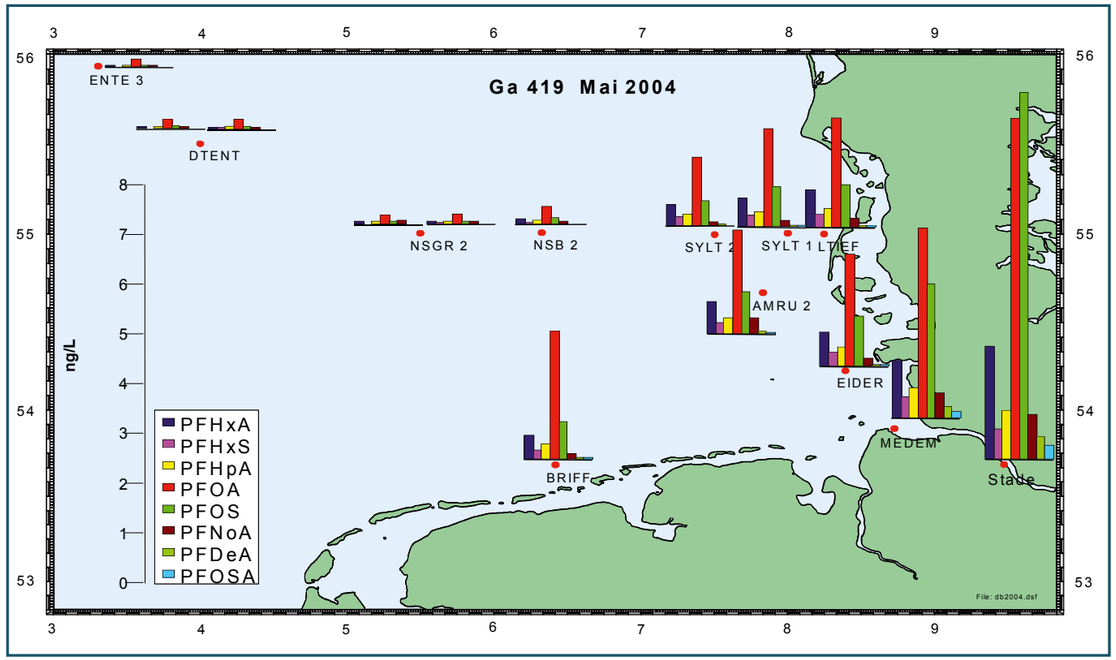

Abbildung 1: Konzentrationen Perfluorierter Chemikalien in Elbe und Deutscher Bucht.

Verordnung zur Änderung chemikalienrechtlicher Verordnungen“ in nationales Recht umgesetzt. Mittlerweile schlagen die Mitgliedsstaaten der UN-Umweltorganisation (UN-ECE) PFOS zur Aufnahme in die Liste der Persistent Organic Pollutants“ (POPs) der Genfer Luftreinhaltekonvention und der Stockholm-Konvention vor. Die Aufnahme käme einem weltweiten Verwendungsverbot für PFOS gleich.

PFOS wurde vornehmlich in den Konzentraten eingesetzt, die das Unternehmen 3 M an die Löschmittelhersteller verkaufte. 3 M erzeugte PFOS elektrochemisch nach dem sogenannten ECF-Verfahren und gab diese Produktsparte wegen der Risiken für die Beschäftigten und die Umwelt 2002 auf. Seither produziert das italienische Unternehmen Miteni nach eigenen Angaben den weltweit größten Anteil poly- und perfluorierter Chemikalien nach dieser Methode.

Neuere Inhaltsstoffe PFC-haltiger Löschschäume werden nach dem sogenannten Telomerverfahren hergestellt. Zur Abgrenzung von den nach dem ECF-Verfahren hergestellten Chemikalien werden diese Inhaltsstoffe auch als Fluortelomere bezeichnet. Dieser Begriff spezifiziert jedoch lediglich das Herstellungsverfahren der PFC und erlaubt keine Aussage bezüglich der Risiken für Mensch und Umwelt.

2005 vereinbarten die amerikanische Umweltbehörde EPA und acht wichtige fluorchemische Unternehmen ein „Product Stewardship Programme“[1] mit dem Ziel, die Emissionen der Perfluoroktansäure (PFOA), möglicher Vorläufersubstanzen und längerkettiger Perfluorcarbonsäuren bis 2010 auf fünf Prozent des Standes von 2000 zu reduzieren. Seitdem stiegen wichtige Hersteller PFC-haltiger Löschschäume auf kürzerkettige PFC um. Chemisch bestehen diese Verbindungen meist aus Kohlenstoffketten mit 6 fluorierten Kohlenstoffatomen und einem nicht fluorierten Teil. Hierzu gehören z.B. Perfluoralkyl-Carboxybetaine, die als Grundstoff vieler PFC-haltiger Löschmittel dienen. Doch auch diese Chemikalien sind aus Umweltsicht kritisch zu bewerten.

2. Warum werden PFC so kritisch bewertet?

Die Bindung zwischen Kohlenstoff und Fluor lässt sich nur unter hohem Energieaufwand trennen, z.B. bei der Hochtemperaturverbrennung. Deshalb sind viele PFC in der Umwelt stabil. Abbauprozesse mit Wasser, Luft, Licht oder Bakterien zerstören die Bindung nicht. Und dies ist genau ein Teil des Problems. Denn in Kläranlagen und im Gewässer findet kein Abbau statt. Die Chemikalien werden über die Flüsse in die Meere eingetragen und mit den Meeresströmungen weltweit verteilt. Letztlich finden Wissenschaftler sie in den Weltmeeren bis zur Tiefsee und in der Ark-

[1] Produktbetreuungsprogramm

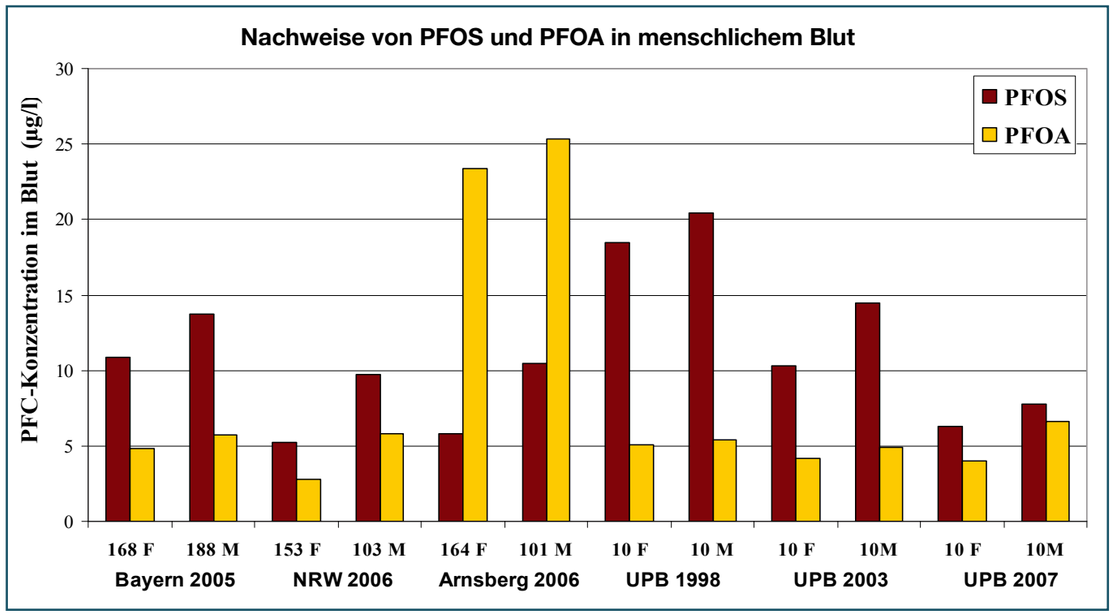

Abbildung 1: Konzentrationen von PFOS und PFOA im Blut erwachsener, nicht beruflich exponierter Frauen (F) und Männer (M) in Deutschland [Geometrische Mittelwerte; Mediane bei Bayern 2005 [8,9]; UPB = Umweltprobenbank des Bundes.

tis wieder. Und in Organismen: In Fischen, in den Lebern grönländischer Eisbären, in Robben, Nerzen, Füchsen und Eisvögeln aus der kanadischen Arktis.

Eine Studie des Umweltbundesamtes [3] zeigt z.B., wie Perfluorsulfon- und Perfluorcarbonsäuren über die Elbe in die Nordsee eingetragen und in der deutschen Bucht durch das Meerwasser verdünnt werden (Abbildung 1). Wahrscheinlich trägt das Abwasser kommunaler Kläranlagen die Chemikalien in die Elbe ein.

PFC können auch im Boden versickern oder aus belasteten Gewässern durch Uferfiltration – also das Versickern im Randbereich von Gewässern – in das Grundwasser gelangen. Im Grundwasser unter Luftwaffenstützpunkten in den US-Bundesstaaten Nevada und Michigan maßen Forscher nach Einsatz von Feuerlöschmitteln die bisher weltweit höchsten Konzentrationen [4,5]. Hohe PFC-Gehalte im Grundwasser fanden sich auch in der Umgebung der Produktionsstätte in Decatur, Alabama [6].

Besonders bedenklich ist, dass Wissenschaftler per- und polyfluorierte Chemikalien weltweit auch im menschlichen Blut nachweisen. In Blutproben aus Europa, den Vereinigten Staaten und Asien finden sich PFOS-Konzentrationen von 1 bis 1.600 Mikrogramm/Liter (µg/L) und PFOA-Konzentrationen von bis zu 60 µg/L [7].

In einer Studie der Umweltprobenbank des Bundes (UPB) mit Blutplasmaproben der Jahrgänge 1982 bis 2007 betrugen die Konzentrationen 3,5 bis 103 µg/L PFOS und 1,5 bis 13 µg/L PFOA. Die Studie zeigte auch, dass die PFOS-Konzentrationen seit Anfang der 2000er Jahre stark rückläufig sind, während sich die Belastung von Blut mit PFOA seither nicht verminderte und die Konzentrationen von Perfluorhexansulfonsäure sogar anstiegen.

