

## Was ist drin im Schaum – Bestimmung von PFAS in Schaumlöschmitteln

Die derzeitigen und kommenden Verwendungsbeschränkungen fluororganischer Verbindungen machen die Bestimmung dieser Stoffe in Erzeugnissen notwendig, um deren Vorhandensein oder Abwesenheit nachzuweisen. Die derzeit in Gesetzesentwürfen diskutierten Parameter sind nicht immer ohne weiteres bestimmbar. Im Folgenden geben wir einen Überblick in den aktuellen Stand der Analytik von fluororganischen Stoffen in Löschmitteln

### 1. Fluorverbindungen:

Grundsätzlich unterscheidet man bei Verbindungen des Elementes Fluor zwischen sogenannten anorganischen Verbindungen und organischen Verbindungen. Anorganische Fluorverbindungen kommen als Salze (Fluoride) oder Mineralien in der Natur vor (z.B. Fluorit). Wasserlösliche Salze sind im natürlichen Trinkwasser in Spuren enthalten und werden z.B. zur Kariesprophylaxe in medizinischen Präparaten, Zahncremes ein-, bzw. in manchen Ländern sogar dem Trinkwasser zugesetzt.

PFAS<sup>1</sup> sind sogenannte organische Fluor-Kohlenstoffverbindungen, die sich dadurch kennzeichnen, dass ein Teil der Kohlenstoffatome im Molekül oder alle außer miteinander nur noch mit Fluor verbunden sind. Diese Verbindungen kommen – im Gegensatz zu vielen anorganischen Fluorverbindungen – in der Natur nicht vor. Sie sind überaus stabil und gelten als nicht abbaubar (persistent). Alle in Schaumlöschmitteln eingesetzten Fluorverbindungen gehören zu dieser Gruppe. PFAS werden in vielen Anwendungsbereichen in großen Mengen eingesetzt<sup>2</sup> und sind wegen ihrer Persistenz mittlerweile weltweit in der Umwelt verbreitet.

Daher sind organische Fluorverbindungen Gegenstand der gesetzlichen Regulierung durch bestehende und noch in Vorbereitung befindliche europäische Gesetze. Anorganische Verbindungen gehören nicht zur

Gruppe der PFAS und sind entsprechend auch nicht Gegenstand der vorgenannten gesetzlichen Beschränkungen.

### 2. Die Sache mit der Messgrenze

Eine Analysenmethode kann man sich wie eine Lupe vorstellen, mittels derer man in eine Lösung hineinschaut, um die Art und Menge organischer Fluorverbindungen darin zu erfassen. Wie eine Lupe hat dabei jede analytische Methode nur eine bestimmte „Vergrößerung“ und ist blind für alles, was dafür zu „klein“ ist. Man nennt das Mess- oder auch Bestimmungsgrenze.

Diese hängt aber auch vom Hintergrund ab: einen Brotkrümel auf einem weißen Tischtuch zu finden, ist kein Problem, auf einem Rasen hingegen ist das nahezu aussichtslos.

Nicht nur die absolute Größe des Partikels (das entspricht in unserem Beispiel der Vergrößerung der Lupe) beeinflusst also die Messgrenze, sondern auch dessen Hintergrund. Analytiker nennen das „Matrix-Effekte“. Die Messgrenze von einzelnen PFAS (z.B. PFOS oder auch PFOA) vor dem Hintergrund von Trink- oder Grundwasser (in unserem Vergleich das weiße Tischtuch) ist sehr niedrig und kann je nach Labor bis zu 0,001µg/kg (=0,001 ppb) betragen.

<sup>1</sup> PFAS = Perfluoralkylverbindungen, meint die Gesamtheit aller Fluororganischen Stoffe

<sup>2</sup> Laut ECHA (rest\_pfxa\_bd\_draft\_19694\_en.pdf) werden z.B. 64% der kurzkettigen C6-Fluorverbindungen in der Papierindustrie eingesetzt, 35,8% in der Textilindustrie und 0,2% in Schaumlöschmitteln.

