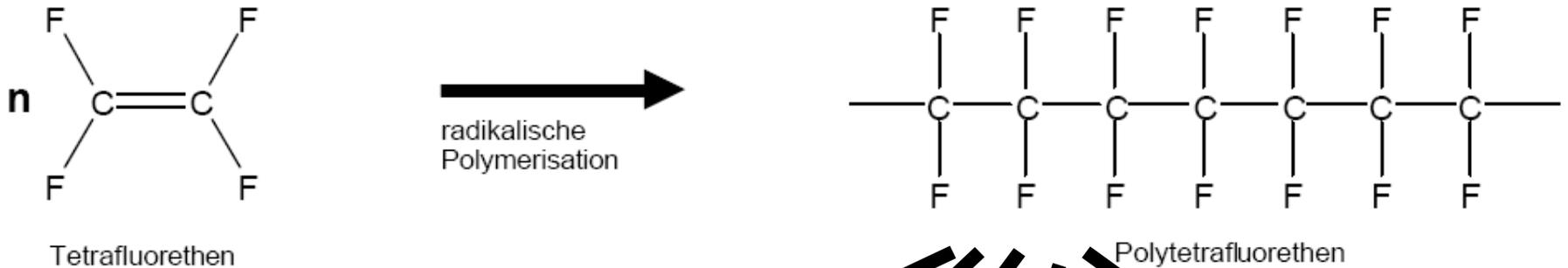


# Umweltproblematik PFC-haltiger Schaumlöschmittel



## Herstellung von Teflon



**Beschichtungen aller Art**

**Trockenschmierstoffe**

**Medizintechnik**

**Raumfahrt**

**Dichtungstechnik**

## Polytetrafluorethen im täglichen Leben

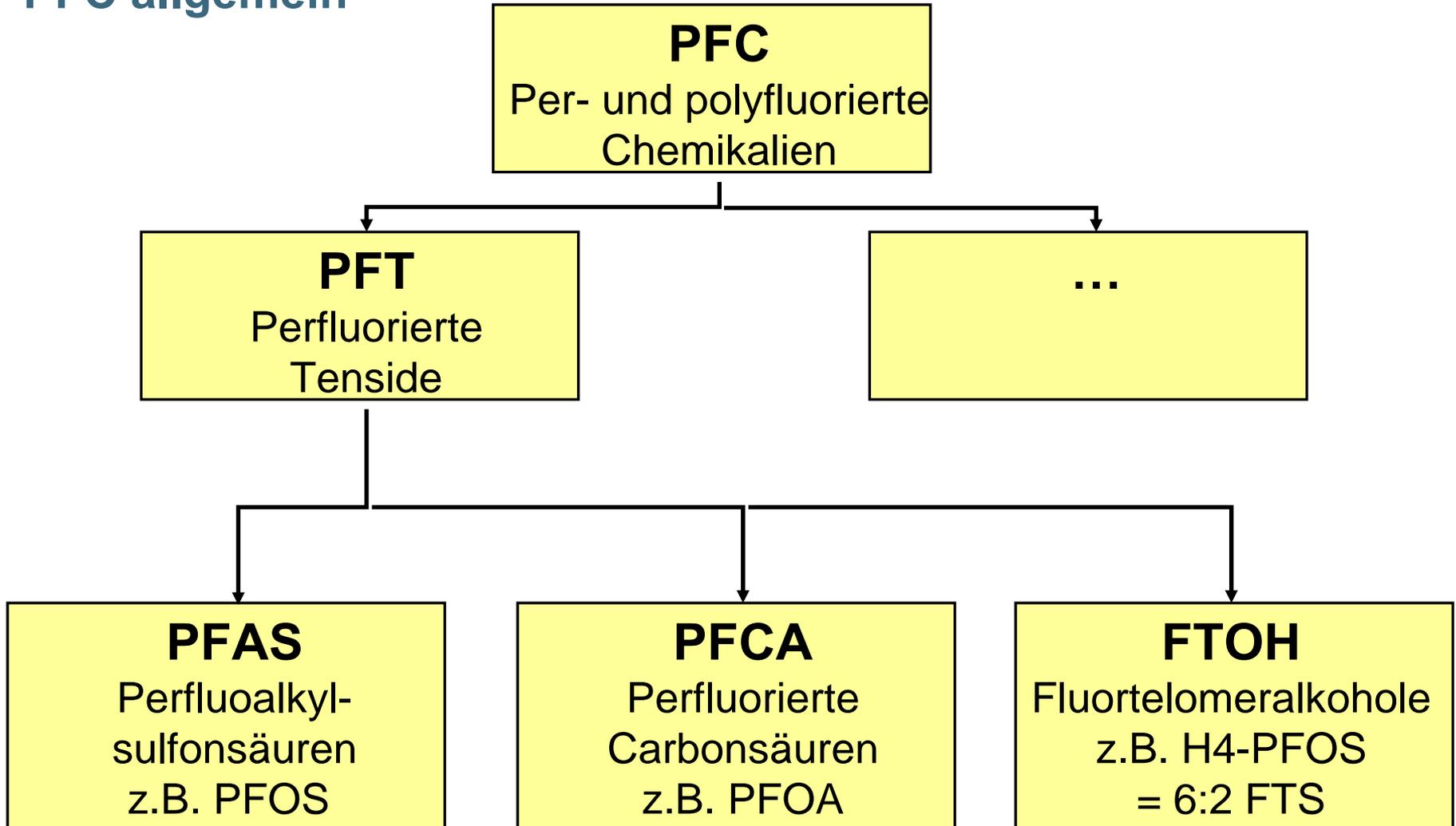
- Hitzebeständige Beschichtungen:
  - Tefal, Teflon, Hostaflon, Silverstone, Fluon, Neoflon....
- Textilien:
  - Scotchgard, Stainmaster...
- Technik:
  - Dichtungen, Beschichtungen, Umhüllungen....