Wissenschaftler der Ruhr-Universität Bochum verglichen in den Jahren 2006 und 2007 den PFC-Gehalt von Blutproben der Bevölkerung der Stadt Arnsberg mit Proben aus den Nachbarstädten Brilon und Siegen: Das Blut der Einwohner Arnsbergs war fünf- bis achtfach höher mit PFOA belastet, als das von Einwohnern der Nachbargemeinden Brilon und Siegen. Die einfache Erklärung: Nur die Stadt Arnsberg bezog Trinkwasser aus der damals noch stärker als heute mit PFC verunreinigten Möhnetalsperre. Diese Studie bewies, dass PFC „trinkwassergängige“ Umweltkontaminanten sind und das Trinkwasser deshalb auch anderswo zu einer Quelle für Aufnahme von PFC aus der Umwelt werden könnte. Deshalb ist insbesondere der Schutz der Gewässer vor PFC-Einträgen so wichtig.

Das Trinkwasser im Hochsauerlandkreis muss noch jahrelang durch Aktivkohlefilter von PFC gereinigt werden, um den Ziel- und allgemeinen Vorsorgewert (0,10 µg/l) des Umweltbundesamtes nach Anhörung der Trinkwasserkommission (TWK) des Bundesministeriums für Gesundheit einzuhalten. Um wirksam zu bleiben, müssen die teuren Filter häufig ausgetauscht und entsorgt werden.

Auch in Fischen aus der Möhne und aus einer Teichanlage bei Brilon/Scharfenberg ermittelte das Landesamt für Natur-, Umwelt- und Verbraucherschutz hohe PFC-Konzentrationen. Der PFC-Gehalt des Blutes von Anglern aus der Region korrelierte mit dem langjährigen Verzehr PFC-kontaminierter Fische: Je mehr Fisch verzehrt wurde, desto höher war die jeweilige Blutbelastung mit PFOS [10]. Den Anglern riet das Umweltministerium NRW deshalb, Fische aus dieser Region vorerst nicht zu konsumieren.

3. Toxisches Potenzial der PFC und ihre Anreicherung im Menschen

In Tierversuchen erwiesen sich die bekanntesten und am besten untersuchten PFC-Vertreter PFOS und PFOA nach kurzzeitiger Belastung über die Nahrung, die Luft und die Haut als nur mäßig toxisch. In Langzeitstudien mit Ratten und Mäusen förderten beide Verbindungen zwar die Entstehung von Leber-, Bauchspeicheldrüsen- und Leydigzell-Tumoren, doch die Übertragbarkeit dieser Befunde auf den Menschen ist fragwürdig. Die fortpflanzungsgefährdenden Wirkungen von PFOS und PFOA im Tierversuch sind dagegen unbestritten, die wirksamen Dosierungen aber sehr hoch. Die im menschlichen Blut gemessenen Werte liegen um mehrere Größenordnungen unter den im Tierversuch wirksamen Konzentrationen.

Besonders kritisch zu bewerten ist Weitergabe der PFC von der Mutter zum Kind während der Schwangerschaft und die langsame Ausscheidung mittellanger bis langkettiger PFC aus dem menschlichen Körper. Bis zur Ausscheidung von 50 Prozent des im Körper befindlichen PFOA vergehen z. B. etwa vier Jahre („Ausscheidungs-Halbwertszeit“). Das bedeutet, dass - einmal aufgenommen - der Stoff den Körper nur extrem langsam wieder verlässt und stetig aufgenommene Mengen sich anreichern.

4. Weitere Maßnahmen

Die fluorchemischen Unternehmen stellen jetzt ihre Verfahren allmählich auf kurzkettige PFC um. Zwar reichern sich diese Stoffe im Körper in wesentlich geringerem Ausmaß an, doch abbaubar sind sie auch nicht. Kurzkettige PFC adsorbieren weniger an Partikel und sind deshalb im Boden mobiler als langkettige. Sie werden bereits vermehrt im Oberflächen- und Grundwasser gemessen. Welche Gefahr von kurzkettigen PFC für die Umwelt und die Gesundheit ausgeht, kann derzeit noch nicht abgeschätzt werden. Es fehlen die Vergleichsdaten.

Mit den bislang ergriffenen Maßnahmen allein lassen sich die Probleme nicht lösen. Das UBA hat deshalb eine Reihe weitergehender Maßnahmen initiiert:

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit empfehlen das UBA und die Trinkwasserkommission (TWK) des Bundesgesundheitsministeriums beim UBA die Einhaltung eines lebenslang gesundheitlich duldbaren Trinkwasserleitwertes von LW_{TW} = 0,3 µg/L PFC. Als Vorsorgewert halten sie für Summen stark kumulierender PFC einen Jahresmittelwert von maximal 0,10 µg/L für angemessen [11].

Zum Schutz der Umwelt schlägt das UBA rechtlich verbindliche Qualitätsstandards und Minderungsziele für Gewässer, Abwasser, Böden und Klärschlamm vor. Für mehrere PFC prüft das UBA gemeinsam mit der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, ob Qualitätsnormen für Oberflächengewässer nach Wasserrahmenrichtlinie erforderlich sind. Bei der Überarbeitung der Abwasserverordnung schlägt das UBA Maßnahmen zur Minimierung der Einleitung von PFC vor. Mittelfristig sollten Wasserkreisläufe, die PFC enthalten, geschlossen oder abwasserrelevante PFC durch alternative Verbindungen ersetzt werden.

Den zuständigen Länderbehörden empfiehlt das UBA, Gewässer und Organismen routinemäßig auf PFC zu untersuchen. Ziel der Überwachung ist der Nachweis, dass alle Nutzungen - einschließlich der Trinkwassergewinnung - möglich bleiben und etwa vorhandene PFC sich in Pflanzen und Tieren nicht anreichern und sie nicht schädigen.

Was ist mit den Feuerlöschmitteln? Ihr Nutzen für die Brandbekämpfung ist unbestritten. Der Gesetzgeber muss deshalb die Verhältnismäßigkeit legislativer Maßnahmen gegen PFC in der Umwelt sorgfältig gegen den Nutzen für den Brandschutz abwägen. Wichtig ist zunächst, dass PFC-haltige Löschmittel nur gegen solche Brände zum Einsatz kommen, wo sie alternativlos sind. Die Feuerwehrverbände und der Bundesverband technischer Brandschutz sollten ihre Mitglieder über die Alternativen aufklären. Ein wichtiger Aspekt ist auch ihre sachgerechte Entsorgung, und die ist nur möglich, wenn die PFC während und direkt nach einem Einsatz auch schon sachgerecht aufgefangen oder gesammelt werden. Sie zu ersetzen wird mittel- bis langfristig nur gelingen, wenn die Forschung jetzt beginnt, verstärkt nach alternativen Stoffen und Verfahren zu suchen.

Autoren

Dr. Christoph Schulte, Umweltbundesamt, Wörlitzer Platz 1, 06844 Dessau; E-Mail: christoph.schulte@uba.de

Dr. Hermann H. Dieter, Umweltbundesamt, Corrensplatz 1, 14195 Berlin; E-Mail: hermann.dieter@uba.de

Literatur

[1] Hölzer J , Wilhelm M. (2007). Querschnittsstudie zur Untersuchung der inneren Belastung von Mutter-Kind-Paaren und Männern in Gebieten erhöhter Trinkwasserbelastung mit perfluorierten Verbindungen („PFT“).

[2] Anon. (2006). Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. Dezember 2006; Abl. L 372 vom 27.12.2006, S. 32
[3] Theobald N, Hühnerfuss M, Caliebe C (2006): Entwicklung und Validierung einer Methode zur Bestimmung von polyfluorierten organischen Substanzen im Meerwasser, Sedimenten und Biota. Untersuchungen zum Vorkommen dieser Schadstoffe in der Nord- und Ostsee. UBA-Forschungsbericht, FKZ 202 22 213.
[4] Moody CA and Field JA (1999). Determination of perfluorocarboxylates in groundwater impacted by fire-fighting activity. Environ Sci Technol 33, 2800-2806.
[5] Moody CA, Hebert GN, Strauss SH, Field JA. (2003). Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA. J Environ Monit 5: 341-45
[6] Santoro MA (2003) submission of monitoring data pursuant to the 3M LOI dated March 13, 2003 and APFO users LOI dated March 14, 2003. U.S. Environmental Protection Agency Administrative Record 226-1482. August.
[7] Fromme H, Tittlemier SA, Volkel W, Wilhelm M, Twardella D. (2008). Perfluorinated compounds - Exposure assessment for the general population in western countries. Int J Hyg Environ Health;
[8] Fromme, H., Midasch, O., Twardella, D., Angerer, J., Boehmer, S., Liebl, B. (2007). Occurrence of perfluorinated substances in an adult German population in southern Bavaria. Int Arch Occup Environ Health 80(4): 313-9.
[9] Hölzer, J., Midasch, O., Rauchfuss, K., Kraft, M., Reupert, R., Angerer, J., Kleeschulte, P., Marschall, N., Wilhelm, M. (2008). Biomonitoring of perfluorinated compounds in children and adults exposed to perfluorooctanoate-contaminated drinking water. Environ Health Perspect 116(5): 651-7.
[10] Hölzer, J., Wilhelm, M. (2008). Konzentrationen perfluorierter Verbindungen („PFT“) im Blutplasma von Anglern am Möhnesee – erste Ergebnisse. http://www.umwelt.nrw.de/umwelt/pdf/angler_pdf.pdf
[11] Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit beim Umweltbundesamt (2006): Vorläufige Bewertung von perfluorierten Verbindungen im Trinkwasser am Beispiel von Perfluoroctansäure (PFOA) und Perfluorsulfonsäure (PFOS). http://www.umweltbundesamt.de/uba-infopresse/hintergrund/pft-im-trinkwasser.pdf

Thomas Leonhardt

Fluortenside und -polymere in Schaumlöschmitteln – Chemie und Funktion

1. Einleitung

Die Entdeckung von Schaum als Löschmittel revolutionierte die Löschtechnik ganz erheblich und schuf die Möglichkeit, den durch die beginnende Industrialisierung erheblich gewachsenen Brandrisiken wirkungsvoll entgegen treten zu können. Mit der Entdeckung der Fluortenside für den Einsatz in Schaumlöschmitteln war man dann auch in der Lage, den enorm gewachsenen Gefahren des Erdöl und Kunststoffzeitalters wirksam zu begegnen.