In Schaumlöschmitteln oder Löschwasser hingegen (in unserem Beispiel der Rasen) liegt eine realistische Messgrenze aktuell bei ~1-10ppb also um einen Faktor 1000-10000 höher.

### 3 Bestimmung von PFAS

Da nicht jede Bestimmungsmethode für fluororganische Verbindungen die gleiche Aussage liefert, ist es wichtig, zu wissen, was die Zielstellung einer Untersuchung ist, um die dafür am besten geeignete Methode auszuwählen.

Für die Ermittlung des Gehalts an PFAS gibt es zwei grundsätzliche Wege:

#### 3.1 Die Bestimmung von Einzelsubstanzen (engl. Target Analysis)

Dieser Weg ist erforderlich, um z.B. gemäß der entsprechenden gesetzlichen Bestimmungen<sup>3</sup> die Gehalte an Einzelstoffen wie PFOS und PFOA in Schaumlöschmitteln möglichst genau<sup>4</sup> zu bestimmen. Man benötigt dazu Referenzsubstanzen für alle zu bestimmenden Moleküle, um ein Messsignal zweifelsfrei einer bestimmten Substanz und deren Gehalt in einer Probe zuordnen zu können.

Auf diesem Wege sind derzeit eine Reihe von Einzelstoffe mit einer recht hohen Genauigkeit von 1-10µg/kg (=1-10ppb) oder darunter bestimmbar.

#### 3.2 Die Bestimmung des Gesamtgehaltes an organisch gebundenem Fluor

Wenn nicht bekannt ist, welche Fluorverbindungen in einer Probe vorliegen, oder nachgewiesen werden soll, dass eine Probe keine Fluorverbindungen enthält (im Rahmen des technisch Möglichen), muss man Gesamtbestimmungen vornehmen.

Eine Methode für die Bestimmung organisch gebundenen Fluors ist die TOPA<sup>5</sup>. Hierbei überführt man alle in einer Probe vorhandenen organischen Fluorverbindungen chemisch in deren Abbauendprodukte<sup>6</sup>. D.h. alle sogenannten C6-Verbindungen werden in ein und dieselbe C6-Perfluorkarbonsäure<sup>7</sup> überführt, alle C8-Verbindungen entsprechend in ein und dieselbe C8-Karbonsäure<sup>8</sup> etc..

Diese Gruppe der Perfluorkarbonsäuren ist sehr viel kleiner verglichen mit der riesigen Gruppe aller Ausgangsverbindungen und kann damit einfacher bestimmt werden.

Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass man nicht für jeden Einzelstoff in einer Probe eine Referenzsubstanz benötigt. Nachteilig ist, dass diese Methode keine Aussage über die in einer Probe

ursprünglich tatsächlich vorhandenen Fluorverbindungen mehr erlaubt.

In einer anderen Methode<sup>9</sup> verbrennt man Proben bei hohen Temperaturen in reinem Sauerstoff und bestimmt dann das gebildete anorganische Fluorid. Bei dieser Bestimmungsmethode besteht ein wesentlicher Vorteil darin, dass alles organisch gebundene Fluor bestimmt werden kann, also die Gesamtheit aller fluororganischen Verbindungen in einer Probe erfasst wird. Damit erlaubt diese Methode eine Aussage darüber, ob in einer Probe überhaupt Fluorverbindungen enthalten waren.

Nachteilig ist, dass auch hier jede Information über die ursprünglich in einer Probe vorhandenen Fluorverbindungen verloren geht. Weiter werden hier auch solche Fluororganischen Verbindungen erfasst, die nicht Gegenstand einer Beschränkung sind. Zu guter Letzt sind mit dieser Methode nicht die niedrigen Bestimmungsgrenzen anderer Methoden erreichbar.