## Perfluorierte Chemikalien – eine besondere Stoffklasse

Besondere Eigenschaften:

- chemisch extrem inert und widerstandsfähig
- hohe thermische Stabilität
- Öl-, Wasser-, Fett- und Schmutzabweisend

## PFC allgemein

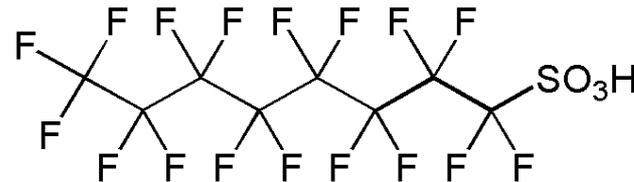


## PFC – Eigenschaften und Umweltverhalten

PFC (per- und polyfluorierte Chemikalien):

organische Verbindungen, an deren Kohlenstoffgerüst mehrere H-Atome (polyfluoriert) oder alle H-Atome (perfluoriert) durch F-Atome ersetzt sind

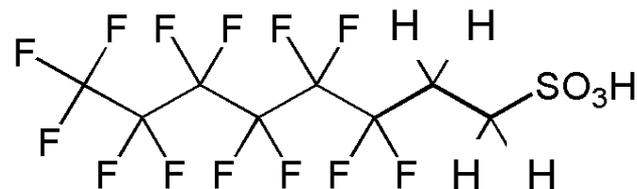
PFOS  
Perfluorooctansulfonsäure



PFOA  
Perfluorooctansäure



FTOH  
polyfluorierte Telomere  
z.B. H4PFOS



## Herstellungsverfahren

### 1. Elektrochemische Fluorierung (ECF-Verfahren von 3M)

- Entstehung verzweigter und linearer Isomere
- Entstehung länger- und kürzerkettiger Homologe
- ca. 30 – 45 % PFOS, Rest Nebenprodukte
- kostengünstig

### 2. Fluortelomerisierung

- Nur geradzahlige und lineare Homologe
- ca. 60 - 80 % Ausbeute, Rest länger- und kürzerkettige Homologe
- relativ teuer

## PFC – Eigenschaften und Umweltverhalten

### Eigenschaften

- gut wasserlöslich
- hohe thermische, chemische und biologische Stabilität
- schmutz-, farb-, fett-, öl- und wasserabweisend

→ hohe Mobilität  
→ hohe Persistenz

### Einsatzbereich

Textilindustrie, Fotoindustrie, Antihaftbeschichtungen, Papierveredelung, Galvanik, Feuerlöschschäume

### Toxikologische Eigenschaften PFOS

- reproduktionstoxisch
- potenziell krebserregend / krebserregend
- stark bioakkumulativ

# PFC-haltige Feuerlöschschäume

- Anwendung seit den 70-er Jahren (Patent von 3M seit 1963)
- Ausstieg von 3M aus der Produktion im Jahr 2000
- PFC-Problematik in Bayern öffentlich seit 2006 (Fa. Dyneon an der Alz)
- erste Nachweise von Löschschaum als Ursache für Klärschlammkontaminationen 2007
- bis heute etwa 15-20 Fälle bekannt, bei denen das Einleiten von schaumhaltigem Löschwasser in die Kanalisation oder Übungen auf dem KA-Gelände zu erhöhten Konzentrationen im Klärschlamm geführt hat

## Risk Assessment Report PFOS

- Auftrag im Jahr 2000 (Produktionsausstieg 3M / USA)
- Fertigstellung im Jahr 2004
- PFOS Verbotsverordnung Dezember 2006  
mit Ausnahmen

## Regulatorische Maßnahmen

- **Richtlinie 2006/122/EG vom 12. Dezember 2006:**  
Ergänzung der EU-Richtlinie zu Beschränkungen des Inverkehrbringens und der Verwendung (76/769/EWG) – PFOS - Dezember 2006 jetzt REACH–Verordnung, Anhang XVII
- **Ausnahmen:**
  - Antirefleksionsbeschichtungen für fotolithografische Verfahren
  - industrielle fotografische Beschichtungen
  - Antischleiermittel zum Verchromen und für sonstige galvanotechnische Anwendungen
  - Hydraulikflüssigkeiten
- **Aufbrauchfrist von PFOS in Feuerlöschmitteln, die vor dem 27. Dezember 2006 in Verkehr waren bis zum 27. Juni 2011**

## Situation in Bayern

- 08/2007 Anfrage der Grünen
- 12/2007 LT-Beschluss:

