

Fluorhaltige Schaumlöschmittel

- Richtige Auswahl und
umweltverträglicher Einsatz -



Thema: Taktik

Ausgabe: 05.07.2010 - Dipl.-Ing. (FH) Dieter Zwirner

Urheberrechte:

© 2010 Landesfeuerwehrschule Baden-Württemberg, Bruchsal. Alle Rechte vorbehalten



Baden-Württemberg

LANDESFEUERWEHRSCHULE

Fluorhaltige Schaumlöschmittel – Richtige Auswahl und umweltverträglicher Einsatz

Umweltgefährdende Rückstände von perfluorierten oder polyfluorierten Kohlenwasserstoffen (PFC) in Böden und Gewässer geraten immer stärker in die öffentliche Diskussion und werden zunehmend kritisch betrachtet. Mit dieser Problematik sind auch die Feuerwehren konfrontiert, denn PFC finden sich in Form von Fluortensiden (PFT) in allen filmbildenden Feuerlöschschäumen wieder.

Der vorliegende Beitrag gibt einen Überblick über mögliche Gefahren und Eigenschaften fluorhaltiger Verbindungen, Hilfestellung zur Schaumauswahl bei Bränden sowie Empfehlungen zur Minimierung belastender fluorhaltiger Schaumeinträge in die Umwelt.

Inhalt:

- Gefahren für Mensch und Umwelt durch PFC
- Chemie der poly- und perfluorierten Verbindungen
- Anwendungsbeschränkungen
- Problematik filmbildender Schäume
- Zusammenstellung der Schaumtypen
- AFFF- und MBS Schäume im Vergleich
- Empfehlungen zur PFC Minimierung in Schadenslagen

Einsatzregel !

Bei jeder Brandbekämpfung muss stets abgewogen werden zwischen der Umweltgefährdung durch Einsatz eines bestimmten Löschmittels und der Umweltbelastung durch den Brand und den darin involvierten Stoffen. Daher sind besonders beim Einsatz filmbildender Schaummittel Vorkehrungen zu treffen, die z.B. eine Umweltbelastung durch kontaminiertes Löschwasser oder durch die verwendeten Löschmittel verhindern oder zumindest verringern.

Gefahren für Mensch und Umwelt durch PFC

Erstmalig mit Bekanntwerden des sog. „PFC-Skandals“ im Hochsauerlandkreis im Mai 2006 wurden erhebliche Belastungen der Böden und Oberflächengewässer durch per- und polyfluorierte Fluorkohlenwasserstoffe entdeckt. Ansässige Landwirte behandelten ihre Land- und forstwirtschaftlichen Kulturen mit als Bioabfallgemisch deklariertem Dünger, der PFC-haltigen Klärschlamm enthielt. Proben des Düngers zeigten aber, dass mit dem Gemisch industrielle Abfälle illegal entsorgt wurden. Ein nahegelegener Stausee der zur Trinkwassergewinnung benutzt wurde, war durch Ausschwemmungen der Böden in hohem Maße mit PFC belastet. Untersuchungen fanden bei der Bevölkerung im Blutbild erhöhte Konzentrationen der Verbindungen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). PFOS zählen zur Gruppe der perfluorierten Tenside (PFT), während PFOA's als Zwischenprodukt perfluorierter Verbindungen sowie als potentielles Abbauprodukt fluorierter Polymere anfallen.

In den USA wurde Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) hauptsächlich von 3M für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten hergestellt, darunter das erste AFFF Schaumlöschmittel, das mit der Bezeichnung „Light Water®“ in den sechziger Jahren auf dem Markt gebracht wurde. Mit dem Rückzug der Firma 3M aus der Produktionssparte „Fluortenside“ im Jahre 2002 kamen allerdings Zweifel an der ökologischen Eignung dieses bis dahin als weitgehend unbedenklich eingesetzten Produkts auf. Anlass hierzu waren u.a. auch Befunde erhöhter Werte von PFOS im Blut einiger Mitarbeiter.

Nach heutigem Wissenstand ist die schädliche Wirkung von PFOS nachgewiesen. PFOS fielen lange durch das Sieb der Früherkennung von Schadstoffen, weil sie nicht in großen Mengen produziert werden und in der Umwelt schwer nachzuweisen sind. In Langzeit-Tierversuchen bewirkten sie dann aber Veränderungen der Schilddrüsenhormone bei Affen und Vergiftungserscheinungen in der Leber von Ratten bis hin zu bösartigen Tumoren. Ob und wie sich die tierexperimentellen Befunde auf Menschen übertragen lassen, ist ungewiss. Jedenfalls reichern sich PFOS über die Nahrungskette an und zeigen eine extrem lange Verweildauer im menschlichen Körper. PFOS passieren Kläranlagen ohne Abbau, reichern sich im Klärschlamm an und gelangen mit dem gereinigten Abwasser ins Oberflächenwasser, dann ins Grundwasser und schließlich ins Trinkwasser.

