

## TI-021 - Bedeutet fluorfrei frei von Fluor?

Der Begriff „**Fluor-frei**“ findet zunehmende Verwendung im Zusammenhang mit Schaumlöschmitteln.

Doch das Verständnis dessen, was gemeint ist, unterscheidet sich ganz erheblich. Die einen meinen damit Produkte, denen keine Fluorverbindungen absichtlich und mit dem Zweck der Leistungssteigerung zugesetzt wurden. Die anderen verstehen kein – also Null – (organisch gebundenes) Fluor.

Doch was bedeutet „Fluor-frei“ wirklich, bzw. ist frei von Fluor denn überhaupt (noch) möglich?

### Anorganische 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. Anorganische Fluorverbindungen **gehören nicht zur Gruppe der** als **PFAS<sup>1</sup>** bezeichneten Fluorverbindungen und **sind damit auch nicht Gegenstand der** diese Gruppe und damit **Schaumlöschmittel betreffenden gesetzlichen Bestimmungen!**

### Organische Fluorverbindungen

PFAS sind *organische* Fluorverbindungen, die sich dadurch kennzeichnen, dass das Fluor ausschließlich an Kohlenstoff gebunden ist. 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.

### 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.**

#### 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 entspräche 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.

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.

Eine Messgrenze >0 bedeutet also, dass man nicht sagen kann, ob eine Probe tatsächlich frei von Fluorverbindungen ist, sondern nur, dass nicht mehr als der Wert der Messgrenze enthalten sind.

### Bestimmung von PFAS

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

#### Die Bestimmung von Einzelsubstanzen

Dieser Weg ist erforderlich, um z.B. gemäß der entsprechenden gesetzlichen Bestimmungen<sup>3</sup> die Gehalte an Einzelstoffen wie PFOS und PFOA, bzw.



Fluorite, ein Fluormineral – by Rob Lavinsky, iRocks.com – CC-BY-SA-3.0, CC BY-SA 3.0; <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=10155362>

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

<sup>2</sup> Laut ECHA (rest\_pfhxa\_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.

<sup>3</sup> (EU) 2019/1021; (EU) 2017/1000; (EU) 2020/784; (EU)2021/1297; siehe hierzu auch unsere Technische Information Nr. 64 „Beschränkungen von PFAS“

## Technische Information

kleine Stoffgruppen, wie die Gruppe der C9-C14-Perfluorkarbonsäuren oder deren Vorläuferstoffe in Schaumlöschmitteln möglichst genau<sup>4</sup> zu bestimmen. Man benötigt dazu Referenzsubstanzen für alle zu bestimmenden Molekülararten, um ein Messsignal zweifelsfrei einer bestimmten Substanz und deren Gehalt in einer Probe zuordnen zu können.

Auf diesem Wege sind derzeit etwa 30 Einzelstoffe bestimmbar, dies allerdings mit einer recht hohen Genauigkeit von 1-10µg/kg (=1-10ppb).

### 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 (z.B. durch Vergleich der Messsignale mit denen bekannter Perfluorkarbonsäuren). Die Information, welche ursprüngliche Substanz zu einer bestimmten Säure führte, geht zwar verloren, allerdings erlangt man zwei entscheidende Vorteile:

- a) man benötigt keine reinen Referenzsubstanzen für jede einzelne Fluorverbindung mehr (nur noch für die Säuren) und
- b) es können auch unbekannt organische Fluorverbindungen erfasst werden

Dabei ist zu beachten, dass die Summe der Bestimmungsgrenzen aller Stoffe einer gesetzlich regulierten Gruppe immer noch deutlich kleiner sein muss als der gesetzliche Grenzwert für die Gruppe.

In einer anderen Methode<sup>9</sup> verbrennt man Proben bei hohen Temperaturen in reinem Sauerstoff und bestimmt dann das gebildete Fluorid.