Die Staatsregierung wird aufgefordert,

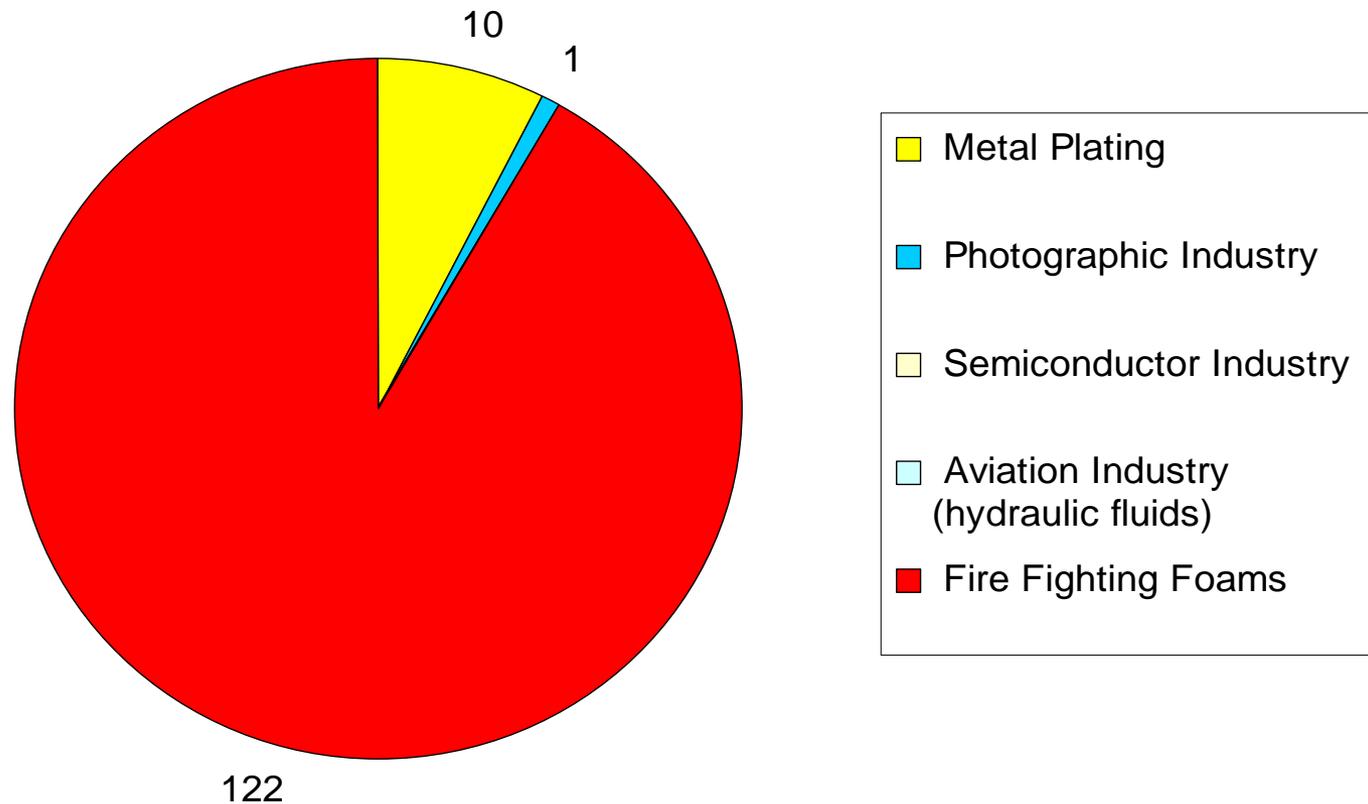
- die Kommunen in Bayern darüber in Kenntnis zu setzen, dass das Inverkehrbringen von Löschsäumen mit einem Gehalt von persistenten, bioakkumulierbaren und giftigen Perfluoroktansäuren (PFOS) über 0,005 % (seit 2010 0,001 % = 10 mg/kg) ab dem 27.06.2008 verboten wird,
  - über geeignete PFOS-freie Löschsäume zu informieren,
  - aufzufordern, ab sofort keine PFOS-haltigen Löschmittel mehr zu beschaffen und möglichst auf den Einsatz fluorbasierter Löschmittel zu verzichten.
  - dafür Sorge zu tragen, dass die Feuerwehren ihre PFOS-haltigen Löschsäume fachgerecht entsorgen und substituieren.
- IMS zu PFC-haltigen Schäumen 04/2008

### Bekannte größere Schadensfälle durch Löschschaum in Bayern

- Ingolstadt und Neustadt (Bayernoil): Langjährige Anwendung von PFC-haltigen Löschschäumen bei Übungen und 1 Großbrand. Folgen: erhebliche Kontamination von Grundwasser und Oberflächenwasser, in Neustadt Fische nicht mehr verzehrfähig
- Flughafen Nürnberg: Langjährige Anwendung von PFC-haltigen Löschschäumen auf ungesicherten Flächen bei Übungen. Folgen: Infolge Grundwassersanierung (LHKW; PAK, BTX) mit Einleitung des gereinigten aber noch PFC-haltigen Wassers (20 – 100 µg/l) in Oberflächengewässer weitreichende Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser. Untersuchungen laufen
- Militärflughäfen Penzing und Manching: Kontaminationen des Abwassers, Feuerlöschschaum zumindest wesentlich beteiligt, stark erhöhte Konzentrationen im Kanalnetz im Bereich der Feuerwachen