Von dort lassen sie sich nur aufwendig mit Aktivkohlefiltern beseitigen. Sie sind persistent (werden nicht abgebaut), sind zumindest teilweise bioakkumulierend (sammeln sich in der Nahrungskette und im Körper an) und wirken zudem toxisch (giftig).

Chemie der poly- und perfluorierten Verbindungen

Wir kennen die Verwendung dieser zahlreichen chemischen Verbindungen aus vielen Bereichen; Wir finden sie zum Beispiel in Antihalt-Beschichtungen von Pfannen (Teflon®), in Hydraulikflüssigkeiten, als Netzmittel in der Galvanik, in wasserabweisender Bekleidung (z.B. als Gorotex® oder Sympatex®), in Imprägnierungsmitteln von Textilien, Teppichen, Polstermöbel oder Papier um diese fett-, öl- und wasserabweisend zu machen.

Chemisch gesehen bestehen PFC aus Kohlenstoffketten verschiedener Längen, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (perfluoriert) oder teilweise (polyfluoriert) durch Fluoratome ersetzt sind. Diese Bindung ist äußerst stabil; sie lässt sich nur unter hohem Energieaufwand trennen. Poly- oder perfluorierte Verbindungen sind daher in der Umwelt nicht abbaubar. „Normale“ Abbauprozesse mit Wasser, Luft, Licht oder Bakterien können die Bindung nicht zerstören.

Poly- oder perfluorierte Verbindungen kommen in der Natur nicht vor, sie sind vom Menschen geschaffen. Sie lassen sich nur durch Hochtemperaturverbrennung mit Reinigung der Abluft entsorgen.

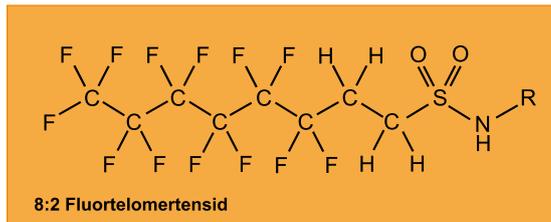
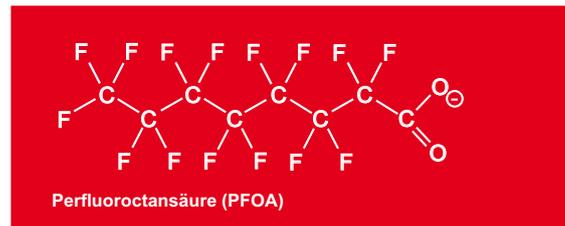
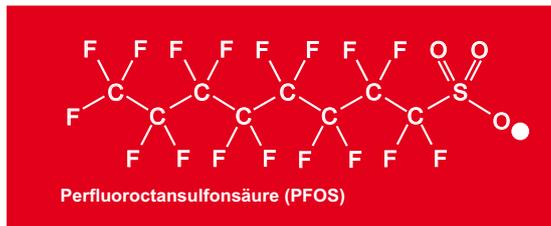
Grob lassen sich folgende fluororganische Verbindungen unterscheiden:

- Kurzkettige, gasförmige Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Fluorkohlenwasserstoffe (FKW) mit ein bis vier Kohlenstoffatomen. Sie haben ein hohes Treibhauspotenzial, FCKWs schädigen die Ozonschicht.

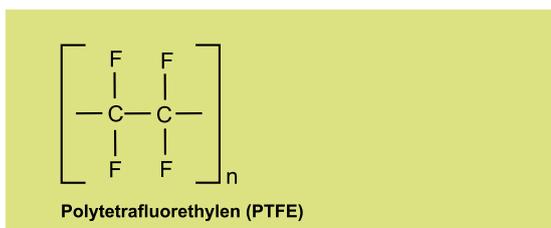


verboten
kritisch
unbedenklich

- Fluororganische Verbindungen mit 4 bis 14 Kohlenstoffatomen. Zu dieser Gruppe gehören Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren, deren bekannteste Vertreter PFOA und PFOS sind. Sie finden sich am häufigsten in der Umwelt. Auch die so genannten Fluortelomere zählen zu dieser Gruppe.



- Langkettige, feste Fluorpolymere (z.B. Teflon).



- Fluorierte Polymere. Polymere mit einem Grundgerüst ohne Fluor mit kurzen, perfluorierten „Nebenarmen“. Sie verleihen den Produkten die wasser- und schmutzabweisenden Eigenschaften perfluorierter Verbindungen (z.B. Imprägniermittel).

Anwendungsbeschränkungen

Mit der Richtlinie 2006/122/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates zur dreißigsten Änderung der Richtlinie 78/769/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedsstaaten für Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung gewisser gefährlicher Stoffe und Zubereitungen (Perfluorooctansulfonate) wurde die Verwendung von Perfluorooctansulfonsäure (PFOS) und deren Derivaten erheblich eingeschränkt. Perfluorooctansulfonsäure und deren Derivate dürfen seither als Stoff oder Bestandteil von Zubereitungen nur noch in einer Konzentration von weniger als 0,005 Massen-% verwendet werden.