Bis heute gibt es keine Löschmittel, die in der Effizienz des Löschens von Flüssigkeitsbränden an die Löschwirkung Fluortenside und/oder –polymere enthaltender Schaumlöschmittel heranreichen.

Gleichwohl geraten die Fluortenside und –polymere zunehmend unter Druck, weil ihre enorme chemische Stabilität einen Abbau in der Natur wesentlich erschwert. Zwischen der unvergleichlichen Leistungsfähigkeit einerseits und ihrer geringen Abbaubarkeit andererseits spannt sich ein hohes Konfliktpotential auf: die Unverzichtbarkeit in der Anwendung der Einen trifft auf eine Verwendungsbeschränkung der anderen Seite.

Um jedoch die Diskussion sinnvoll ergänzen zu können, ist notwendig, sich mit den Hintergründen dieser Stoffe zu beschäftigen. Nur dann wird klar, weshalb sie in bestimmten Fällen tatsächlich unverzichtbar sind – jedenfalls dann, wenn ein erheblich höheres Sicherheitsrisiko für die Gesellschaft nicht akzeptabel ist.

1.1 Aufbau von Schaumlöschmitteln

Schaumlöschmittel sind für sich genommen Mischungen verschiedener Chemikalien, die mit Wasser verdünnt Lösungen ergeben, aus denen ein stabiler Schaum zum Löschen von Bränden hergestellt werden kann. Man kann die enthaltenen Chemikalien lassen sich nach ihrer Funktion grob in folgende Gruppen unterteilen:

- ***Schaumbildner***: typischerweise Proteine oder Tenside, welche die Oberflächenspannung von Wasser herabsetzen und damit die Bildung von Schaum begünstigen und den Schaum mit stabilisieren
- ***Fluortenside und –polymere***: Fluortenside und –polymere sind Funktionsträger, die die Lösch- und Schaumeigenschaften des betreffenden Konzentrates ganz erheblich verändern. Die Löschleistung wird auf ein Maß angehoben, welches ohne diese Stoffe derzeit nicht erreichbar ist, der Schaum wird fließfähiger und stabiler gegen Brennstoffeinflüsse.
- ***Lösungsvermittler***: Lösungsvermittler dienen ausschließlich der Stabilisierung des Konzentrates, d.h. helfen eine Trennung in Phasen oder Abscheidung einzelner Inhaltsstoffe zu vermeiden.
- ***Frostschutzzusätze***: wie der Name andeutet dienen diese Stoffe ausschließlich dazu, Schaumkonzentrate frostbeständig zu machen.

1.2 Kohlenwasserstofftenside

Kohlenwasserstofftenside sind Stoffe, die einen so genannten *lipophilen* Teil (lipophil = Fett/Ölliebend) und einen *hydrophilen* Teil (hydrophil = Wasser liebend) in einem Molekül vereinen und kein Fluor enthalten. Der lipophile Molekülteil ist gleichzeitig *hydrophob*, d.h. er stößt Wasser ab.

Diese Stoffe können als geladene Teilchen vorliegen, so genannte ionische Tenside, die ihrerseits in anionische und kationische Tenside unterschieden werden, je nachdem, ob es sich um ein negativ geladenes oder ein positiv geladenes Teilchen handelt. Daneben gibt es auch noch nicht geladene, so genannte nichtionische Tenside (NIO's):

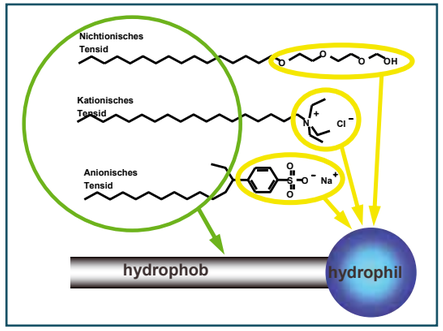

Abbildung 1: Tenside, Struktur und Funktion

Bringt man Tenside in Wasser, so orientieren sich die einzelnen Moleküle an der Wasseroberfläche so, dass der Wasser abstoßende Teil aus dem Wasser herausgedrängt wird (vergleichbar etwa kleinen Wachskügelchen, die auf der Wasseroberfläche schwimmen). Dies geschieht so lange, bis die gesamte verfügbare Oberfläche belegt ist. Dadurch wird die Oberflächenspannung des Wassers dramatisch gesenkt nämlich um ca. 65%.

Diese Wechselwirkung der Tenside mit dem Wasser und auch untereinander, ist eine wesentliche Voraussetzung für die Erzeugung einer Dispersion von Luft in Wasser, die wir Schaum nennen.

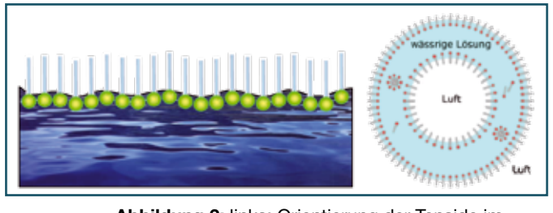

Abbildung 2: links: Orientierung der Tenside im Wasser; rechts: mikroskopischer Aufbau einer Schaumblase

Schaum ist also nichts weiter, als eine Mischung von Wasser, Tensiden und Luft. Durch den hohen Luftgehalt ist Schaum natürlich spezifisch leichter, als jede bekannte brennbare Flüssigkeit, von Feststoffen ganz zu schweigen. Daher vermag der Schaum ***auf*** der Oberfläche von Brennstoffen zu bleiben und deren Gas- und Energieaustausch zwischen Brand und Atmosphäre wirksam zu unterbinden. Das in der Schaumlamelle gebundene Wasser kühlt den Brand und hilft somit, die thermische Rückkoppelung zu unterdrücken.

Allerdings bewirkt die besondere Verteilung von Fett liebenden und Wasser liebenden Molekülteilen in einem Molekül auch, dass Tenside zu idealen Vermittlern zwischen Fetten/Ölen und Wasser werden – so genannten Emulgatoren. Das erlaubt dem Schaum, auch Oberflächen zu benetzen, von denen Wasser abperlen würde.

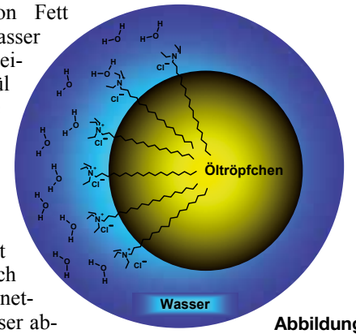

Abbildung 3: Tenside „lösen“ ÖL/Fett in Wasser – d.h. sie bilden kleinste Aggregate, so genannte Emulsionen

Durch diese Wirkung der Tenside als Netzmittel – Stoffe, die die Benetzung von Oberflächen ermöglichen oder Verbessern – ist es überhaupt möglich dreidimensionale Brände zu bekämpfen, oder Glutnester in der Tiefe von Stäuben, Pulvern, Granulaten, Fasern etc. wirksam zu bekämpfen. Ohne die Netzwirkung der Tenside würde Schaum an rußigen Oberflächen abperlen wie Wasser von einem Lotusblatt. Löschwasser wäre aus dem gleichen Grund nicht in der Lage, in die Tiefe von Schüttgütern vorzudringen und dort zu löschen.

Dennoch ist diese einerseits nützliche Eigenschaft ist im Fall der Schaumlöschmittel teilweise aber auch kontraproduktiv, weil das Emulgieren natürlich auch zwischen Löschschaum und flüssigen, nicht mit Wasser mischbaren (so genannten unpolaren) Brennstoffen geschieht[1]. Das hat zur Folge, dass der Schaum destabilisiert und die Einlagerung von Brennstoff in den Schaum noch begünstigt und stabilisiert wird.

Damit sind zwei der wichtigsten Effekte der Tenside für den Einsatz in Löschmitteln genannt:

- sie müssen einen Schaum erzeugen können und
- sie müssen nicht benetzbare Oberflächen (z.B. rußige Oberflächen) benetzbar machen.

[1] Im Gegensatz zu den unpolaren flüssigen Brennstoffen, gibt es auch sogenannte „polare“ flüssige Brennstoffe, die jedoch mit Wasser mischbar sind. Dazu gehören Alkohole, Ketone und ähnliche Stoffe. Diese Stoffe haben naturgemäß eine viel intensivere Wechselwirkung mit Löschmitteln, weil sie in der gleichen Phase – dem Wasser – vorliegen.

1.3 Fluortenside

Im Grunde unterscheiden sich Fluortenside in ihrem funktionellen Aufbau nicht von so genannten Kohlenwasserstofftensiden (KW-Tenside): auch Fluortenside besitzen einen Hydrophil- und einen Hydrophobteil im Molekül.

Es gibt jedoch eine Reihe von ganz erstaunlichen Eigenschaften, in denen sich Fluortenside von nicht fluorierten Tensiden teilweise ganz erheblich unterscheiden:

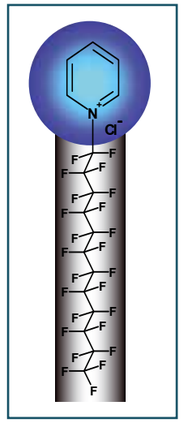

Abbildung 4: Fluortensid-Beispiel

Während bei z.B. herkömmlichen Tensiden der hydrophobe „Schwanz“ zwar Wasser abstößt, Öle oder Fette jedoch anzieht (lipophiler Molekülteil), stößt der hydrophobe Teil der Fluortenside beides ab, sowohl Wasser als auch Fette und Öle! Er verhält sich damit wie eine mit Teflon beschichtete Pfanne, die weder von Wasser, noch von Öl benetzt werden kann.