### Was bedeutet nun also „Fluor-frei“?

Entgegen der vielfachen Anregung aus der Industrie hat der Gesetzgeber bisher keinen Versuch unternommen,

den Begriff „fluorfrei“ zu definieren. Aus dem Vorstehenden wissen wir aber, dass „fluorfrei“ nicht bedeuten kann, dass *keinerlei* Fluorverbindungen vorhanden sind, weil wir diesen Fall gar nicht messen können. Die Bestimmungsgrenzen jeder Methode sind immer größer als Null.

Bei Schaumlöschmitteln und daraus hergestellten Schaummittellösungen bzw. Löschwässern ergibt sich ein weiteres Problem daraus, dass sie eine für die Spurenanalytik sehr ungünstige Matrix haben (in Anlehnung an unser Brotkrümel-Beispiel etwa einen besonders hohen Rasen), was die Bestimmungsgrenzen deutlich nach oben schiebt.

Es ist also technisch nicht möglich, nachzuweisen, dass in einem Schaummittel tatsächlich *keinerlei* Fluorverbindungen enthalten sind. „Fluorfrei“ kann also gar nicht null Gehalt an Fluororganika bedeuten.

### Fluorfrei in die Umwelt

Besonders prekär wird dies, wenn nach einem Schaumeinsatz plötzlich in Boden, Gewässern oder Grundwasser Spuren von Fluorverbindungen gefunden werden, obwohl ein „fluorfreies“ Schaumlöschmittel verwendet worden ist. Das muss aber nicht zwingend bedeuten, dass das Schaummittel verunreinigt ist, andere Gründe können sein:

Ein möglicher Grund dafür kann natürlich ein verunreinigtes Schaumlöschmittel sein, aber eben auch, dass

- a) die Bestimmungsgrenze für PFAS z.B. in Grundwasser sehr viel niedriger ist, als im Schaummittel selbst, oder
- b) Fluorverbindungen nicht nur in Schaummitteln, sondern in fast unendlich vielen Produkten vorhanden sind
- c) PFAS auch in der Umwelt weit verbreitet und sogar im Trinkwasser nachweisbar sind.

Man könnte nun annehmen, dass ein Befund unterhalb der gesetzlich verankerten Grenzwerte keinen Anlass zu Besorgnis gibt. Das ist aus zwei Gründen leider nicht so:

1. Es gibt keine europaweit einheitliche oder rechtlich bindende Definition des Begriffs „fluorfrei“ im Zusammenhang mit Schaumlöschmitteln an der man sich rechtlich orientieren könnte.
2. Es gibt in der EU keine harmonisierte Rechtsnorm mit einheitlichen Grenzwerten für Boden, natürliche Gewässer oder Grundwasser. Damit obliegt es oft lokalen Behörden, Grenzwerte für eine tolerable oder sanierungspflichtige Kontamination festzusetzen.

Somit kann der Nachweis von Fluorverbindungen in Größenordnungen von wenigen Hundertstel oder Tausendstel der gesetzlichen Grenzwerte dennoch dazu

<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 elektrochemisch oder chromatografisch.

# Technische Information

führen, dass eine Sanierung angesetzt und um deren Kosten gestritten wird.

Die bei Umweltkontaminationen diskutierten Grenzwerte sind teilweise so niedrig, dass selbst die mittlerweile in Wasser, Packmitteln, Geräten oder Lagergefäßen vorhandene Hintergrundbelastung schon zum Erreichen oder Überschreiten führen kann.

## „Fluorfrei“ in der Normung

Aber wie kann „fluorfrei“ dann verstanden werden?

Verschiedentlich gibt es Ansätze, den Terminus „fluorfrei“ zu definieren. Die europäische Schaumnorm EN1568:2018 sagt dazu folgendes: *„Fluorfreie Schaummittel (en: F3 – fluorine free foam concentrates): diese Schaummittel sind für die Anforderungen in Bezug auf das Löschvermögen und für Anwendungen ähnlich denen der AFFF- und/oder AR-Schaummittel, jedoch ohne Verwendung fluororganischer Verbindungen ausgelegt. Diese Schaummittel basieren auf Gemischen oberflächenaktiver Kohlenwasserstoffe und fluorfreier Stabilisatoren.“*

Wie andere, ähnlich lautende Definitionen (z.B. UL 162) geht man davon aus, dass fluororganische Verbindungen nur durch absichtlichen Zusatz in Schaummittel gelangen können. Das ist aber nicht der Fall, weil auch viele andere Quellen für Verunreinigungen mit geringen Mengen in Betracht kommen (z.B. Wasser, Packmittel, Geräte oder Lagergefäße).