Von dieser Regelung ausgenommen sind die vor dem 27. Dezember 2006 in Verkehr gebrachten PFOS-haltigen Feuerlöschmittel (Schaummittel). Diese dürfen noch bis zum 27. Juni 2011 verwendet werden.

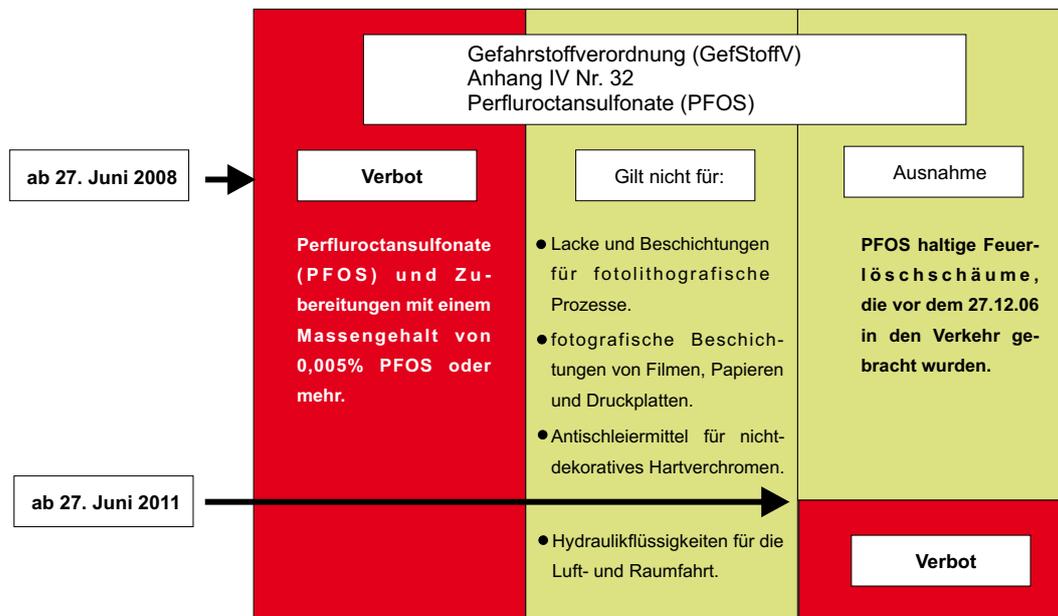


Abbildung: Verwendungsverbot für PFOS

Problematik filmbildender Schäume

Der erste dokumentierte Schadensfall in Deutschland war ein Großbrand in St. Wendel, Saarland im Mai 2007, bei dem ca. 30 t Feuerlöschschäume eingesetzt wurden. Die anfallenden Löschwässer waren PFOS belastet, konnten nicht vollständig zurückgehalten werden, so dass kleinere Gewässer verunreinigt wurden.

Dass solche Großbrände häufiger vorkommen können als erwartet, zeigen Beispiele aus dem Jahr 2008 bei einem Reifenlager - Großbrand in Rodenbach (Kreis Kaiserslautern) oder der Großbrand einer Matratzenfirma in Reilingen (Rhein-Neckar-Kreis). In allen Fällen mussten sehr große Mengen an Feuerlöschschäumen eingesetzt werden, um überhaupt die Brände löschen zu können. Da auch AFFF Feuerlöschschäume in unterschiedlichen Mengen mitverwendet wurden, kam es im Bereich des Bauwerkes, Erdreiches und Grundwasser jeweils zu massiven Einträgen von PFC, wodurch Sanierungskosten in Millionenhöhe entstanden.

Bis in das Jahr 2002 hinein enthielten AFFF - Schaumlöschmittel PFOS in Konzentrationen von ca. 1-6 %. Ab diesem Zeitraum werden seither sogenannte Telomer-Fluortenside verwendet, die nicht mehr über die nachgewiesene Toxizität der PFOS verfügen. Auch ein biologischer Abbau zu PFOA mit ähnlich negativen Eigenschaften ist nicht mehr möglich.

Bei einigen Anwendungen ist der außerordentliche Nutzen jedoch offensichtlich oder mögliche Alternativen sind mit einem kleineren Wirkungsgrad verbunden. Deshalb erlaubt die Gefahrstoffverordnung (GefStoffV) Anhang IV Nr. 32 den Verbrauch von Restbeständen PFOS - haltiger Feuerlöschschäume bis zum 27. Juni 2011.

Gleichwohl werden auch sonstige poly- und perfluorierten Verbindungen wegen ihrer schlechten biologischen Abbaubarkeit (persistens) vom Umweltbundesamt (UBA) als kritisch bewertet.

Durch die bestehende Übergangsregelung für Restmengen PFOS - haltiger Schaummittel, problematischerweise aber auch deshalb, weil nach dem Stand der Technik ohne Fluortenside keine filmbildenden Schäume zu erzeugen sind ist davon auszugehen, dass bei Großbränden wie Beispiele in jüngster Vergangenheit zeigen, wohl auch in Zukunft immer wieder PFC durch Löschmaßnahmen in die Umwelt freigesetzt werden kann.