Auf Wasser orientieren sich Fluortenside genau so, wie KW-Tenside (siehe Abbildung 2), indem der Hydrophobteil (der „Schwanz“) aus dem Wasser heraus gedrängt wird und in die Luft ragt. Auch auf der Oberfläche einer nicht mit Wasser mischbaren, unpolaren Flüssigkeit (z.B. Diesel, Heptan, Öle, etc) verhalten sich Fluortenside wie die KW-Tenside: sie tauchen mit dem Schwanzteil in die Flüssigkeit. Zwar ist der Schwanzteil der Fluortenside auch lipophob – also Fett abstoßend – dennoch ist der Widerstand des Eintauchens mit dem Schwanz in die Flüssigkeit geringer als würde das Molekül mit dem hydrophilen Kopf in die Flüssigkeit tauchen müssen.

Wiederholt man diesen Versuch in Gegenwart eines herkömmlichen Kohlenwasserstofftensids, dann geschieht etwas Verblüffendes:

Nun liegen zwei Spezies vor, die um den Platz an der Flüssigkeitsoberfläche konkurrieren: Das KW-Tensid hat einen Hydrophobteil der der unpolaren Flüssigkeit chemisch sehr ähnlich ist, während der Hydrophobteil des Fluortensid zusätzlich lipophob ist. Daher wird die Oberfläche zunächst vom KW-Tensid so belegt, dass dessen Hydrophobteil in die Flüssigkeit taucht, während der Hydrophilteil (der Kopf) aus der Flüssigkeit heraus in die Luft ragt.

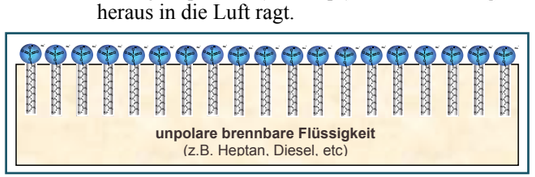

Abbildung 5: Orientierung der Kohlenwasserstofftenside auf unpolaren flüssigen Brennstoffen

Das Fluortensid (siehe Abb. 5, gelb) muss sich nun so orientieren, dass die Abstoßungskräfte minimal werden, was aber nur dann möglich ist, wenn der Hydrophilteil in eine wässrige Umgebung taucht und der Hydrophobteil (der Schwanz) in der Luft verbleibt.

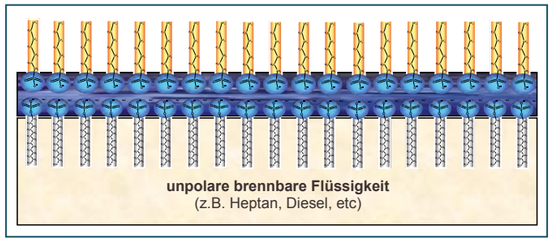

Abbildung 6: Ausbildung des Wasserfilms durch Fluortenside auf unpolaren flüssigen Brennstoffen

Damit dies möglich ist, muss ein hauchdünner Wasserfilm die Hydrophilteile der beiden Tensidschichten stabilisieren:

Scheinbar gegen die Schwerkraft scheint also hier ein spezifisch schwereres Medium – Wasser – auf dem spezifisch leichteren - dem Brennstoff – zu schwimmen.

– Dieser Wasserfilm, der einer ganzen Löschmittelkategorie ihren Namen gibt (so genannte Filmbildner, oder Wasserfilmbildner, aus dem Englischen auch als AFFF = aqueous film forming foam, bzw. FFFP = film forming fluoro protein bezeichnet) trägt in ganz erheblichem Umfang zur Löschleistung von Schaumlöschmitteln bei. Damit kann man die für den Löscheinsatz wichtigsten Eigenschaften der Fluortenside wie folgt zusammenfassen:

- Der Wasserfilm wirkt Dampf unterdrückend, und begünstigt das Ausbreiten des Schaums über die Brennstoffoberfläche. Das bewirkt eine rasche Abdeckung des Brandes und ermöglicht überhaupt erst ein sicheres Ablöschen auch von Bereichen des Brandes, die der Schaumstrahl nicht direkt erreicht. Die hohe Mobilität Fluortensid-haltiger Schäume .führt auch dazu, dass sich Löcher in der Schaumdecke z.B. durch Zündquellen oder mechanische Zerstörung spontan wieder schließen. Das gewährleistet eine Rückzündungssicherheit, die erheblich größer ist von Fluortensid- und –polymer freien Schaummitteln beträgt.

- Die lipophobe Eigenschaft der Fluortenside sorgt dafür, dass Brennstoff, welcher entweder durch Verwirbelungen oder durch Emulsionsbildung in die Schaumphase eingedrungen ist, aus dieser wieder heraus gedrängt wird. Das vermindert die Empfindlichkeit des Schaums gegenüber Zerstörung durch das Brandgut[2] erheblich und verbessert damit dessen Löschfähigkeit (Achtung: für Brände polarer Flüssigkeiten gelten andere Mechanismen).

Typ	Bedeutung	enthält
AFFF	aqueous film forming foam	Fluortenside und/oder -polymere
FFFP	film foaming Fluoro-Protein	Fluortenside und/oder -polymere
AFFF-AR	aqueous film forming foam, alcohol resistant	Fluortenside und/oder -polymere
ARC	alcohol resistant concentrate (gebr. Kurzform der Bezeichnung AFFF-AR)	Fluortenside und/oder -polymere
FP	Fluoro-Protein	Fluortenside und/oder -polymere
MB	Mehrbereichschaummittel	keine Fluorchemiekalien
P	Protein	keine Fluorchemiekalien

Tabelle 1: Übersicht Schaummitteltypen

Der Leistungsunterschied

Welche Schaumlöschmittel enthalten überhaupt so genannte PFCs, bzw. Fluortenside und/oder –polymere? Bei der Kurzbezeichnung des Typs von Schaumlöschmitteln deutet der Buchstabe „F“ auf das Vorhandensein fluorierter Wirkstoffe hin:

Für die Anwendung als Löschmittel haben die vorgenannten Eigenschaften von PFC’s ganz entscheidende Auswirkungen:

- Während zum Beispiel Mehrbereich- und Proteinschaummittel als Schaum ausgebracht werden müssen, können PFC enthaltende Schaummittel auch als nahezu unverschäumte Flüssigkeiten über gewöhnliche Rohre[3] ausgebracht werden, weil die lipophobe Eigenschaft der PFC unpolare Flüssigkeiten aus der Schaumphase herausdrängt und zudem einen Wasserfilm auf deren Oberfläche bildet. Diese Applikationstechnik erlaubt deutlich höhere Wurfweiten[4] und damit eine erheblich größere Sicherheit beim Angriff großer Flüssigkeitsbrände.
- Aus dem gleichen Grund können PFC-haltige Schaumlöschmittel auch nach dem so genannten Sub-Surface-Verfahren ausgebracht werden, bei dem das Löschmittel verschäumt und als Schaum unterhalb der Oberfläche der brennenden Flüssigkeit eingebracht wird (wegen der ungleich stärkeren Wechselwirkung von wassermischbaren Flüssigkeiten mit dem Schaum, kann diese Löschtechnik naturgemäß nur bei unpolaren, nicht wassermischbaren Flüssigbrennstoffen angewendet werden).
- Der Schaum schwimmt dann auf und breitet sich über die Oberfläche aus, was die Löschung insbesondere hoher und großflächiger Tanks ohne das Risiko der Annäherung von oben erlaubt. Schaummittel ohne Fluortenside oder –polymere versagen, weil die Wechselwirkungen der Schaumbildner (KW-Tenside oder Proteine) mit dem Brennstoff zu einer so erheblichen Kontamination des Schaum führen, dass dieser – wenn er überhaupt als Schaum die Oberfläche erreicht, nicht mehr löschfähig ist.
- PFC enthaltende Löschmittel können wegen ihrer herausragenden Effizienz auch in Handfeuerlöschern als Löschmedium eingesetzt werden und reichen in ihrer Löschleistung an die der Löschpulver heran.
- Mit Mehrbereich- oder Proteinschaummitteln ist dies nicht möglich, weil die damit erreichbaren Löschleistungen mindestens zwei bis drei Leistungsstufen abfallen. Das bedeutet, dass Schaum-Handfeuerlöscher z.B. als Löschgeräte für die Eindämmung oder Bekämpfung selbst kleiner Flüssigkeitsbrände überhaupt nicht mehr verwendet werden können sondern ausschließlich der Anwendung auf Feststoffbränden vorbehalten blieben.

Wie aus dem Vorstehenden ersichtlich, kommen diese Eigenschaften nur auf Flüssigkeitsbränden und Bränden von flüssig werdenden Stoffen wirklich zum tragen. Eine Verwendung PFC enthaltender Schaumlöschmittel auf Feststoffen, oder als Netzmittel ist zwar möglich aber nicht optimal.

Dennoch zeigt sich bereits bei der Betrachtung der gängigsten Prüfstandards, dass PFC-haltige Löschmittel durch die Bank um Größenordnungen effizienter sind: So weist eine Vergleichstabelle aus der EN1568/2008 folgende Leistungsübersicht aus:

Klasse	Löschleistungs-stufe	Rückbrand-beständigkeit	Filmbildung
AFFF (nicht AR)	I	C	Ja
AFFF (AR)	I	A oder B	Ja
FFFP (nicht AR)	I	B	Ja
FFFP (AR)	I	A oder B	Ja
FP (nicht AR)	II	A oder B	Nein
FP (AR)	II	A oder B	Nein
P (nicht AR)	III	B	Nein
P (AR)	III	B	Nein
S (nicht AR)	III	C	Nein
S (AR)	III	C	Nein

Tabelle 2: Vergleichende Übersicht typischer Löschleistungsstufen der jeweiligen Löschmitteltypen; entn. aus DIN EN 1568/2008, Teil 3

[2] So wie Geschirrspülwasser seine Fähigkeit zur Schaumbildung zusehends verliert, je mehr Fett bereits darin emulgiert ist, so wirken auch unpolare Flüssigkeiten auf solche Schaummittel stark zerstörend, die nur aus Kohlenwasserstofftensiden aufgebaut sind.