Es ist also von entscheidender Bedeutung, je nach Zielstellung die entsprechend geeignete Analysenmethode auszuwählen:

Für den Nachweis einzelner Stoffe (z.B. die Leitsubstanzen PFOS oder PFOA) wäre eine Target Analyse die beste Wahl. Geht es aber um die Frage ob, oder wieviel Fluorverbindungen in einer Probe enthalten sind, sind TOPA oder TOF besser geeignet.

Allen Methoden ist aber gemein, dass die erreichbare Bestimmungsgrenze immer >0 ist – d.h. eine völlige Abwesenheit von Fluorverbindungen ist analytisch nicht belegbar!

### 4 Analytik fluororganischer Verbindungen im Licht der gesetzlichen Beschränkungen

Bestehende gesetzliche Bestimmungen<sup>10</sup> beschreiben erlaubte Höchstgrenzen, die durch Target Analyse bestimmbar sind. Im Gegensatz dazu wird in der in Vorbereitung befindlichen Beschränkungsverordnung für PFAS – also die Gesamtheit aller fluororganischen Verbindungen – in Feuerlöschmitteln bzw. auch in allen anderen Anwendungen<sup>11</sup> ein erlaubter Grenzwert für PFAS angegeben.

PFAS ist aber eine Stofffamilie mit einer nicht näher bestimmten, allerdings sehr großen Anzahl von dazugehörigen Einzelstoffen (mehrere Tausend). Um für die Gesamtheit aller dieser Stoffe einen Gesamtgehalt bestimmen und angeben zu können, müsste man genau wissen, welche Einzelstoffe vorliegen und für diese dann eine Target Analyse durchführen. Das ist aber schon aufgrund der hohen Zahl an Stoffen und, weil es in der Regel nicht be-

<sup>3</sup> (EU) 2019/1021; (EU) 2017/1000; (EU) 2020/784; (EU)2021/1297“

<sup>4</sup> Damit ist eine Genauigkeit gemeint, die bis in den Bereich der gesetzlichen Grenzwerte zuverlässig misst.

<sup>5</sup> TOPA= Total Oxidizable Precursor Assay

<sup>6</sup> In der Regel sind das die sogenannten Perfluorkarbonsäuren

<sup>7</sup> Perfluorhexansäure - PFHxA

<sup>8</sup> Perfluoroktansäure - PFOA

<sup>9</sup> TOF = total organic fluorine: Bestimmung des Fluorids elektro-chemisch oder chromatografisch.

<sup>10</sup> PFOS, PFOA

<sup>11</sup> Die EU arbeitet hier an zwei verschiedenen Beschränkungen: eine zielt nur auf Schaumlöschmittel ab, die zweite betrifft alle anderen Verwendungen.

kannt ist, welche Stoffe genau in einer Probe vorliegen können, nicht möglich.

Alternativ könnte eine Bestimmung des Gesamtgehalts an fluororganischen Verbindungen angestrebt werden, die jedoch keine PFAS bestimmt, sondern nur deren Umsetzungsprodukte (entweder Perfluorkarbonsäuren oder Fluorid). D.h. damit kann ein Grenzwert für eben jene PFAS nicht analytisch bestimmt werden. Ungeachtet dessen wäre auch die mit diesen Methoden erreichbare Messgrenze sehr nahe an dem derzeit vorgeschlagenen gesetzlichen Grenzwert oder läge sogar noch darüber.

### 5 Wie löst man dieses Dilemma

Der Ordnungsgeber müsste also einen tatsächlich messbaren Grenzwert einführen, indem er z.B. eine der beiden Methoden zur Bestimmung eines Gesamtgehaltes (TOPA oder TOF) vorgibt und für die damit erhaltbaren Messwerte eine Höchstgrenze angibt. Für TOPA wäre das ein Höchstgehalt für eine bestimmte Gruppe von Perfluorkarbonsäuren und für die TOF-Analyse ein Gehalt an Fluorid. Damit würde man eine messbare Größe als eine Annäherung an die indifferente Menge aller PFAS definieren.