Ab Juni 2011 dann nicht mehr in Form von PFOS und deren Abbauprodukten aber anderer Ersatz-Fluorverbindungen, für die bis heute noch keine endgültig gesicherten ökologischen Aussagen vorliegen.

Zusammenstellung der Schaumtypen

Feuerlöschschaum ist ein spezieller Schaum, der größtenteils aus Luft sowie Wasser und einem tensidhaltigen Schaummittel, besteht. Feuerlöschschaum wird insbesondere als Löschmittel zur Bekämpfung von Bränden der Brandklasse B (brennbare Flüssigkeiten) in besonderen Fällen aber auch in den Brandklassen A (brennbare Feststoffe) eingesetzt.

Als das älteste Schaummittel für Löschzwecke im Luftschaumverfahren wurde in den zwanziger und dreißiger Jahren **Proteinschaum (PS)** auf der Basis wasserlöslicher Eiweißprodukte durch chemischen Aufschluss organischer Rohstoffe wie Huf- oder Hornmehl gewonnen. Mit Proteinschaummittel lässt sich nur Schwertschaum erzeugen, der jedoch über eine außerordentliche Haftfähigkeit und hohe Feuerwiderstanddauer verfügt.

Proteinschaummittel werden leicht durch Bakterien zersetzt und sind auch mit Zugabe von Konservierungsstoffen nur begrenzt haltbar. Bei den kommunalen Feuerwehren werden sie heute kaum noch verwendet.

*Schaumtyp	Schaum - Kurzzeichen	Alkoholbeständige Variante „- AR“
Proteinschäume	PS	PS - AR
Fluorproteinschäume	FPS	FPS - AR
Filmbildende Fluorproteinschäume	FFFP oder 3FP	FFFP - AR
Mehrbereich - Schäume	MBS	nein
Filmbildende Schäume	AFFF oder A3F	AFFF - AR
Class-A-Foam-Schäume	CAFMS	nein
*siehe DIN EN 1568 Teil 1-4 AR: alcohol resistant		

Abbildung: Schaumtypen und Kennzeichnung

Im Verlauf der 50er Jahre gewannen die ersten synthetischen **Mehrbereich-Schaummittel (MBS)** auf der Grundlage synthetischer, waschaktiver Substanzen (Sulfoncarbontenside), zunehmend an Bedeutung. Sie sind heute bei kommunalen Feuerwehren am meisten verbreitet, da mit ihnen Schwer-, Mittel- und Leichtschaum erzeugt werden kann. Mehrbereichsschaum ist nicht alkoholbeständig.

Anfang bis Mitte der Siebziger folgten die **Fluor-Proteinschaummittel (FPS)** als Weiterentwicklung der Proteinschaummittel. Durch Zugabe kohlenwasserstoffabweisender Fluortenside gleitet der Schaum besser auf der Oberfläche der brennenden/brennbaren Oberfläche. Auch mit Fluor-Proteinschaummitteln kann nur Schwertschaum erzeugt werden; durch die wasserlöslichen Fluor-Tenside ist er ebenfalls nicht alkoholbeständig. Fluor-Proteinschäume sind in der Petrochemie weit verbreitet und werden für spezielle Anwendungen wie die der Tankbeschäumung („sub - surface“ oder „base - injektion“ Verfahren) eingesetzt.

Zeitgleich kamen die ursprünglich in den USA entwickelten wasserfilmbildenden Schäume (AFFF oder A3F) geschrieben auf engl. für Aqueous Film Forming Foam auf den Markt. Durch Zugabe spezieller Fluortenside bilden diese Schaummittel zwischen Schaum und brennender/brennbarer Oberfläche einen dampfdichten, wässrigen Flüssigkeitsfilm. Filmbildende Schäume sind insbesondere dort erforderlich, wo sich unter Berücksichtigung der Einsatzlage mit anderen Schaummitteln keine effiziente Löschwirkung erzielen lässt.

Aus der Kombination von alkoholbeständigen, gelfilmbildenden Schaummitteln mit AFFF-Schaummitteln entstanden schließlich in den achtziger und neunziger Jahren die für den universellen Einsatz bestimmten alkoholbeständigen AFFF-AR Schaumbildner. Die Alkoholbeständigkeit wird durch Hinzufügen der Bezeichnungen „ATC“ für „alcohol type concentration“ oder „AR“ für „alcohol resist“ an das Schaumkurzzeichen angehängt. Zeitgleich erfolgte die Entwicklung wasserfilmbildender Proteinschäume „FFFP“ für industrielle (petrochemische) Anwendungen.

