

Neueinstufung ausgewählter Gefahrstoffe hinsichtlich der für den Brandfall empfohlenen Löschschäume

Aktualisierung des Datenbestandes von *ChemInfo*
(Informationssystem Chemikalien
des Bundes und der Länder)

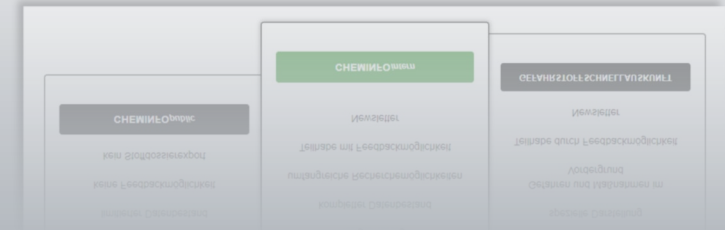


BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL

Umwelt 
Bundesamt

Das Chemikalieninformationssystem *ChemInfo*

- 74.000 Rein- und Komponentenstoffe
- Einträge zu physikalisch-chemischen, ökotoxikologischen und toxikologischen Parametern
- Inhalte für die Belange des Umwelt-, Verbraucher-, Katastrophen- und Arbeitsschutzes: Stoffbezogene Gefahren, Schutz- und Einsatzmaßnahmen sowie rechtliche Regelungen
- Gefahrstoffschnellauskunft (GSA): Bereitstellung von übersichtlichen und auf die Bedürfnisse von Einsatzkräften zugeschnittenen Informationen
→ Hierzu zählt auch die Empfehlung von geeigneten Löschmitteln im Kontext der Brandbekämpfung



Neueinstufung ausgewählter Gefahrstoffe hinsichtlich der für den Brandfall empfohlenen Löschschäume – Aktualisierung des Datenbestandes von *ChemInfo*

Projektvorhaben

Problemstellung

- Historischen Quellen zufolge wurde im Chemikalieninformationssystem *ChemInfo* für **550 Chemikalien** die Verwendung von **wasserfilmbildenden Löschschäumen** (AFFF/A3F, *aqueous film forming foam*) bei der Brandbekämpfung empfohlen



Projektvorhaben

Problemstellung

- Historischen Quellen zufolge wurde im Chemikalieninformationssystem *ChemInfo* für **550 Chemikalien** die Verwendung von **wasserfilmbildenden Löschschäumen** (AFFF/A3F, *aqueous film forming foam*) bei der Brandbekämpfung empfohlen
- Die im AFFF enthaltenen **per- und polyfluorierten Alkylsubstanzen** (PFAS) verhalten sich **umweltpersistent, bioakkumulativ** und **(öko)toxisch**
- Herstellung, Inverkehrbringen und Verwendung von PFAS ist stark reglementiert:
 - 2006/2019: PFOS (Grenzwert: 50 bzw. 10 mg/kg) ← PFOS-Verbot in Feuerlöschschäumen ab 2011
 - 2020: PFOA (Grenzwert: 0,025 mg/kg) ← Ausnahmeregelungen für Verwendung in Feuerlöschschäumen bis 2025
 - 2023: C9-C14-PFCA (Grenzwert: 0,025 mg/kg) ← Ausnahmeregelungen für Verwendung in Feuerlöschschäumen bis 2025
 - 2023: PFHxS (Grenzwert: 0,1 mg/kg Schaummittelkonzentrat)
 - EU-weites, ganzheitliches Verbot des Einsatzes von PFAS in Löschschäumen ist bereits auf den Weg gebracht

Eine Neubewertung der betroffenen 550 Einträge war erforderlich, in dessen Rahmen geprüft wurde, ob die AFFF durch ein umweltfreundlicheres Schaummittel substituiert werden können.