[3] Sogenannte „non-aspirated nozzles“, Schaumrohre, die keine Bohrungen oder Öffnungen enthalten, mittels derer dem Schaum-Wasser-Gemisch Luft beigemischt wird.

[4] Wurfweiten über 100m sind ohne weiteres möglich, mit Schaum ist dies aufgrund seines geringeren Gewichtes nicht möglich.

Hier wird deutlich, dass zwischen der Gruppe der AFFF/FFFP und der Gruppe der Fluor-freien Schaummittel eine Lücke von zwei Leistungsklassen klafft. Praktisch bedeutet dies z.B. dass mit PFC-freien Löschmitteln ein Prüfobjekt nach EN 1568/2008 bei direkter Aufbringung[5] des Schaums nicht mehr gelöscht werden kann, während AFFF-/FFFP-Schaummittel dies innerhalb von 3-4min können.

Ein ähnliches Bild zeichnet sich in der DIN EN 14493-100[6], der Norm für ortsfeste Löschanlagen: Hier werden zur Berechnung der notwendigen Lagermengen von Löschmitteln Korrekturfaktoren eingesetzt, die sich an der Löschleistungsstufe der Löschmittel orientieren:

Schaummittel-klasse	Lösch-leistungsstufe	Korrektur-faktor f_K	Bedeutung
AFFF	I	0,75	Wasserfilmbildende Schaummittel
FFFP	I	0,75	Filmbildende Fluor-Proteinschaummittel
FP	II	1,0	Fluor-Protein-schaummittel
P	III	1,25	Proteinschaummittel
S	III	1,25	Synthetische Schaummittel
ANMERKUNG Die Korrekturfaktoren gelten auch für alkoholbeständige Schaummittel.			

Tabelle 3: Korrekturfaktoren f_K für die Schaummittelklasse; entn. aus DIN EN 14493-100 (2002)

Daraus folgt eindeutig, dass bei gleicher Risikolage die notwendigen Mindest-Lagermengen an Schaummittel für AFFF und FFFP erheblich geringer sein können, als die von PFC-freien Schaummitteln.

Auch bei Handfeuerlöschern wird der Unterschied deutlich: während 6-9ltr eines PFC-haltigen Löschmittels ausreichend sind, um mit einem Handfeuerlöscher eine brennende Flüssigkeitsoberfläche von bis zu 7,3m² abzulöschen, können PFC-freie Löschmittel nicht einmal um zwei bis drei Stufen kleinere Brandobjekte (entsprechend etwa der Hälfte dieser Fläche) ablöschen. Damit wären Schaumlöscher für Flüssigkeitsbrände derzeit als ungeeignet zu bezeichnen und müssten weitgehend vom Markt verschwinden.

Im Luftfahrtbereich werden Löschmittel nach den Spezifikationen der International Civil Aviation Organisation - ICAO Level A-C geprüft. Stand der Technik ist, dass AFFF und FFFP typischerweise Level B erreichen, wenige sogar das jüngst vorgeschlagene, schärfere Level C. PFC-freie Schaummittel würden hier allenfalls das Level A erreichen, bei Level B respektive C jedoch sicher versagen.

Folglich sind nahezu alle Flughäfen der Welt mit diesen Schaummitteltypen ausgestattet. PFC-freie Schaummittel werden Level B sicher nicht erreichen, einige möglicherweise nicht einmal Level A. Das wiederum bedeutet, dass im Vergleich zu einem Level B-Löschmittel ein Vielfaches eines Level A Löschmittels bei gleichem Brandszenario pro Zeiteinheit eingesetzt werden muss. Damit sind diese Löschmittel zur Sicherung der Flughäfen wenn überhaupt nur unter enormen logistischen Problemen einsetzbar.

Fazit:

Die klassische Einsatzdomäne von PFC-haltigen Löschmitteln sind Brände von Flüssigkeiten und flüssig werdenden Stoffen. Dort erreichen PFC-haltige Löschmittel nachweislich eine vielfach höhere Löschleistung im Vergleich zu PFC-freien Löschmitteln. D.h. die Löschung von Bränden kann in der Regel schneller und mit deutlich weniger Löschmitteleinsatz erfolgen.

Die Limitierung des Einsatzes derartiger Löschmittel bedeutet eine erhebliche Erschwernis der Brandbekämpfung bis hin zum Unmöglichen bei entsprechenden Großbränden. Die Erfüllung des Sicherungsauftrags durch die Feuerwehren wäre mithin überall dort gefährdet, wo entsprechende Brandlasten vorliegen (z.B. Raffinerien, Tankläger, Tankspeditionen, Kunststoffläger, Chemische Industrie, etc.) und eine deutliche Erhöhung des Risikos nahezu unvermeidlich.

Autor

Dr. Thomas Leonhardt
TYCO Fire Suppression & Building Products
New Technology

[5] Man unterscheidet zwischen so genannter direkter und indirekter Applikation, je nachdem, ob der Löschmittelstrahl unmittelbar auf die Oberfläche der brennenden Flüssigkeit trifft, oder an eine Wand oder ein Hindernis, von wo der Schaum dann auf die Oberfläche herab gleitet. Naturgemäß stellt die direkte Applikation erheblich höhere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Löschmittels.

[6] Die DIN EN 14493 wird voraussichtlich durch die derzeit in Arbeit befindliche EN 13565 ersetzt werden. Dort sind jedoch sehr ähnliche, teilweise noch deutlichere Unterscheidungen zwischen den Löschleistungsklassen von Schaumlöschmitteln vorgesehen.

Uwe Elger

Brandbekämpfung mit Schaummitteln

Buncefield im Nordwesten Londons – 10.12.2005:

Nach einer Explosion in einem Tanklager zur Bevorratung von Flugzeugtreibstoffen werden die Feuerwehren vor Ort mit einem Szenario konfrontiert, das umfangreiche Löschmaßnahmen erfordert. Ca. 20 Tanks stehen im Vollbrand. Unabhängig von der Ursache des Brandes zeigt dieses Schadensereignis, dass zum einen stationäre Löschanlagen in Tanklägern für diese Szenarien (Explosion mit Folgebrand) ungeeignet sind und zum anderen, dass nur durch den Einsatz spezieller Schaumlöschmittel entsprechende Situationen zu beherrschen sind.

Die Brandbekämpfung in der Brandklasse B mit Löschschaum ist ein integraler Bestandteil der Feuerlöschtaktik aller Feuerwehren. Dies gilt nicht nur für Feuerwehreinheiten im Industriellen Brandschutz, sondern für Feuerwehren allgemein.

Durch die über viele Jahrzehnte andauernde Entwicklung von Löschschäumen steht den Feuerwehren heute eine Palette von leistungsfähigen Schaumkonzentraten für verschiedene Einsatzzwecke zur Verfügung.

AFFF (sogenannte wasserfilmbildende Schaumkonzentrate) stellen hierbei sicherlich das obere Ende der Qualitätsskala dar. Diese Schaumkonzentrate haben die Fähigkeit, auf nicht polaren Brandstoffen (Klasse B) einen sogenannten wässrigen Film auszubilden (AFFF Aqueous Film Forming Foam) und durch diesen Effekt für einen sehr schnellen und sicheren Löscherfolg zu sorgen.

Diese Eigenschaften werden durch Fluortenside in den Schaumkonzentraten erreicht, welche die Oberflächenspannung der Löschmittellösung stark reduzieren und durch ihre hydrophoben und lipophoben Eigenschaften den wässerigen Film auf der Oberfläche des Brandstoffes ausbilden. Genau aufgrund dieser Einsatzstoffe (Fluortenside), die für den Löscherfolg der AFFF-Schaumkonzentrate verantwortlich sind, ist seit Jahren eine Diskussion hinsichtlich ihrer Umwelteinflüsse entstanden.

Fluortenside stehen im Verdacht, sogenannte PBT-Stoffe (persistent, bioakkumulierend, toxisch) zu sein. Für einzelne Fluortenside wurde auch in der Zwischenzeit der Beweis hierfür erbracht (siehe Richtlinie 2006/122/EG, Beschränkung des Inverkehrbringens und Verwendung von Perfluoroctansulfonaten).

Nach wie vor wird eine wissenschaftliche Diskussion zwischen Chemikern, Biologen und anderen Fachleuten über den Einfluss der Fluortenside auf die Umwelt sowie die weitere Vorgehensweise hinsichtlich der Anwendung von AFFF Schäumen geführt.

Diese Diskussion ist auch aus Sicht der Feuerwehren sinnvoll und notwendig.

Allerdings ist eine nur wissenschaftliche Betrachtungsweise alleine mit Sicherheit nicht der richtige Ansatz, die bestehenden Probleme zu lösen.

Verfolgt man die laufende Diskussion zur Reduzierung der Anwendung von fluortensidhaltigen Schaumkonzentraten, scheinen aus Sicht des Brandschützers die Notwendigkeiten und Argumente der Feuerwehren mehr und mehr in den Hintergrund zu geraten. Dabei bietet der Markt derzeit keine adäquaten fluorfreien Alternativschaummittel.

Gemäß Aussagen von Fachleuten der Schaummittelhersteller arbeiten diese fieberhaft an fluorfreien Lösungen. Dies resultiert als positiver Effekt aus der laufenden Diskussion zu Fluortensiden. Eine wirklich vergleichbare Lösung zu AFFF-Schaummitteln ist jedoch noch nicht gefunden.

Ein Verbot von fluortensidhaltigen Schaumkonzentraten, ohne dass entsprechend geeignete Substitute auf dem Markt verfügbar sind, hätte jedoch für den industriellen Brandschutz weitreichende Konsequenzen.