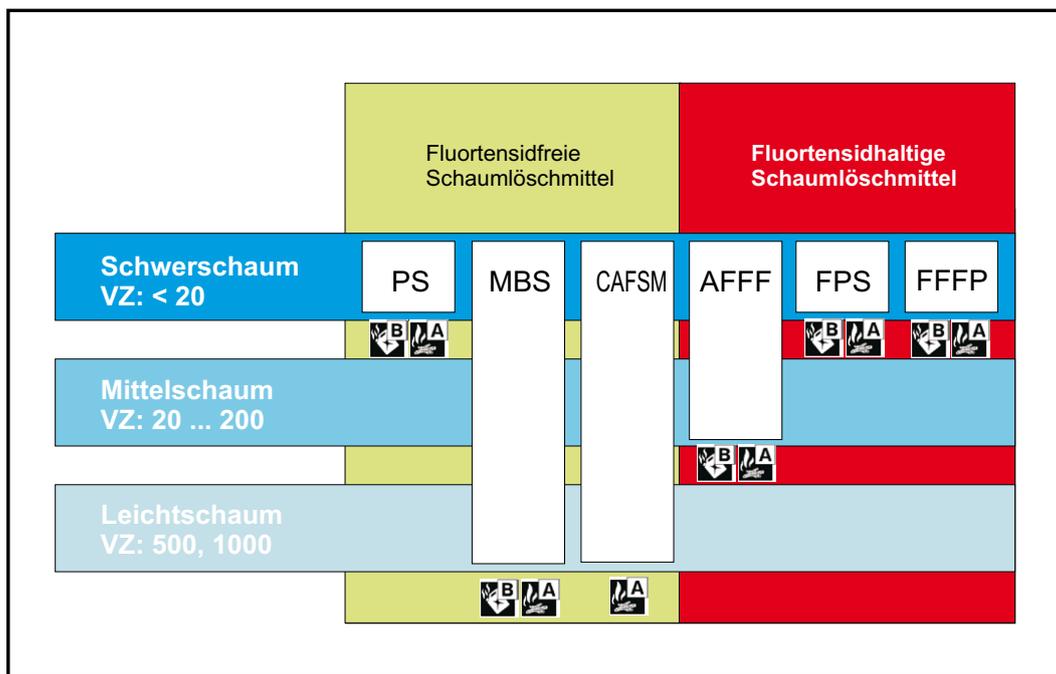


Abbildung: Fluortensidhaltige und fluortensidfreie Schäume

Class-A-Foam-Schaummittel (CAFSM) sind in den USA weit verbreitet, in Deutschland aber seltener im Einsatz. CAFSM wurden als Netz- und Schaummittel für die Brandklasse A entwickelt. Ursprünglich als Löschmittel bei der Waldbrandbekämpfung eingesetzt, können CAFSM auch unverschäumt bei Bränden in Gebäuden verwendet werden, da sie durch die starke Netzwirkung den Kühleffekt des Wassers gegenüber der Brandlast erhöhen. Es handelt sich bei diesen Schaummitteln im Prinzip um hochkonzentrierte Mehrbereichsschaummittel auf Basis besonders gut abbaubarer, synthetischer Tenside, die mit 0,1 % - 0,5 % als Netzmittel eingesetzt und schon bei 0,3 % - 0,5 % verschäumt werden können.

Filmbildende (AFFF) und MBS Schäume im Vergleich

Schaumlöschmittel, die neben den klassischen Bestandteilen wie Kohlenwasserstofftensiden und Glycolderivaten als eine weitere Komponente so genannte Fluortenside enthalten, werden als AFFF Schaumlöschmittel bezeichnet.

Im Unterschied zu herkömmlichen Kohlenwasserstoffensiden besitzen Fluortenside neben einer polaren, hydrophilen Baugruppe eine perfluorierte, hydrophobe und lipophobe Kohlenwasserstoffkette. Die polare Gruppe (rote Kugel) macht das Molekül wasserlöslich, während die perfluorierte Kette durch ihre Eigenschaften für die Fähigkeit sorgt, die Oberflächenspannung stark zu verringern und dadurch einen Wasserfilm auszubilden.