Projektvorhaben

Herangehensweise

1. Herausarbeiten physikalisch-chemischer Eigenschaften, die für das Brand- und Löschverhalten der 550 Chemikalien von Relevanz sind
2. Recherche der relevanten Merkmale zur Erstellung eines vollständigen Datensatzes
3. Gruppierung der Chemikalien anhand ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften mittels einer Clusteranalyse
4. Experimentelle Untersuchung ausgewählter Chemikalien
5. Neubewertung für empfohlene Löschschäume

Schritt 1 und 2: Erstellung eines Datensatzes

Für das Brand- und Löschverhalten relevante, physikalisch-chemische Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften (1013 hPa)

- Aggregatzustand
- Schmelztemperatur
- Siedetemperatur
- Dampfdruck (20 °C)
- Flammpunkt
- Untere Explosionsgrenze
- Obere Explosionsgrenze
- Verbrennungsenthalpie
- Wasserlöslichkeit (20 °C)
- Dichte (20 °C)
- Oberflächenspannung

Stoffgruppen (SMILES-Code)

- Aldehyde
- Ketone
- Alkohole
- Carbonsäuren
- Ester
- Ether
- Epoxide
- Amine
- Amide
- Nitrile
- Isocyanate
- Nitroverbindungen
- Hydrazine
- Stickstoffverbindungen
- Phosphorverbindungen
- Sauerstoffverbindungen
- Schwefelverbindungen
- Halogenverbindungen
- ungesättigte Verbindungen
- Aromaten
- Heteroaromaten
- Kohlenwasserstoffe
- anorganische Verbindungen

Schritt 1 und 2: Erstellung eines Datensatzes

Für das Brand- und Löschverhalten relevante, physikalisch-chemische Eigenschaften

Physikalische Eigenschaften (1013 hPa)

- Aggregatzustand
- Schmelztemperatur
- Siedetemperatur
- Dampfdruck (20 °C)
- Flammpunkt
- Untere Explosionsgrenze
- Obere Explosionsgrenze
- Verbrennungsenthalpie
- Wasserlöslichkeit (20 °C)
- Dichte (20 °C)
- Oberflächenspannung

Stoffgruppen (SMILES-Code)

IUPAC-Name: 1-Octanamin

InChI: InChI=1S/C8H19N/c1-2-3-4-5-6-7-8-9/h2-9H2,1H3

SMILES: CCCCCCCCN

Strukturformel: 

Konvertierung der InChI- in SMILES-Codes mithilfe der Entwicklertools der Datenbank *ChemSpider* (Royal Society of Chemistry).

Schritt 1 und 2: Erstellung eines Datensatzes

Recherche der relevanten Merkmale

Merkmal	Vollständigkeit
Aggregatzustand	83 %
Schmelztemperatur	83 %
Siedetemperatur	87 %
Dampfdruck (20-25 °C)	81 %
Flammpunkt	86 %
Untere Explosionsgrenze	56 %
Obere Explosionsgrenze	47 %
Verbrennungsenthalpie	12 %
Wasserlöslichkeit (20-25 °C)	78 %
Dichte (20-25 °C)	83 %
Oberflächenspannung	38 %
InChI-Code / SMILES-Code	82 %

ChemInfo liefert bei 40% der 550 Chemikalien Daten zu allen relevanten Merkmalen. Nach einer ergänzenden Recherche konnte der Wert auf **68%** erhöht werden. Es liegen somit zu **372 Stoffen und Stoffgemischen** vollständige Daten vor.

Schritt 3: Clusteranalyse

Der 372 Chemikalien umfassende Datensatz wurde mittels Clusteranalyse untersucht, um **Stoffgruppen mit ähnlichen Eigenschaften** aufzudecken und eine **systematische Einteilung** der Chemikalien vorzunehmen.