## PFOS-Verwendung

### Branchenspezifischer PFOS-Einsatz in t/Jahr (2004, OECD)



## "Grenzwertprobleme" Beispiel PFOS

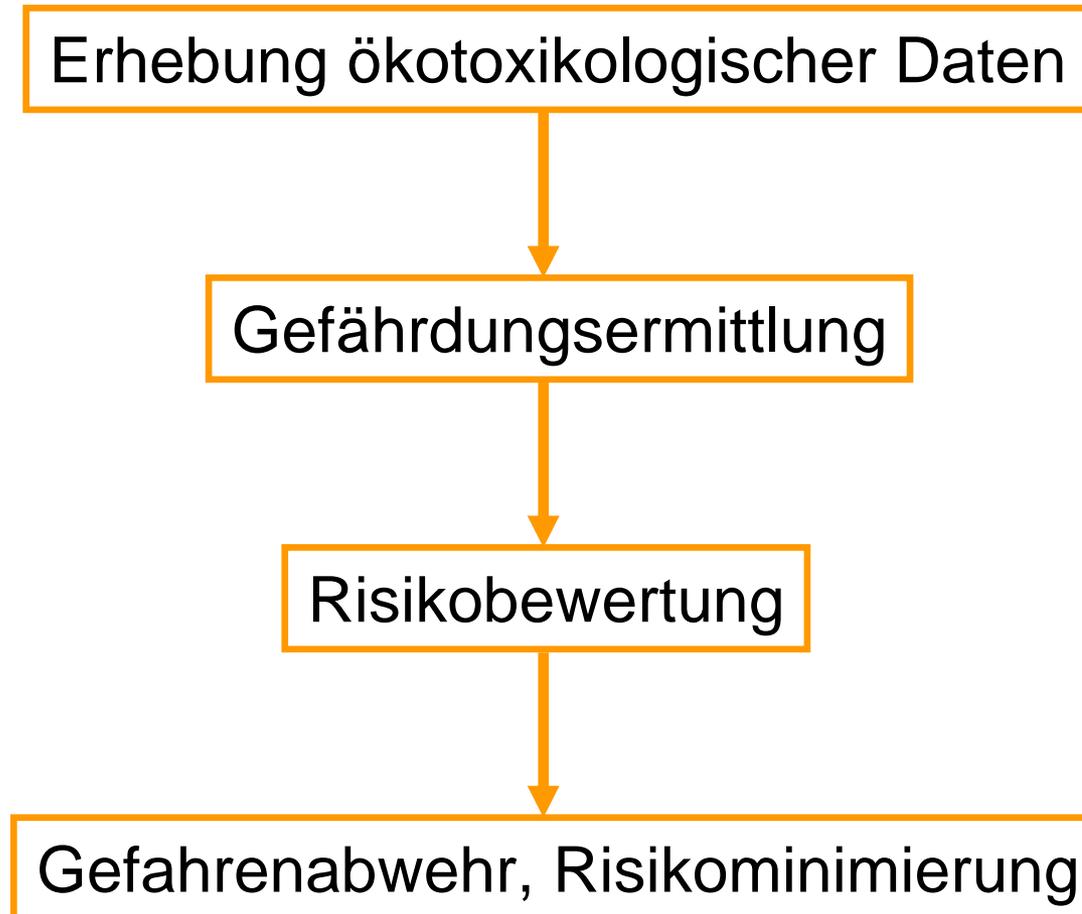
### **Prüfwert lt. Bodenschutzverordnung 30 mg/kg für Szenario "Kinderspielplatz"**

- Szenario Kinderspielplatz, nicht kanzerogene Stoffe
- Direktpfad Boden-Mensch orale Aufnahme
- Kleinkind 10 kg, Aufnahme 0,5 g Boden/d an 240 Tagen

### **Richtwert Klärschlamm 100 µg/kg**

- Pfad Boden-Grundwasser
- hohe Versickerungsneigung
- Richtwert Trinkwasser 0,3 µg/l

# Risikobewertung



Wie entsteht ein Grenzwert ?

aus Biotest LC 50

**PFOS**

3,6 mg/l

SF=100

Maximal akzeptable Konzentration

36 µg/l (in Bayern wg. aktueller Untersuchungen 50 ng/l)

$$QS_{biota\ Humans} = \frac{\overset{ADI}{0,1} \times \overset{TDI}{0,15} \times 70\text{ kg}}{0,115\text{ kg/d}} \text{ Durchschnittlicher täglicher Fischverzehr}$$

= 9,1 µg/kg

Fisch für den menschlichen Verzehr

$$/ (2800 (BCF_{fish}) \times 5 (BMF_{human})) = 14.000$$

0,00065 mg/l

**Umweltqualitätsnorm (WRRL) 0,65 ng/l**

## Bayerische Richtwerte für PFC-Belastungen im Grundwasser

Stoff	Vorläufiger Schwellenwert in µg/l	Begründung
Summe aus Perfluoroctansulfonsäure, Perfluoroctansäure und Perfluorhexansulfonsäure <b>PFOS + PFOA + PFHxS</b>	0,3	Übernahme aus Leitwert und vom LfU aus Vorsorgegründen wg. analogem toxikologischem Risikopotenzial um PFHxS ergänzt
Perfluorbutansäure <b>PFBA</b>	7,0	Übernahme aus Leitwert
Perfluorbutansulfonsäure <b>PFBS</b>	3,0	Übernahme aus GOW
Perfluorpentansäure <b>PFPA</b>	3,0	Übernahme aus GOW
Perfluorhexansäure <b>PFHxA</b>	1,0	Übernahme aus GOW
Perfluorheptansäure <b>PFHpA</b>	0,3	Übernahme aus GOW
Perfluorononansäure <b>PFNA</b>	0,3	Anlehnung an GOW für PFOA
Perfluordekansäure <b>PFDA</b>	0,3	Anlehnung an GOW für PFOA