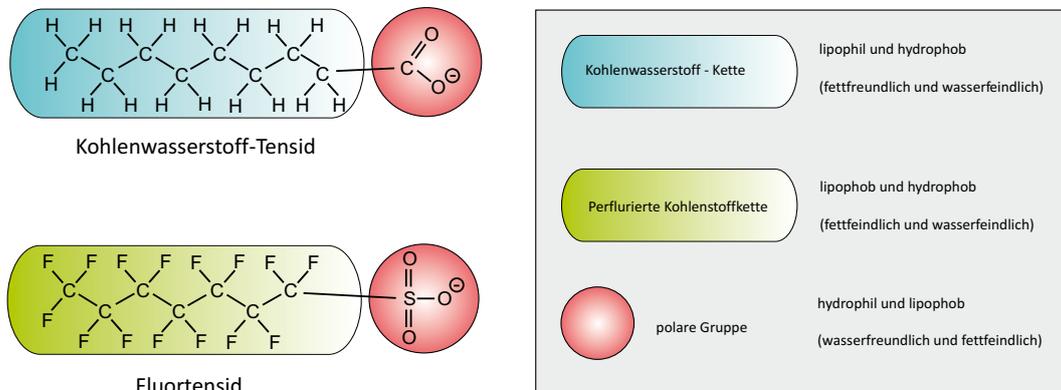


Abbildung: Aufbau von Tensiden für Schaumlöschmittel

Diese Eigenschaften können Kohlenwasserstoffenside nicht aufweisen. Die mit AFFF Schaumlöschmitteln erzeugten wasserhaltigen Duplexfilme von 10-30 µm Dicke zwischen Schaum und brennbarer Flüssigkeit, vergleichbar dem Film eines Tropfen Wasser auf Öl, verursachen besondere Effekte:

- Die schnelle Ausbreitung des Schaums auf der Flüssigkeitsoberfläche,
- die Ausbildung einer Barriere gegen den Austritt von Brandgütdämpfen und damit die Verhinderung einer Wiederentzündung an heißen Oberflächen,
- die „Selbtheilung“, d.h. der Wasserfilm fließt wieder von selbst zusammen, wenn er zum Beispiel durch hineinfallende Gegenstände beschädigt wird.
- Weiterhin verhindern die Fluortenside bei der direkten Abgabe des Schaumes die Aufnahme des Brandstoffes in diesen.

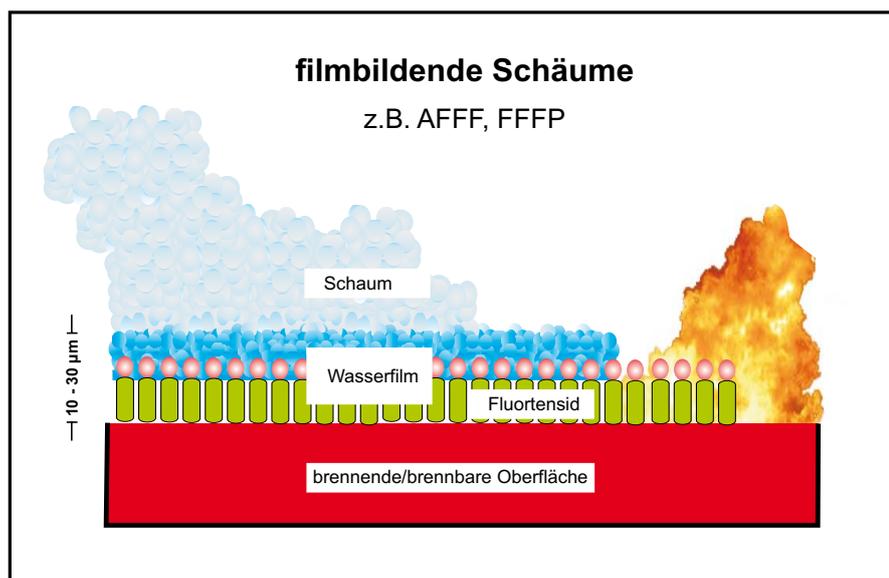


Abbildung: Wirkungsweise filmbildender Schäume

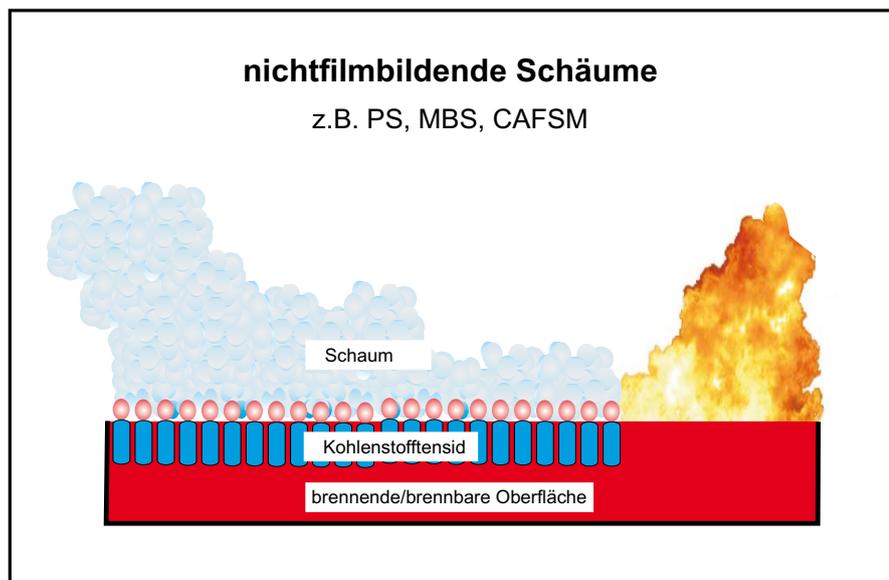


Abbildung: Wirkungsweise nicht - filmbildender Schäume

Filmbildende Schaumlöschmittel sind aufgrund dieser Eigenschaften bereits ohne bzw. mit niedriger Verschäumung wirksam. Bei Flüssigkeitsbränden (Brandklasse B) sind sie in ihrer Effizienz den Mehrbereichschaummitteln (MBS) deutlich überlegen, weshalb dieser Feuerlöschschaum in der Petro- und chemischen Industrie, der Schifffahrt oder den Flughäfen als weitgehend alternativlos angesehen wird.