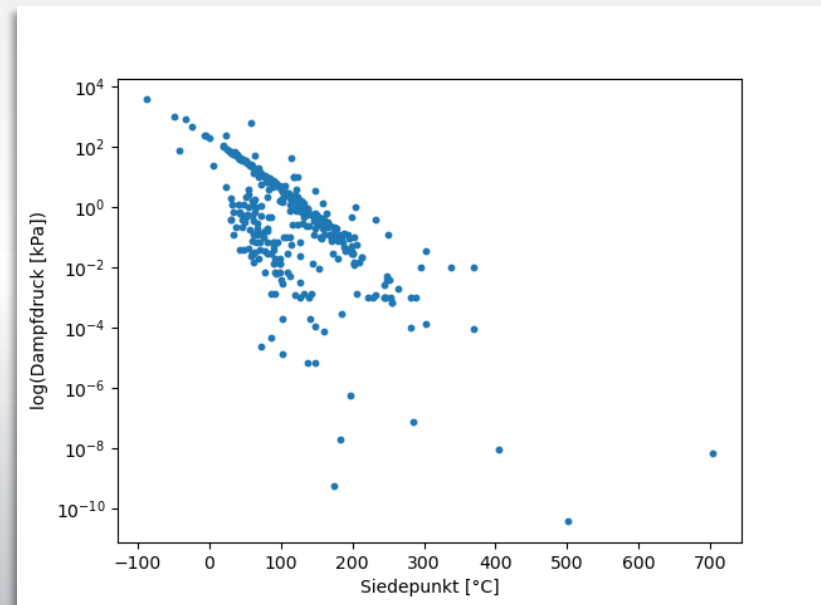
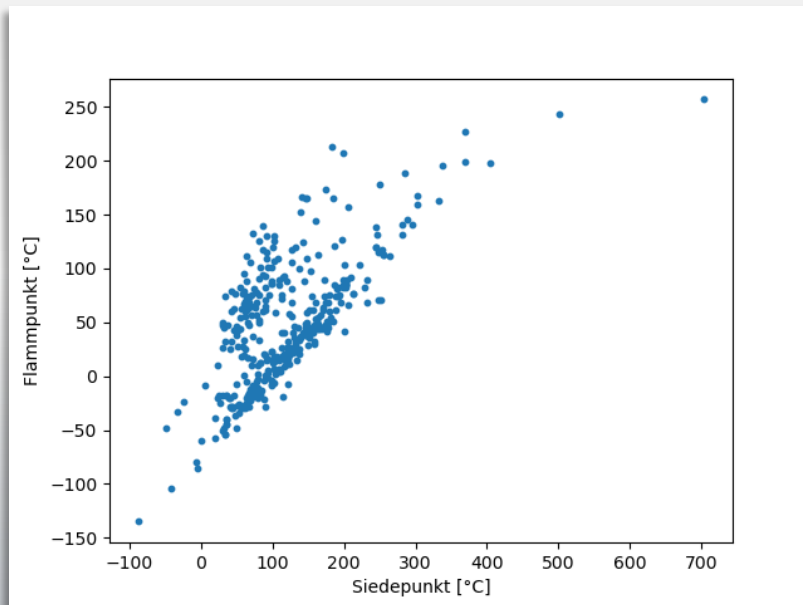
Vorbereitungsschritte

1. Umwandlung der nominalskalierten Merkmale in Dummy-Variablen
 - Aggregatzustand
 - Stoffgruppen
2. Skalierung der metrischen Variablen (*MinMaxScaler*, Scikit-learn)
3. Hauptkomponentenanalyse (*PCA*, Scikit-learn)
 - Dimensionsreduzierung
 - Aufhebung von Korrelationen