Zwar stehen zurzeit schon erste nach EN1568 geprüfte fluorfreie Schaumkonzentrate zur Verfügung, jedoch zeigen diese unter realitätsnahen Testszenarios noch nicht die Leistungskapazität von AFFF. Leider ist es so, dass es auf dem Gebiet der realitätsnahen Tests keine Standarts gibt, um die Leistungsmerkmale von Schaumkonzentraten zu prüfen. Die bestehende EN 1568 ist mit Sicherheit ein gutes und umfangreiches Mittel, um die Minimumanforderungen an Schaumkonzentrate zu beschreiben und Schaummittel verschiedener Hersteller auf Basis von Tests zu vergleichen. Jedoch ist diese Norm nicht in der Lage und auch nicht dafür entwickelt worden, Aussagen hinsichtlich der Leistungsfähigkeit von Schaumkonzen-traten insbesondere unter Realitätsbezug zu machen.

Bei Testszenarien mit Vorlagebehältern für Brandstoffe, die im Design, Materialbeschaffen-

heit und Wandstärke realen Lagerbehältern entsprechen, wird der wirkliche Unterschied in der Leistungsfähigkeit der Schaumkonzentrate aufgezeigt.

Des Weiteren setzen diese Testszenarien wirklichkeitsnahe Applikationsraten stationärer und oder mobiler Löscheinrichtungen sowie reale Vorbrandzeiten (10 Minuten – 30 Minuten) voraus.

Bei in der jüngeren Vergangenheit durchgeführten Versuchen (BASF-Werkfeuerwehr) wurden hierbei wesentliche Unterschiede in der Löschleistung zwischen einem AFFF-Schaummittel und verschiedenen, fluorfreien Schaumkonzentraten festgestellt.

Welchen Einfluss hat dieses Ergebnis auf Brandschutzkonzepte?

Zum Beispiel:

- eine Erhöhung der notwendigen vorgehaltenen Schaumkonzentratmenge (stationär oder halbstationär)
- Erhöhung der Boil-over-Gefahr durch größere aufzubringende Mengen Wasserschaummittelgemisch
- eine größere erforderliche Löschwasserrückhaltung
- umfangreichere Emissionen durch längere Brandzeiten
- umfangreichere zu entsorgende kontaminierte Löschwassermengen
- umfangreichere Sachschäden durch längere Brandzeiten

Viele Gründe sprechen gegen einen ad hoc Ausstieg bei fluortensidhaltigen Schaumlöschkonzentraten. Jedoch ist der negative Einfluss der Fluortenside auf unsere Umwelt unbestritten. Zeitnahe und mittelfristige Lösungen müssen entwickelt bzw. weiterentwickelt werden, um eine schnelle Verbesserung der umweltrelevanten Situation zu erreichen.

Die Hersteller sind aufgerufen, neben der notwendigen und wünschenswerten Entwicklung von fluorfreien Schaumkonzentraten, die bestehenden Formulierungen von AFFF-Schaumkonzentraten ständig mit dem Ziel der Verringerung des Fluortensidgehaltes weiter zu entwickeln.

Die Überprüfung der Löschwasserrückhaltemaßnahmen sowie die Auswahl des situationsabhängig richtigen Schaumkonzentrates mit möglichst geringem Einfluss auf die Umwelt ist die Aufgabe der Anwender von Schaumkonzentraten. Der hier schon eingeleitete Aufbau eines Katasters zum Erfassen von Schaummittelverbräuchen und die Erarbeitung eines Merkblatts zur Schaum-mittelnutzung sind mit Sicherheit erste gute Ansätze.

Auch wäre die Entwicklung von einheitlichen realitätsnahen Testszenarien für die Überprüfung der Löschleistung von Schaumlöschkonzentraten wünschenswert.

In der Realität liegt eine nachhaltige Lösung immer in einem Kompromiss. Dieser sollte kurz- und mittelfristige Wege für die Verwendung vorhandener AFFF-Schaummittel aufzeigen und aber auch die Entwicklung fluorfreier Schaummittel fördern.

Damit sollten wirtschaftliche und umweltrelevante Ziele vor dem Hintergrund maximaler Sicherheit in Einklang gebracht werden können.

Autor

Uwe Elger, BASF-Werkfeuerwehr, Referat 09
67056 Ludwigshafen

Anzeige DVD

Dr. G. Pleß

Schaummittel für die Brandbekämpfung – eine Ideenskizze

1. Ausgangssituation

Als im Jahr 1956 amerikanische Forscher unter Leitung von R. Tuve die exzellenten Eigenschaften von Fluortensiden für die Brandbekämpfung von Stoffen der Brandklasse B entdeckten, konnten die Risiken für eine Lagerung großer Mengen brennbarer Flüssigkeiten und deren Produktion in Großanlagen entscheidend vermindert werden.

In der Folge bestand für das Problem der Konzentration großer Mengen brennbarer Flüssigkeiten an einer Stelle eine effiziente Lösung für die Bekämpfung eventueller Brände.

Mit dem Übergang in das 21. Jahrhundert erreichte das Umweltbewusstsein der Menschen eine neue Qualität. Schädliche Stoffe für die Umwelt und das Leben von Fauna und Flora wurden erkannt und ihre Wirkungen untersucht. Im Rahmen dieses neuen Denkens wurden auch die zu diesem Zeitpunkt den Markt beherrschenden Fluortenside auf das Basis von Perfluoroctansäure (PFOA) bzw. Perfluoroctansulfat (PFOS) untersucht. Die US- Umweltorganisation EPA wies im Jahr 1999 der 3M (Minnesota Mining Manufactoring) als Hersteller dieser Produkte nach, dass Produkte auf der Basis von PFOA / PFOS in der Umwelt nicht abgebaut werden können (persistent), von lebender Materie aufgenommen und gespeichert werden (akkumulierbar) und im Verdacht stehen Krebs auszulösen (karzinogen).

Daraufhin stellte die 3M im Jahr 2001 die Produktion dieser Verbindungen ein und vertrieb keine Schaummittel und andere auf dieser Verbindungsbasis hergestellten Produkte mehr.

Im Jahr 2008 wurde durch die EU das Inverkehrbringens von Tensiden auf PFOS/PFOA Basis verboten. Bestände von Feuerlöschmitteln müssen innerhalb von 54 Monaten aufgebraucht sein. Sie dürfen nach diesem Zeitraum nicht mehr verwendet werden.

Auch andere perfluorierte Tenside (PFT), die von diesem Verbot explizit noch nicht betroffen sind, besitzen ähnliche Eigenschaften in ihrem Abbauverhalten, so dass auch sie auf längere Sicht als kritisch angesehen werden müssen.

Damit ergibt sich für die Brandsicherheit der bestehenden Großlager und Großproduktionsanlagen langfristig gesehen ein erheblich gesteigertes Risiko und im Brandfall auch nicht zu unterschätzende Gefahren für die Umwelt, weil im Brandfall neben dem Treibhausgas Kohlendioxid auch erhebliche Anteile toxischer und karzinogener Stoffe mit langer Lebensdauer gebildet werden. Es handelt sich bei diesen Stoffen vorzugsweise um polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK,PAH) und bei Vorhandensein von chlorhaltigen organischen oder anorganischen Verbindungen auch um Polychlorierte Dibenzodioxine bzw. -dibenzofurane (PCDD / PCDF), die unter dem Synonym Seweso-Gift bekannt wurden.

Diese Gründe erfordern aus der Sicht einer effektiven Brandkekämpfung für brennbare Flüssigkeiten ein Schaummittel ohne fluorhaltige Verbindungen mit der Effizienz eines heutigen AFFF – Schaummittels.

2. Kenntnisse zur Wirksamkeit von Schaumlöschmitteln

2.1 Allgemeiner Ablauf des Löschvorganges

Die Schaummittelkonzentrate werden im Brandfall mit Wasser gemischt und über spezielle Löschdüsen mit Luft zu Schaum verarbeitet. Der Schaum ist in der Lage, aufgrund seiner geringeren Dichte im Vergleich zur brennbaren Flüssigkeit, sich zwischen den Flammen und der Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit auszubreiten. Bei ausreichender Bedeckung der Oberfläche der Flüssigkeit wird die Intensität der Flammen schlagartig herabgesetzt und es kommt in der Folge zur vollständigen Unterbrechung der Verbrennung.

Grundsätzlich beruht die Löschwirkung des Schaums also auf der Wechselwirkung zwischen der Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit mit der Schaumschicht einerseits und zwischen den Flammen und der Schaumschicht andererseits. Die nachfolgende Abbildung verdeutlicht die Wechselwirkungen.

Die Schaumschicht fungiert also als Trennschicht zwischen der brennbaren Flüssigkeit als kondensierte Phase und der Verbrennungszone als Gasphase. Zwischen beiden Phasen finden Austauschprozesse statt, deren wichtigste der Massetransport aus der kondensierten Phase und der Energietransport als Rückstrahlung der Flamme sind. Zusätzlich wird dem durch Verdampfung aus dem Schaum entstehenden Wasserdampf eine Löschwirkung zugesprochen, die in einer kinetischen Veränderung der Verbrennungsverhältnisse gesehen wird, infolge der Wasserdampfkonzentration in der Verbrennungszone und es besteht die Möglichkeit, dass die Schaumschicht an der Flüssigkeitsoberfläche eine Abkühlung bewirkt, so dass sich an beiden Oberflächen gleiche Temperaturen einstellen.

2.2 Massestrom des Flüssigkeitsdampfes

Jede Flüssigkeit besitzt temperaturabhängig einen definierten Dampfdruck. Liegen mehrere Flüssigkeiten als echte Lösungen vor, so hat jede Komponente entsprechend ihrer Konzentration einen Partialdampfdruck. Ohne Schaumschicht verdampfen an der Flüssigkeitsoberfläche ständig Moleküle. Im Brandfall erreicht der Massestrom der Flüssigkeit eine solche Größenordnung, dass sich über der Flüssigkeitsoberfläche eine stabile Flamme ausbilden kann.