Sofern das nicht geschieht, wird es möglicherweise Gegenstand der gerichtlichen Klärung werden, wie ein gefundener Meßwert mit dem vom Gesetzgeber vorgegebenen Grenzwert zu korrelieren ist. Bis dahin bleibt es im Einzelfall den jeweils betroffenen Parteien (zumeist der Eigentümer/Anwender eines Löschmittels und die zuständige lokale Behörde) überlassen, einvernehmlich zu klären, wie ein gesetzlicher Grenzwert für „PFAS“ in eine tatsächlich messbare Größe zu übersetzen ist.



Der bvfa - Bundesverband Technischer Brandschutz e. V. ist der in Deutschland maßgebliche Verband für vorbeugenden und abwehrenden Technischen Brandschutz. Der Verband wurde 1972 gegründet und hat seinen Sitz in Würzburg. In dem Verband sind die führenden deutschen Anbieter von stationärer und mobiler Brandschutztechnik sowie von Systemen des baulichen Brandschutzes vertreten. Die im Verband engagierten Unternehmen haben sich das Ziel gesetzt, den technischen Brandschutz in Deutschland voranzubringen, denn er dient der Sicherheit von Menschen, Sachwerten und Umwelt. Der bvfa arbeitet eng mit Behörden, Gesetzgeber, Normungsinstituten, Sachversicherern, Berufsgenossenschaften und befreundeten Verbänden zusammen. Die aus dieser intensiven Zusammenarbeit resultierenden Ergebnisse und Erkenntnisse zu den wichtigen Themen der Branche werden in aktuelle Informationen umgesetzt.

---

**bvfa-Lm-2023-05 (01)**

Dieses Merkblatt wurde von der  
Fachgruppe Löschmittel-Hersteller im bvfa erstellt.

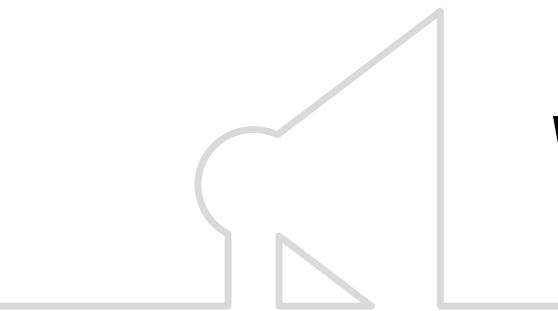
Veröffentlicht: 07/2023

---

### Impressum

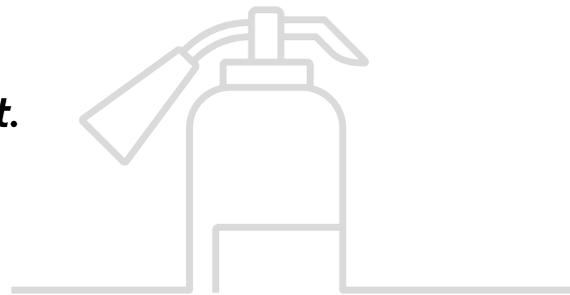
Verantwortlich für den Inhalt:  
bvfa, Geschäftsstelle Würzburg.  
Geschäftsführer: Dr. Wolfram Krause  
Koellikerstraße 13, D-97070 Würzburg  
Telefon +49 931 35292-25, Fax +49 931 35292-29

info@bvfa.de | [www.bvfa.de](http://www.bvfa.de)



**Wir schützen die Zukunft.**

***bvfa***  
BUNDESVERBAND TECHNISCHER BRANDSCHUTZ e.V.



**bvfa – Bundesverband Technischer Brandschutz e.V.**  
Koellikerstraße 13, 97070 Würzburg

T +49 931 35 29 2-25  
F +49 931 35 29 2-29  
info@bvfa.de  
www.bvfa.de