## Bayerische Richtwerte für PFC-Belastungen im Boden

- Schädliche Bodenveränderungen und Altlasten:  
Die Ableitung von Prüf- und Stufenwerten zur Bewertung von Altlasten erfolgt im Einzelfall nach der im Merkblatt 3.8/1 festgelegten Systematik und sollte sich an den für Grundwasser genannten Schwellenwerten orientieren.
- Verwertung:  
Für die Summe der Konzentrationen von PFOS und PFHxS sowie PFNA und PFDA (perfluorierte Carbonsäuren mit Kettenlängen > C8) sollten im Eluat bei einer Verwertung folgende Werte eingehalten werden:  
Z0 und Z1.1: 0,3 µg/l  
Z2: 1,0 µg/l  
  
Für PFBS können aufgrund der niedrigeren (Öko-)Toxizität folgende Werte zugelassen werden:  
Z0 und Z1.1: 3,0 µg/l  
Z2: 10,0 µg/l

## Bayerische Richtwerte für PFC-Belastungen in Oberflächengewässern

Stoff	PNEC <sub>aquatisch</sub> (Predicted No Effect Concentration in µg/l)*	Quelle
Perfluorooctansulfonsäure <b>PFOS</b>	0,05	<b>Untersuchungen zur chroni- schen Wirkung auf Fische durch das LfU</b>
Perfluorooctansäure <b>PFOA</b>	570	<b>Risk Assessment Report</b>

Einstufung von PFOS als prioritärer Stoff im Rahmen der WRRL:  
Geplante UQN für Oberflächengewässer: **0,65 ng/l**

# Flächendeckende Untersuchung zu PFC-Belastung des Klärschlammes in Bayern

## Auswahlkriterien:

- landwirtschaftliche oder landschaftsbauliche Verwertung des Klärschlammes
- Ausbaugröße der Kläranlage > 1.000 EW
- Untersuchung auf 11 verschiedene PFT
- Vorsorgewert: 125 µg PFT / kg TM

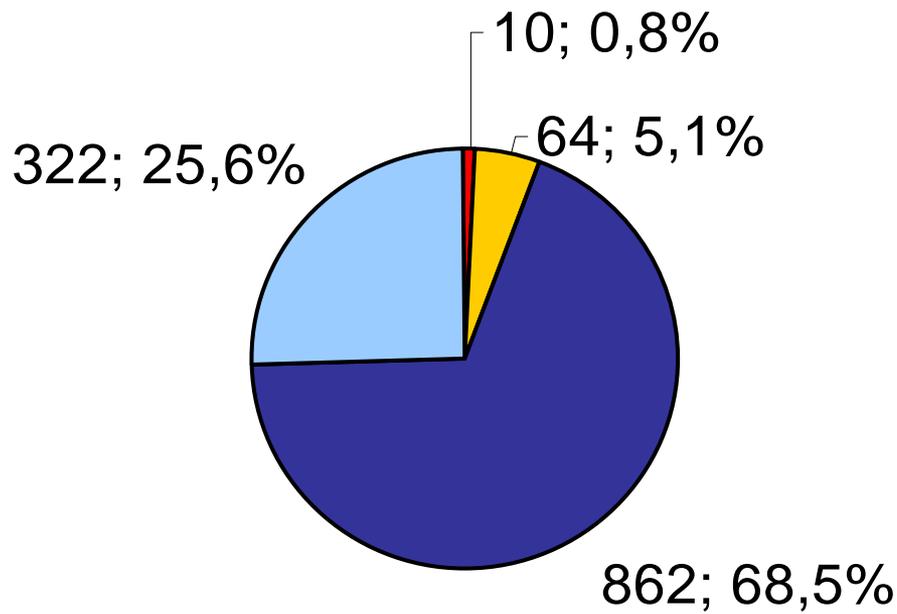
bei Überschreitung des Vorsorgewerts



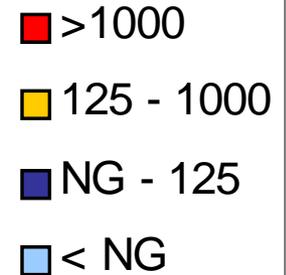
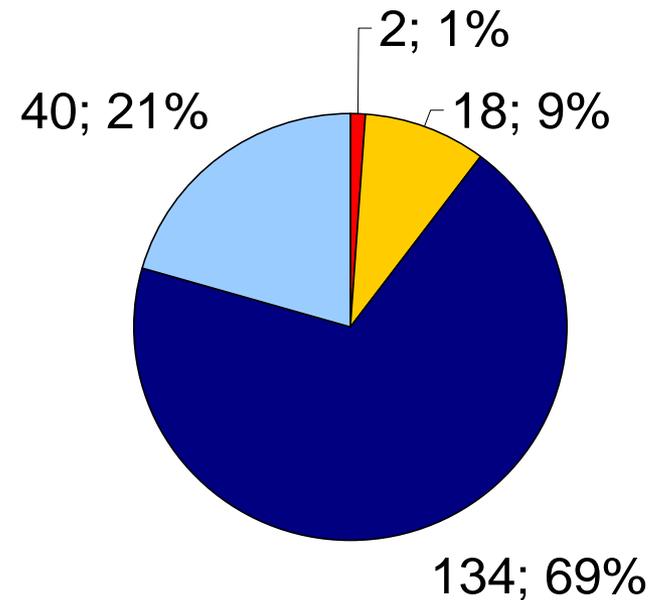
thermische Verwertung des Klärschlammes