Die Schaumschicht verhindert den direkten Eintritt der Flüssigkeitsdämpfe in die Gasphase. Der Schaum besteht aus einer Vielzahl von einzelnen Blasen, deren Flüssigkeitslamellen untereinander verbunden sind. Der Flüssigkeitsdampf kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen die Schaumschicht durchdringen. Im ersten Fall muss der Dampf durch die jeweiligen Flüssigkeitslamellen in die eingeschlossene Luft gelangen. Nach einer entsprechenden Anreicherung kann er die nächste Lamelle überwinden und gelangt damit deutlich verzögert in den Bereich der Verbrennung. Permeationsuntersuchungen von Flüssigkeitsdämpfen durch Lamellen und einen Modellansatz zur Berechnung der Dauer des Dampftransportes sind von [Kretzschmar und Reichel 1976] und von [Kretzschmar 1988] an Mehrbereichsschaummitteln durchgeführt worden. Die Untersuchungen basierten auf bekannten und definierten Rezepturen und die experimentell bestimmten Werte für verschiedenste Faktoren der zeitlichen Verhaltens von Schäumen ermöglichten Berechnungen, welche durch die realen Verhältnisse prinzipiell bestätigt wurden.

Im zweiten Fall sammelt sich der Flüssigkeitsdampf innerhalb einer Kaverne an. Damit entsteht in diesem Bereich ein höherer Druck als in der Schaumschicht. Die Folge davon ist, dass die Flüssigkeitsdämpfe als geschlossene Blase den Schaum durchdringen und die Oberfläche erreichen. Die nachfolgenden Bilder zeigen diesen Vorgang.

Diese konzentrierte Durchdringung einer an sich äußerst stabilen Schaumschicht mit geringer Drainage, stabilen Lamellen und gleichmäßiger Ausbildung der Schaumblasen kann bisher nicht sicher gedeutet werden, zumal polymere Zusätze die Viskosität des Wassers gesteigert und damit die Verschiebbarkeit der Schaumlamellen untereinander hemmen müssten.

Im Gegensatz zum Mehrbereichsschaummittel sind Schäume mit AFFF – Schaummitteln dadurch gekennzeichnet, dass sie auf der Oberfläche einer brennbaren Flüssigkeit spontan einen Wasserfilm ausbilden können, der die Schichtdicke einer Doppelschicht besitzt und damit einer Schaumlamelle sehr ähnlich wird. Dieser geschlossene Wasserfilm soll die Ursache für die deutlich gesteigerte Effizienz der Schäume mit fluorhaltigen Schaummitteln

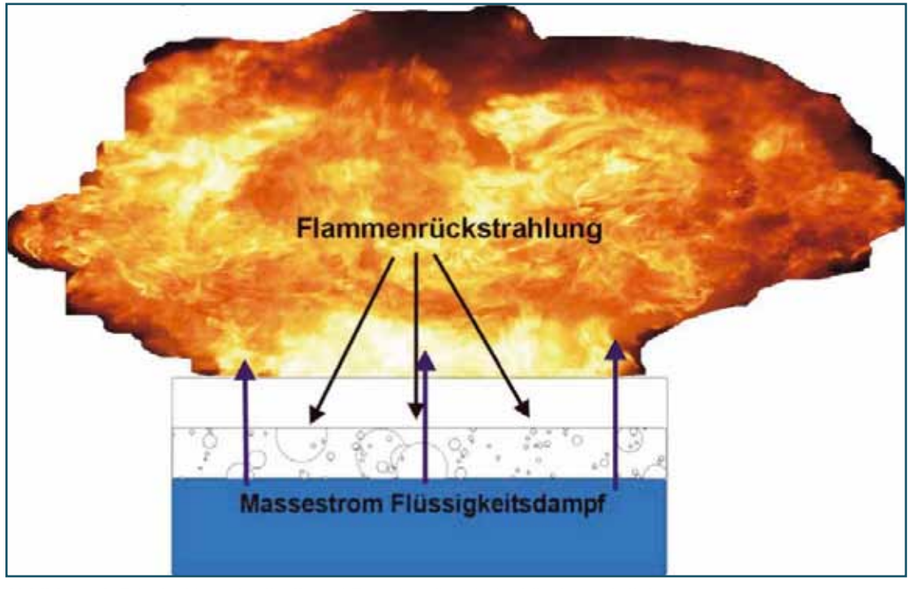

Abbildung 1: Prinzipskizze der Stoff- und Energieströme beim Löschen mit Schaum

Abbildung 2 und 3: Gasblasen mit Flüssigkeitsdampf und Zündung der Gasblasen

sein. Leider existieren für diese Wasserfilme keine Werte für die Diffusionskoeffizienten brennbarer Flüssigkeitsdämpfe vor. Betrachtet man allerdings das von Kretzschmar vorgestellte Modell des Transportes der Flüssigkeitsdämpfe durch die Schaumschicht, dann dürfte selbst bei geringerem Diffusionskoeffizienten die Filmschicht nicht die hohe Effizienz dieser Schäume erklären.

Dies wird noch deutlicher, wenn man die Eigenschaften der Schaumrückstände auf einer gelöschten brennbaren Flüssigkeit unter dem Blickwinkel der Rückzündung betrachtet. Wird bei einem Mehrbereichsschaummittel die Schaumdecke mechanische aufgerissen, so kann die Oberfläche an dieser Stelle gezündet werden und nach einiger Zeit wird die gesamte Oberfläche der Flüssigkeit in die Verbrennungsphase zurück geführt.

Anders liegen die Verhältnisse beim fluortensidhaltigen Schaum. Zunächst ist eine Zündung der aufgerissenen Oberfläche nur schwer realisierbar, was durchaus auf die Filmschicht zurückgeführt werden kann. Versucht man nun mechanisch die hemmenden Schichten dieses Schaums zu zerstören, erreicht man ein sofortiges Verlöschen der Flammen und die Schwierigkeiten eine erneute Zündung zu realisieren werden größer. Offensichtlich sind diese Vorgänge allein nicht durch die Filmschicht zu erklären. Es fehlen damit grundsätzliche Kenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen den Fluortensiden und den brennbaren Flüssigkeiten.

Dies macht klar, dass die Feuerwehren zwar über effiziente Schaummittel verfügen, die eigentlichen Vorgänge zum Stoffübergang durch die Schaumschichten dennoch weitgehend ungeklärt sind.

2.3 Energiestrom und dessen Wirkung auf die Schaumschicht

Für Schäume sind nur wenige Informationen zu ihrem Verhalten gegenüber Wärmestrahlung vorhanden. Zwar har Kretzschmar Absorption und Reflektion von Wärmestrahlung für Mehrbereichsschaummittel experimentell bestimmt, jedoch liegen keine weiteren Werte für andere Schaummittel vor. Wesentlich ist allerdings, dass offensichtlich ein erheblicher Teil der Wärmestrahlung vom Schaum reflektiert wird, vergleichbar mit den Reflektionswerten von Schnee. Der absorbierte Anteil an Energie führt zur Zerstörung der oberen Schaumbläschen, die ohnehin schon entwässert und damit mechanisch leicht zerstörbar sind. Bei frischem Schaum führt die Energieaufnahme zu einer Erwärmung, die mit der Ausdehnung der Luftbläschen einhergeht, so dass sich an den Oberflächen größere Blasen ausbilden als im Inneren der Schaumdecke. Als sicher kann die Aussage gewertet werden, dass die Strahlung von Flammen bei Schaumschichten von 5 bis 10 cm die darunter liegende Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit nicht mehr erreicht. Der generelle Einfluss von Wärmestrahlung auf die Stabilität von Schäumen ist dagegen weitgehend unbekannt.

2.4 Löschwirkung von Wasserdampf

Wasserdampf als Löschmittel ist seit Langem bekannt. Allerdings muss im Verbrennungsbereich, d.h. in den Flammen eine Konzentration von Wasserdampf von etwa 360 g/m³ erreicht werden. Unterhalb dieser Konzentration befindet sich das Mehrkomponenten – Gemisch bestehend aus brennbaren Dampf, Luft und Wasserdampf innerhalb seiner Zündgrenzen und brennt damit. Mit dem aus dem Schaum entstandenen Wasserdampf ist es deshalb unmöglich die Verbrennung zu unterbinden. Eine direkte Beeinflussung kann günstigstenfalls im Nahbereich der Schaumschicht oder unmittelbar von der Schaumschicht erwartet werden, weil in diesen Bereichen die Wasserdampfkonzentration noch ausreichen könnte. Da allerdings von der Schaumschicht die Geschwindigkeit des Massestroms durch die Verdampfung und Erwärmung der Flamme bestimmt wird, wird auch die Wasserdampfkonzentration schnell abgebaut. Die Wirkung des Wasserdampfes als inertes Löschmittel kann beim Einsatz von Schäumen mit Sicherheit zunächst vernachlässigt werden.

2.5 Kühlwirkung des Drainagewassers

Eine Abkühlung der Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit wird in jedem Fall erfolgen. Mit der Abkühlung sinkt der Dampfdruck der brennbaren Flüssigkeit und die Massestromdichte unterhalb der Schaumdecke wird sinken. Gleichzeitig werden die Wechselwirkungen zwischen den Grenzflächen stabiler. Die bisher frei beweglichen hydrophoben Reste der Tenside fixieren sich an der hydrophoben Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit. Dabei ist infolge der geringen Löslichkeit stark polarer perfluorierter Verbindungen in nichtpolaren organischen Verbindungen nicht klar, wie diese Wechselwirkungen realisiert sind.

Es ist aber deshalb zu erwarten, dass sich die perfluorierten Tenside immer an den Oberflächen der brennbaren Flüssigkeit aufhalten und ein Verschwinden der grenzflächenaktiven Stoffe in einem Überschuss an Brandstoff ausgeschlossen sein dürfte.

Durch den Wasserfilm allein ist allerdings die geringe Neigung zur Rückzündung einer mit Fluortensiden kontaminierten Oberfläche nicht erklärbar.