Für die Brandbekämpfung von Stoffen der Brandklasse A ist Wasser das bekannteste und am häufigsten eingesetzte Löschmittel. Die hervorragende Löschwirkung des Wassers ist in erster Linie auf sein außerordentlich hohes Wärmebindungsvermögen zurückzuführen. In welchem Maße das hohe Wärmebindungsvermögen des Wassers auch praktisch zur Geltung gebracht werden kann, hängt aber ganz wesentlich von seinem Zerteilungs- sowie dem Benetzungsgrad der brennenden/brennbaren Oberfläche ab. Dieser Wirkungsgrad ist bei Großbränden (z.B. von Reifenlager, Bereiche der Kunststoffproduktion, Holz-, Papier- oder der Abfallverwertung) durch Herablaufen, Abperlen, mangelnder Netzwirkung oder aufgrund der Geometrie des Brandraumes bzw. des Brandgutes häufig sehr gering – dies trotz massiven Wassereinsatzes.

Diese Problematik lässt sich durch den frühzeitigen Einsatz von Schwerschaum wesentlich verbessern. Durch die Haft- und Gleitfähigkeit des Schaumes sowie einer Herabsetzung der Oberflächenspannung auf der brennenden/brennbaren Oberfläche des Brandguts wird der Kühleffekt erhöht und zusätzlich ein Stickeffekt als Hauptlöscheffekt der Schäume erzeugt. Beide Effekte vermögen Mehrbereichs- und filmbildende Feuerlöschschäume gleichermaßen herbeizuführen. Zusätzlich wird der Wasserfilmeffekt des AFFF durch die bessere Wasserhaltezeit des MBS kompensiert. Wesentliche Vorteile durch den Einsatz filmbildender Schäume bei ausgedehnten Bränden der Brandklasse A sind daher kaum vorhanden - vielmehr aber eine mögliche Umweltgefährdung durch das Löschmittel selbst, weshalb für diese Anwendungen auf fluorhaltige filmbildende Schäume gänzlich verzichtet werden sollte.

Einsatzregel !

Zunächst ist es notwendig genau abzuwägen, ob fluorhaltige filmbildende Schäume zur erfolgreichen Brandbekämpfung überhaupt erforderlich sind.

Der Einsatz fluorhaltiger Schaumbildner bei ausgedehnten Bränden der Brandklasse A ist aus Umweltschutz- und haftungsrechtlichen Gründen gänzlich zu vermeiden und stattdessen Mehrbereichsschaummittel (MBS) und andere geeignete Sonderlöschmittel zu verwenden.