## Verteilung der PFT-Belastung im Klärschlamm

**KA insgesamt  
2006 - 2010**



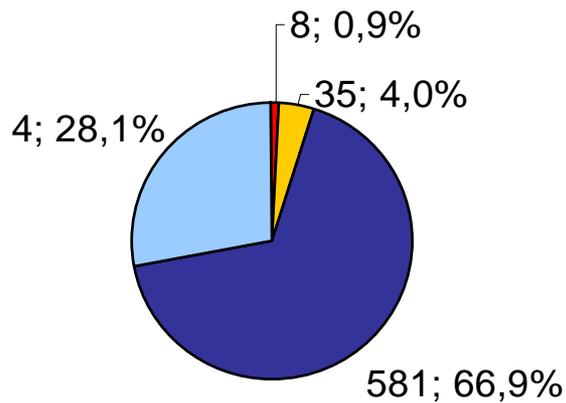
**FuE LfU  
2008 / 09**



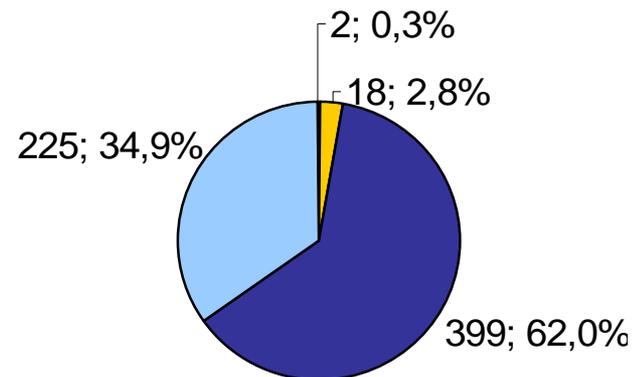
PFT-Gesamtkonzentration angegeben in  $\mu\text{g}/\text{kg TM}$

## Verteilung der PFT-Belastung im Klärschlamm aller untersuchten Kläranlagen 2008 - 2010

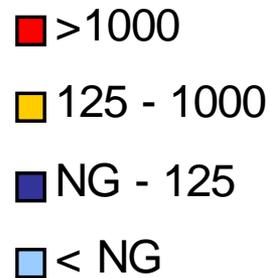
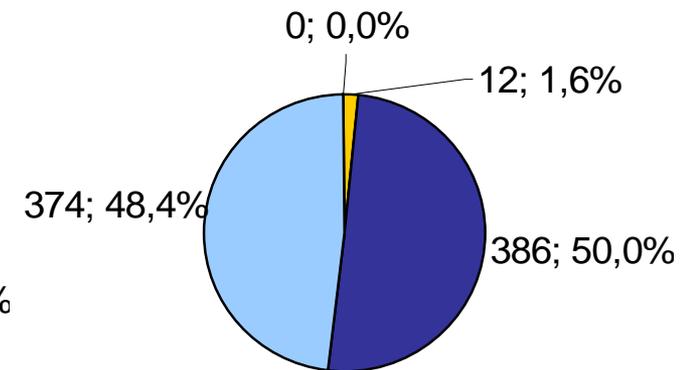
2008



2009

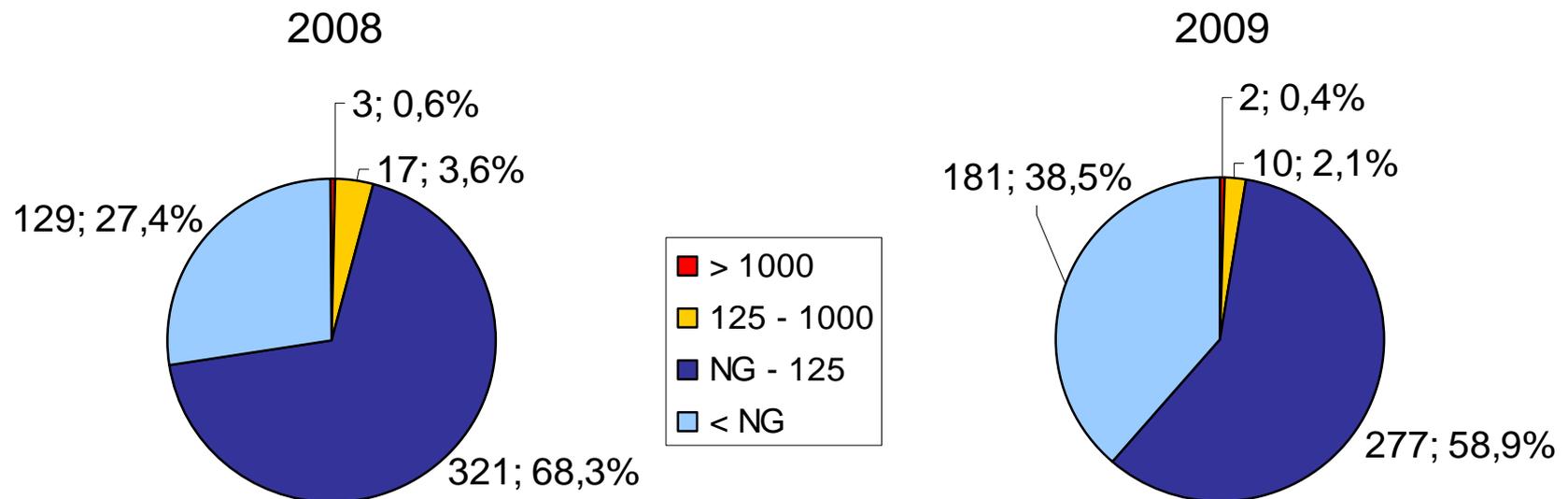


2010



## Wiederholungsmessung

470 Kläranlagen wurden sowohl 2008 als auch 2009 untersucht



PFT-Gesamtkonzentration angegeben in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  TM