3. Kenntnisse zur umweltschonenden Entsorgung von PFT

Bereits in den achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde unabhängig voneinander durch [Prescher und Wotzka 1983] und [Schröder 1991] auf die Persistenz von PFT verwiesen. Während Prescher und Wotzka erkannten, dass die Fluortenside nur einem primären Abbau unterliegen und danach durch die üblichen Methoden nicht mehr erfassbar sind (Methylenblau Verfahren), wies Schröder nach, dass sich nach dem Primärabbau die persistenten Perfluorreste nahezu vollständig im Belebtschlamm wiederzufinden waren. Nach der Verbrennung des Belebtschlammes konnte der Fluoranteil quantitativ als Fluorid wiedergefunden werden.

Diese Aussagen weisen auf eine Möglichkeit hin, die PFT in bestimmten Produktionsbereichen auch weiterhin als effizientes Löschmittel zu erhalten.

Im Brandfall großer Produktionsbereiche bestehen seit langem Forderungen zur Rückhaltung von gebrauchten Löschwasser [LöRüRl 2001]. Das gebrauchte Löschwasser wird in der Regel in den Kläranlagen des Großbetriebes entsorgt. Die Biologie dieser Anlagen wird einen wesentlichen Teil der PFT primär abbauen und die perfluorierten Reste finden sich im Belebtschlamm wieder. Belebtschlämme aus Industriekläranlagen werden grundsätzlich verbrannt, so dass die organischen Fluorverbindungen mineralisiert werden. Allerdings kann je nach Abbaugeschwindigkeit und Abbaugrad der PFT im geklärten Abwasser, insbesondere nach einem Großereignis der Primärabbau nicht vollständig ablaufen, so dass im geklärten Löschwasser Fluortenside in unterschiedlichen Mengen vorhanden sein können.

Um diese Tensidanteil ebenfalls sicher zu entsorgen sollten Untersuchungen zur Entwicklung tensidspezifischer Sensoren durchgeführt werden, die eine sichere Dedektierung im Abwasser zulassen. Dieser Abwasseranteil sollte dann einer Spezialbehandlung zugeführt werden. Zielsetzung dieser Nachsorgemaßnahmen müsste ein effizientes Verfahren zur Absorption geringer Tensidanteile in geklärten Abwässern zu entwickeln. Zur Absorption von Löschwässern wurden Untersuchungen durch [Pohl und Wienecke 1996] ausgeführt. Daneben sollte aber auch bekannte Verfahren, wie die Absorption an Aktivkohle Berücksichtigung finden. Die Lösung zur quantitaiven Entsorgung gebrauchter Löschwässer mit PFT Zusätzen würde zumindest in den bereichen der Chemieindustrie und der großen Tanklager eine für längere Zeiträume zu akzeptierende Variante sein.

4. Schwerpunkte zur Entwicklung hocheffizienter Schaummittel

Die Schwerpunkte für die Entwicklung neuer Schaummittel zur Ablösung der gegenwärtig genutzten fluorhaltigen AFFF – Schaummittel werden vor allem in der wissenschaftlichen Durchdringung der Wechselwirkungen zwischen den drei Phasen bei der Brandbekämpfung mit Schäumen gesehen. Es muss sowohl der Stofftransport aus der brennbaren Flüssigkeit durch die Schaumschicht als auch der Energietransport von der Flamme zur Flüssigkeitsoberfläche bzw. zur Schaumschicht betrachtet werden.

Ausgangswerte zur Charakterisierung der Vorgänge zwischen Schaumschicht und Flüssigkeitsoberfläche sind durch die unterschiedlichen Verhalten der bekannten Schaummittel gegeben.

Für die Bewertung der Vorgänge an der Phasengrenze Schaum / brennbare Flüssigkeit sollten vor allem die Konzentrationen der Tenside im Oberflächenbereich bestimmt werden. Den Löslichkeiten der Tenside in der organischen Phase sollte besondere Beachtung geschenkt werden. Da offensichtlich die Orientierung der Fluortenside an der Oberfläche der brennbaren Flüssigkeit sehr schnell abläuft, sollten auch kinetische Untersuchungen zur Ausbildung der Grenzschicht erfolgen. In diese Untersuchungen müssen auch die in den Schaummitteln vorhanden Zusatz- und Hilfsstoffe einbezogen werden, weil durch synergistische Wirkungen auch eine Verstärkung mancher Eigenschaften erfolgen kann. In ähnlicher Weise muss auch die Temperaturabhängigkeit dieser Vorgänge berücksichtigt werden, weil beispielsweise die Wirkung der Fluortenside im Hin-

blick auf eine Rückzündung gegenüber allen übrigen gebräuchlichen Tensiden erheblich ist, aber während des Löschprozesses der Wasserfilm erst langsam seine Wirksamkeit entfaltet. Dies ist an den kleinen Restflammen während des Löschprozesses sehr deutlich erkennbar.

Die Bewertung des Stofftransportes durch den Wasserfilm und die Schaumschicht kann zunächst als Diffusionsproblem aufgefasst werden, bei dem der Durchgang des Flüssigkeitsdampfes durch die Lamelle / Flüssigkeitsfilm die zeitlich bestimmende Größe sein wird. Da aber auch innerhalb der Schaumschicht Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeitsdampf und Tensiden nicht auszuschließen sind, muss dieser Vorgang berücksichtigt werden. Das Problem wird dadurch erschwert, dass währen der Diffusion der Schaum altert und durch die Drainage des Wassers sowohl die Dicke der Schaumlamellen verringert werden als auch die Konzentration der Tenside an den Grenzflächen.

Für die Drainage könnten die Modelle der FOAMSPEX – Untersuchungen [Person et al. 2001] einbezogen werden.

Die Stofftransport infolge Kavernenbildung mit nachfolgendem Durchtritt kompakter mit Flüssigkeitsdampf gefüllter Blasen durch den Schaum wird anscheinend durch besonders stabile Schäume mit geringer Drainage gefördert. Da hier die Flüssigkeitslamellen über längere Zeiträume relativ viel Schaummittellösung enthalten, verändert sich die Viskosität der Schaumdecke langsamer, die Verschiebbarkeit der Schaumblasen bleibt länger erhalten und gleichzeitig ist die Diffusion durch die größere Schichtdicke der Lamellen verzögert. Es kommt zur Ansammlung von Flüssigkeitsdämpfen an der Grenzfläche und letztlich zur Kavernenbildung. Die Verschiebbarkeit der Schaumschicht ermöglicht der Dampfblase den Durchtritt. Zum rheologischen Verhalten von Schäumen sind gegenwärtig nur die Untersuchungen von Kretzschmar an Schäumen auf der Basis von Mehrbereichsschaumbildnern bekannt. Es wurde festgestellt, dass sich während der Entwicklungszeit eines Schaumaggregates diese Eigenschaften signifikant verändern. Unmittelbar nach der Erzeugung von Schaum kann dieser näherungsweise als Newtonsche Flüssigkeit betrachtet werden. Mit dem Beginn der Drainage verändert sich das rheologische Verhalten. Der Schaum verhält sich in dieser Phase wie eine nicht Newtonsche Flüssigkeit. Mit zunehmender Austrocknung nehmen die Lamellen innerhalb der Schaumschicht eine gleichmäßige Struktur an und sind praktisch ohne Zerstörung der Lamellen nicht mehr verschiebbar. In dieser Phase verhält sich die Schaumschicht wie ein Binghamscher Körper, der als in sich stabiler Körper auf der wässrigen Drainageflüssigkeit bewegt werden kann. Die Wechsel des viskosen Verhaltens üben einen sehr starken Einfluss auf die Stabilität der Schaumschicht aus.

Das Absorptionsverhalten der Schäume und Wasserfilme sollte gleichfalls in die Untersuchungen aufgenommen werden. Diese Untersuchung könnten Aufschluss über die Elastizität und die Belastbarkeit der Schaumlamellen geben. Ein entscheidender Faktor wäre gegeben, wenn der Nachweis erfolgen könnte, dass Schaumschichten die Rückstrahlung der Flammen auf die Flüssigkeitsoberfläche vollständig verhindern.

Gleichzeitig muss allerdings geklärt werden, inwieweit eine thermische Belastung der Schaumdecke die Durchlässigkeit gegenüber Flüssigkeitsdämpfen beeinflusst.

5. Forschungskooperation

Diese unfangreiche Forschungsarbeit, die notwendig wird infolge der Verbote von PFT erfordert die Zusammenarbeit der Forschungsbereiche der chemischen Industrie, der Schaummittelhersteller, Forschungsbereiche der Kolloid- und Grenzflächenchemie, der Angewandten Forschung im operativen Brandschutz sowie der Anwender effizienter Löschmittel im Industriebereich.

Autor

Dr. G. Pleß, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt,
Biederitzer Straße 5, 39175 Heyrothsberge

Literatur

[Kretzschmar und Reichel 1976] Kretzschmar, A.; Reichel, H.: Untersuchungen zur Permeation von Methanol durch Schaumlamellen, Dissertation, Universität Halle, 1976

[Kretzschmar 1989] Kretzschmar, A : Ein Modell für die Brandbekämpfung mit Schäumen auf der Grundlage experimenteller und rechnerischer Untersuchungen, Dissertation B Universität Halle 1989

[Persson et al. 2001] Persson, B.; Lönnermark, A.; Persson, H.; Mulligan, D.; Lancia, A.; Demichela ; M. : Foamspex – Large Scale Foam Application, SP Fire Technology, SP-Report 2001 :13

[Prescher und Wotzka 1983] Zum Umweltverhalten von Fluortensiden. Teil 2. Untersuchung der biochemischen Abbaubarkeit, Acta hydrochim. hydrobiol. 13 (1983) 1, 17-24

[Schröder 1991] Schröder, F.: Fluorhaltige Tenside - Eine Herausforderung für die Umwelt? Teil 1 Anionische und Kationische Tenside, Sonderdruck aus Vom Wasser 1991

[Tuve et al. 1968] H. B. Peterson; R. L. Tuve; E. J. Jablonski; R. R. Neill: Fire Equipment Tests aboard the CVA-62 related to improved Aircraft carrie safety, Naval Research Laboratory, Washington DC 1968