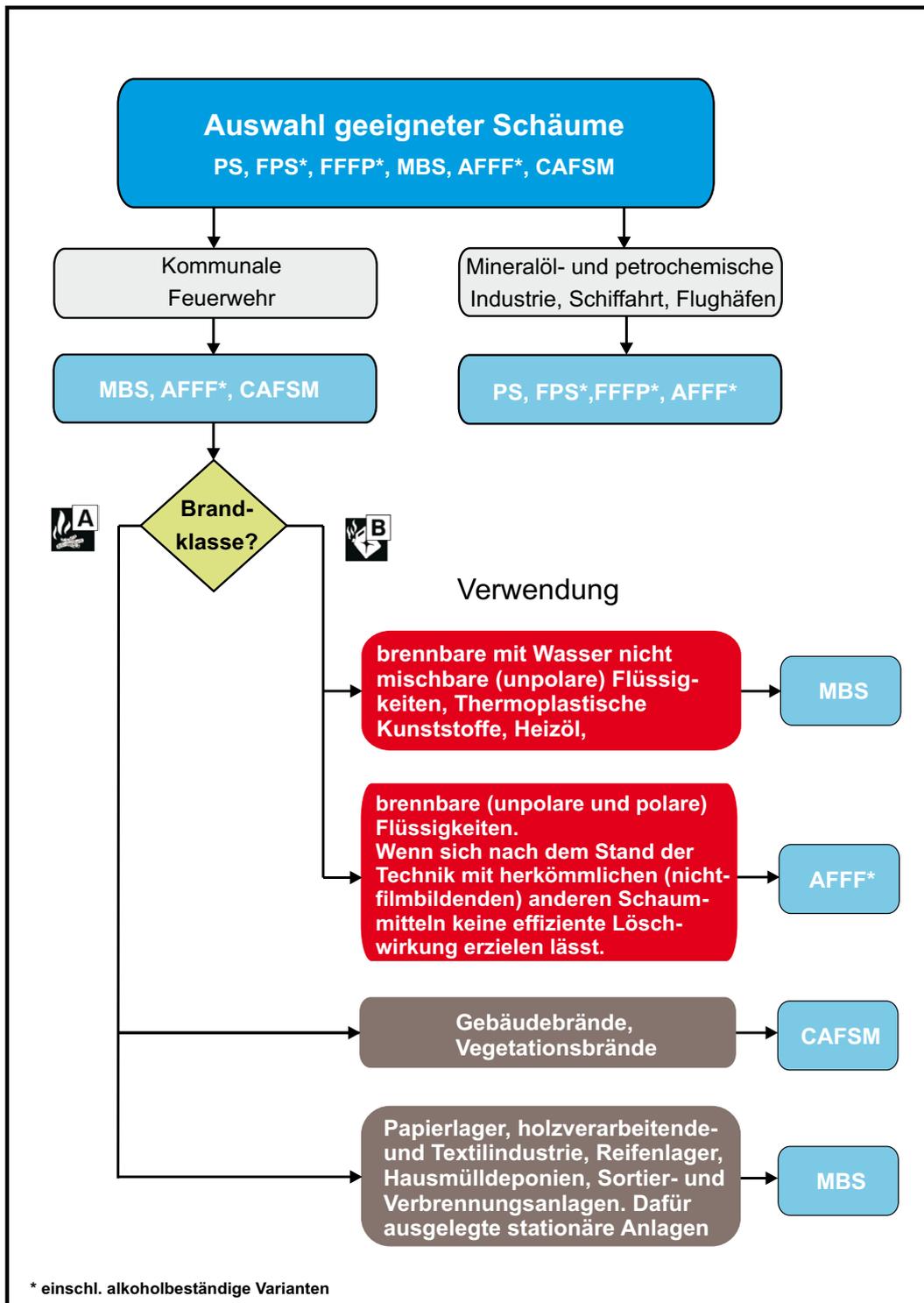


Abbildung: Auswahlkriterien für Schäume zur Brandbekämpfung

Empfehlungen zur PFC Minimierung in Schadenslagen

Die Auswahl eines Löschmittels muss immer auf das jeweilige Schutzziel abgestimmt sein, ebenso sind Umweltaspekte und Toxizität zu beachten und geeignete Maßnahmen zu treffen, negative ökologische Auswirkungen klein zu halten oder ganz zu vermeiden. Hierzu können folgende Hinweise hilfreich sein:

- Zukünftig nur dort AFFF Schaummittel zur Brandbekämpfung anwenden, wo andere Löschmittel deutlich weniger oder keine vergleichbare Löschleistung zeigen.
- Auf die Verwendung älterer PFOS haltiger AFFF Schaummittel möglich ganz verzichten.
- Bei der Nachforderung von Schaummitteln auf deren Eignung und Umweltverträglichkeit achten. Gegebenenfalls eine Eingangskontrolle und Selektion durchführen.
- Der Einsatz von AFFF Schaummittel bei Übungen und Test möglichst einschränken oder ganz vermeiden. Dabei folgende allgemeine Hinweise beachten:
 - Der Einsatz von Schaummitteln für Löschvorführungen ohne Übungs- und Erprobungscharakter muss aus Gründen des Gewässerschutzes unterbleiben.
 - In Wasserschutzgebieten und im Grundwassereinzugsgebiet von öffentlichen und privaten Trinkwassergewinnungsanlagen müssen Löschübungen unterbleiben. Ebenso im Zuflußbereich von und auf Oberflächengewässern sowie in sonstigen, wasserwirtschaftlich empfindlichen Bereichen wie Vorbehaltungsgebieten für die öffentliche Wasserversorgung, Karstgebieten, Gebieten mit flurnahen Grundwasser, Überschwemmungsgebieten und Feuchtbiotopen.
 - Schaummittel sollen auf befestigten Flächen mit Ablauf zu biologischen Kläranlagen zum Einsatz kommen. Die Zustimmung des Kläranlagenbetreibers ist einzuholen.
 - Die Verwendung von Schaummitteln, bei der die vorgenannten Bedingungen nicht einzuhalten sind, bedarf der Zustimmung der zuständigen Wasserbehörde. Ein Sicherheitsdatenblatt (vom Hersteller oder Vertreiber) des Schaummittels ist beizufügen.
- Maßnahmen zum Personenschutz treffen. Hautkontakt vermeiden, z.B. durch das Tragen von geeigneter Schutzkleidung.
- Gewässerschutzmaßnahmen vorsehen. Löschwasser so weit wie möglich auffangen und geordnet entsorgen. Entwicklung eines Löschwassermanagements, z.B.:
 - Wiederverwendbarkeit von Löschwasser prüfen,
 - als Löschwasserspeicher z.B. ortsfeste Löschwasserrückhalteeinrichtungen, Keller, Faltbehälter, transportable Behälter, Folien, Regenüberlaufbecken, Havariebecken oder ein verschließbares Kanalnetz nutzen.