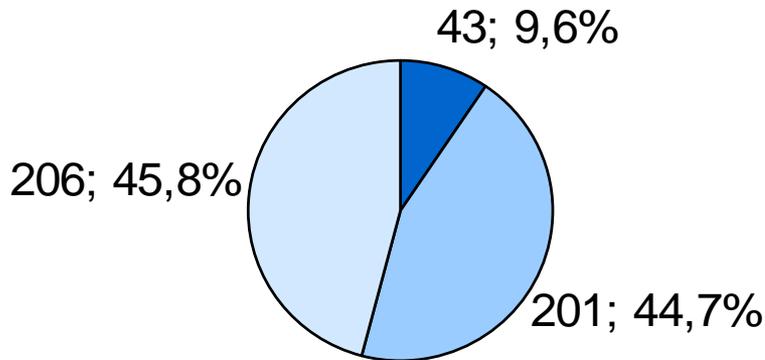
**→ Belastung geht zurück**

## Wiederholungsmessung

### Ergebnisse der Einzelverbindungen

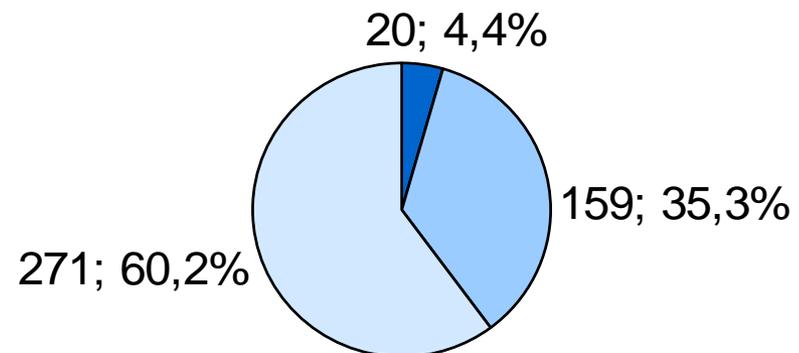
2008

PFOS



2009

PFOS



**→ Belastung geht zurück**

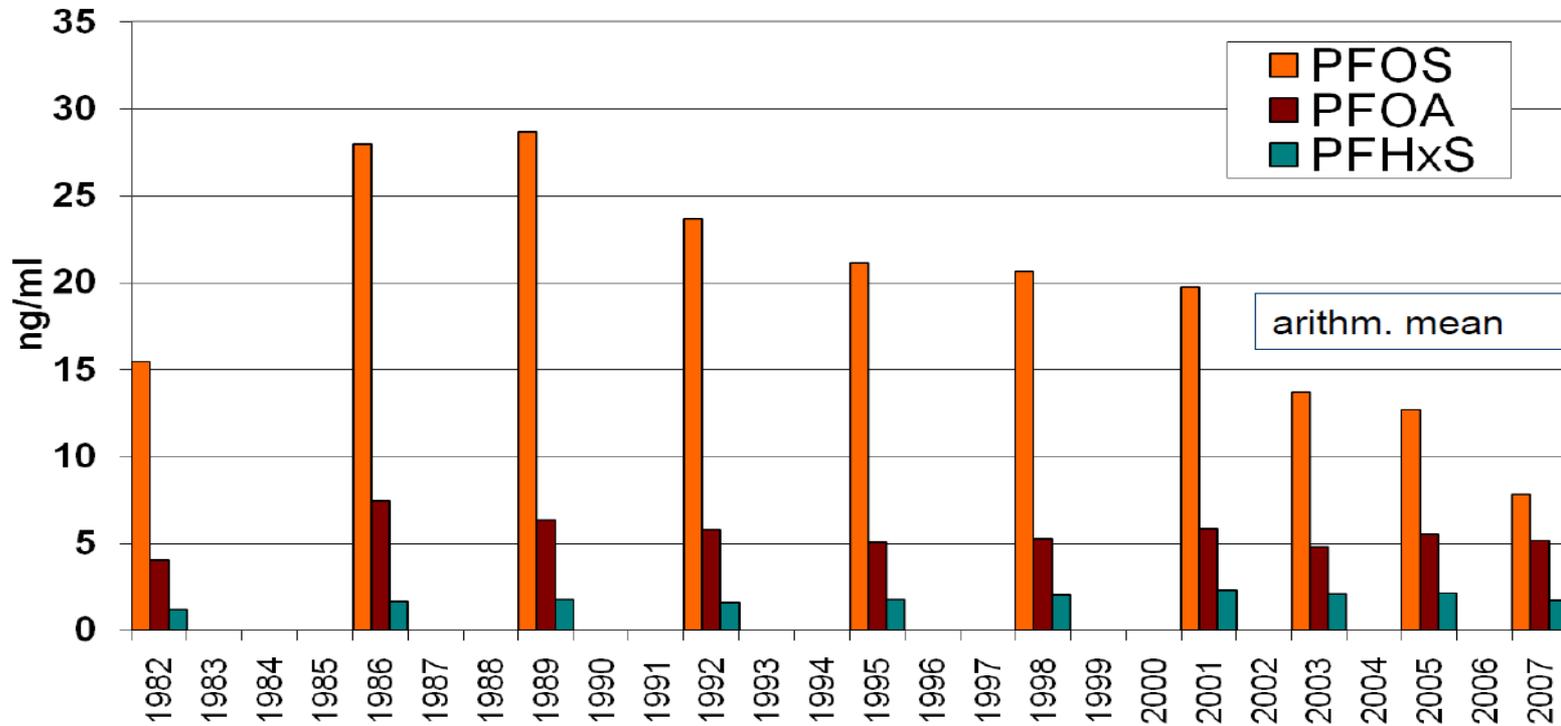
- > 50 µg/kg TM
- 10 - 50 µg/kg TM
- 0 - 10 µg/kg TM