## Was bezeichnen wir als „Fluorfrei“

Im Zuge einer offenen und klaren Kommunikation haben wir uns daher entschlossen, selbst eine Definition dafür zu entwickeln, was wir unter fluorfrei verstehen und unseren Kunden garantieren können:

**Als fluorfrei bezeichnen wir Produkte, die ohne beabsichtigten Zusatz von Fluor-organischen Verbindungen zum Zwecke der Leistungssteigerung so gefertigt werden, dass sie gemäß aktueller und kommerziell verfügbarer Analytik keine über die regional als ubiquitäre Hintergrundbelastung (z.B. im zur Herstellung verwendeten Trinkwasser) hinausgehende Menge an fluororganischen Stoffen enthalten.**

## Was tun?

Verwender von Schaumlöschmitteln können derzeit ihr Risiko durch folgende Maßnahmen minimieren<sup>10</sup>:

1. Gründliche *professionelle*<sup>11</sup> Reinigung aller Geräte vor der Umstellung auf fluorfreie Löschmittel durch erfahrene Dienstleister und (idealerweise) Austausch aller Kunststoffteile, die Kontakt zu Fluor enthaltenden Löschmitteln hatten.
2. Neubefüllung von Anlagen und Fahrzeugen mit fluorfreien Schaummitteln nur, wenn keine Belastung mit PFAS mehr nachweisbar ist.
3. Bezug von F3-Schaumlöschmitteln nur von Herstellern, die eine physikalische Trennung der Produktion zwischen fluorfreien und Fluor enthaltenden Produkten nachweisen können.
4. Nachweis des Fluorgehalts in fluorfreien Produkten durch aktuelle Untersuchung seitens eines dafür akkreditierten Labors
5. Aktuelle und vollständige Dokumentation aller Maßnahmen zur Vorlage bei Behörden.

## Haftungsausschluss

Alle Informationen in diesem Datenblatt entsprechen unserem aktuellen und besten Wissen zum Zeitpunkt der Ausgabe dieses Datenblattes. Wir behalten uns vor, die hier gegebenen Informationen an neuere Erkenntnisse anzupassen. Bitte sprechen Sie uns auf die jeweils aktuellste Fassung an.

<sup>10</sup> Bitte sprechen Sie uns hierzu auf unsere weiterführenden Technischen Informationen an

<sup>11</sup> Von vielen Reinigungsempfehlungen, die am Markt kursieren, sind nur wenige wirklich geeignet, die Restanhaftungen von Fluorchemikalien nach der Reinigung so weit zu senken, dass der Grad der

Kontamination fluorfreier Löschmittel unter die Nachweisgrenze gesenkt werden kann. Eine reine Spülung mit Wasser ist in den meisten Fällen dafür nicht geeignet. Bitte sprechen Sie uns auf Empfehlungen dazu an.

				
<b>Main Office Hamburg</b> Liebigstraße 5 D-22113 Hamburg Tel.: +49 (0)40 73 61 68-0 Fax: +49 (0)40 73 61 68-60	<b>Sales Office Hannover</b> Hartenbrakenstraße 54 D-30659 Hannover Tel.: +49 (0)511 768 358 45 Fax: +49 (0)511 768 358 46	<b>Sales Office Jena</b> Carl-Pulfrich Straße 1 07745 Jena/Germany Tel.: +49 (0)3641 63538-57 Fax: +49 (0)3641 63538-59	<b>Office Frankenthal</b> Siemensstraße 4 D-67227 Frankenthal Tel.: +49 (0)6233 3796 – 605 Fax: +49 (0)6233 3796 – 622	
<a href="mailto:info@sthamer.com">info@sthamer.com</a> <a href="http://www.sthamer.com">www.sthamer.com</a>				