# Belastungen im Blut



## Fluorochemicals in the Environment

### Blood Plasma 1982 – 2007 (German Specimen Database)

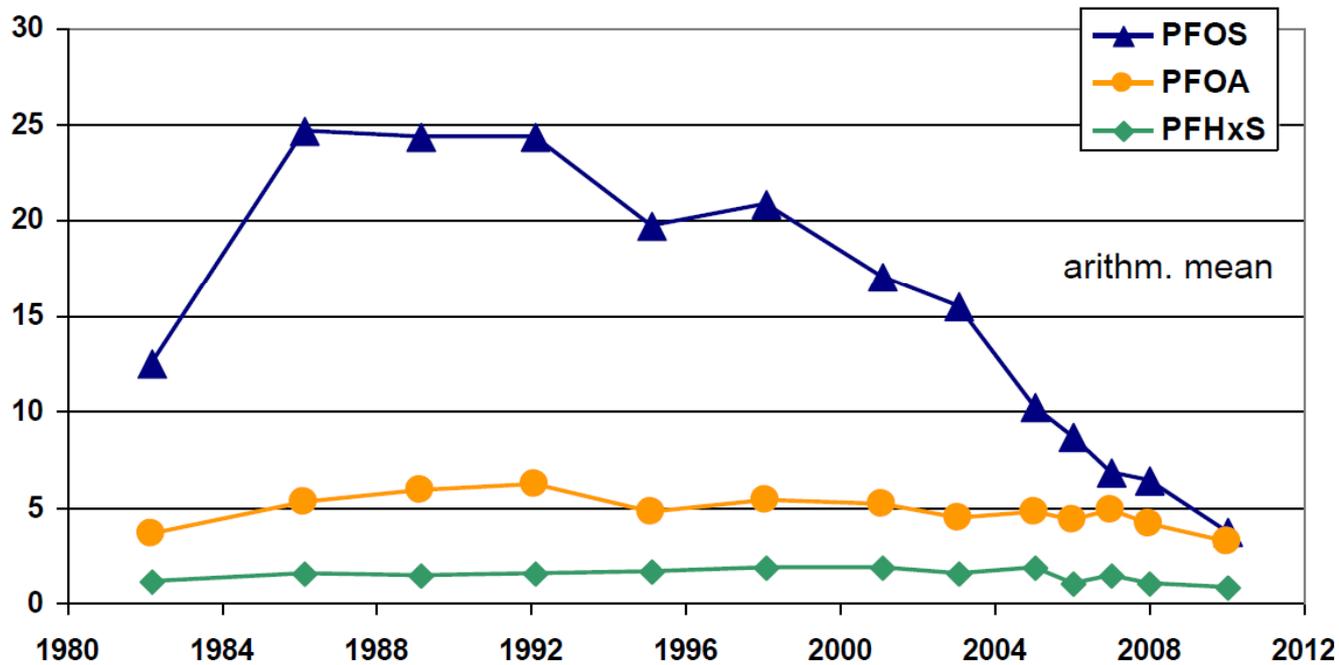


## Belastungen im Blut



Das UBA, REACH und PFCs

### Human blood plasma 1982 – 2010



Data provided by the German specimen database

## Aktuelle Situation in Bayern – Gewässer (Daten aus 2008)

Messstelle	PFHxA	PFOA	PFNA	PFDA	PFBS	PFHxS	PFOS
Isar Mittenwald	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
Isar Moosburg	<2	4,3	<2	<2	3	<2	3,1
Ammer Fischen	nn*	<2	nn*	nn*	nn*	nn*	nn*
Paar Manching	2,9	3,3	<2	<2	<2	5,7	4,7
Donau Bad Abbach	<2	<2	<2	<2	<2	<2	3,6
Donau Jochenstein	2,1	31	<1	nn	<1	<1	2,5
Isar Plattling	<2	4,4	<2	<2	<2	<2	2,9
Main Hallstadt	<2	3,2	<2	nn*	<2	<2	3,8
Regnitz Hausen	<2	3,6	<2	<2	4,1	<2	20

# PFC-haltige Löschsäume – Problematik heute

## Ersatzstoffe für PFOS

Andere per- und polyfluorierte Verbindungen dürfen weiterhin eingesetzt werden, aber:

- auch polyfluorierte Verbindungen und deren Abbauprodukte können eine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen
- Ökotoxikologische Untersuchungen fehlen weitgehend, wenige Informationen zu Abbauprodukten, Umweltrelevanz und Toxizität
- Abbau zu perfluorierten Verbindungen sehr wahrscheinlich

**→ fluorhaltige Feuerlöschschäume stellen grundsätzlich keine umweltfreundliche Alternative zu PFOS-haltigen Schäumen dar!**

## Fazit

- PFC sind aktuell eine der problematischsten Stoffgruppen
- generell nimmt die Bioakkumulation und die Toxizität mit der Moleküllänge ab
- alle PFC sind extrem langlebig in der Umwelt und reichern sich somit über die Zeit an
- reguliert ist aktuell nur PFOS, PFOA und längerkettige PFC (C11 – C14) laufen momentan
- bei weiteren PFC kaum Daten zu Umweltverhalten, Bioakkumulation, Toxizität