Schritt 3: Clusteranalyse

Hauptkomponentenanalyse – Korrelation von Merkmalen

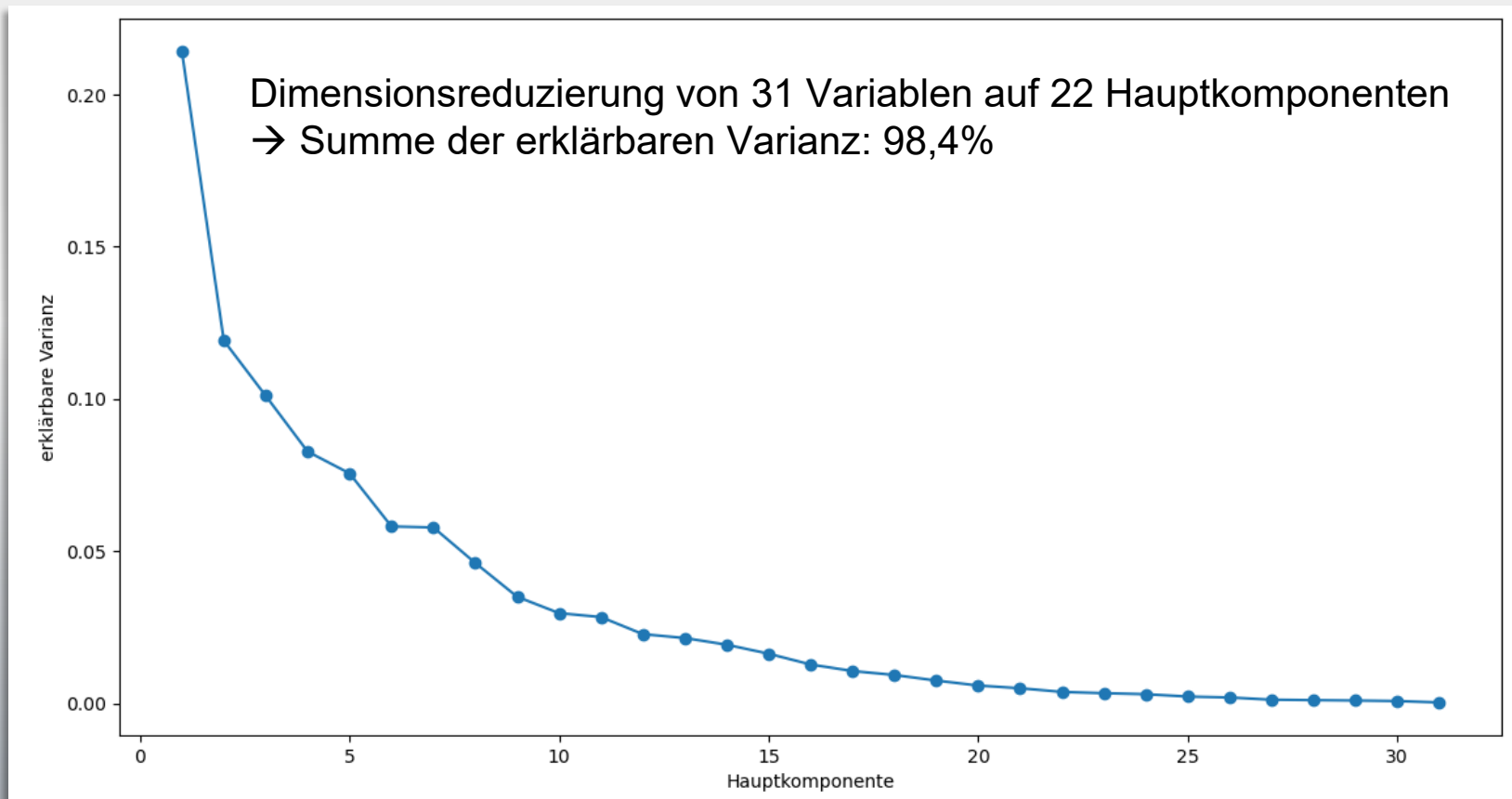
Physikalische Eigenschaften:



Stoffgruppen: Amine / Amide / Nitrile etc. ⇔ Stickstoffverbindungen ⇔ Heteroaromaten
⇔ Sauerstoffverbindungen ⇔ Aldehyde / Ketone / Alkohole etc.

Schritt 3: Clusteranalyse

Hauptkomponentenanalyse



Schritt 3: Clusteranalyse

Clusterverfahren

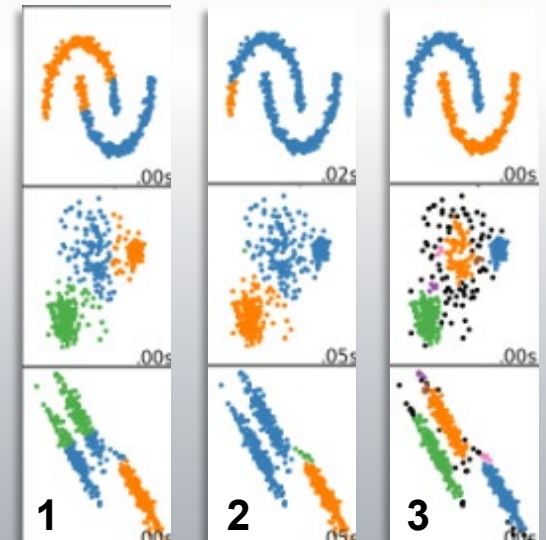
1. Partitionierendes Verfahren (*KMeans*, Scikit-learn)
2. Hierarchische Verfahren (*AgglomerativeClustering*, Scikit-learn)
 - Fusionierungsalgorithmen: Single-, Complete-, Average-, Ward-Linkage
3. Dichtebasiertes Verfahren (*DBSCAN*, Scikit-learn)

$$\text{Euklidisches Distanzmaß: } d(i, j) = \sqrt{\sum_{k=1}^m (x_{ki} - x_{kj})^2}$$

$d(i, j)$: Euklidische Distanz der Objekte i und j ($i, j = 1, \dots, n$)

x_{ki} : Wert der k -ten Variable beim i -ten Objekt ($k = 1, \dots, m$)

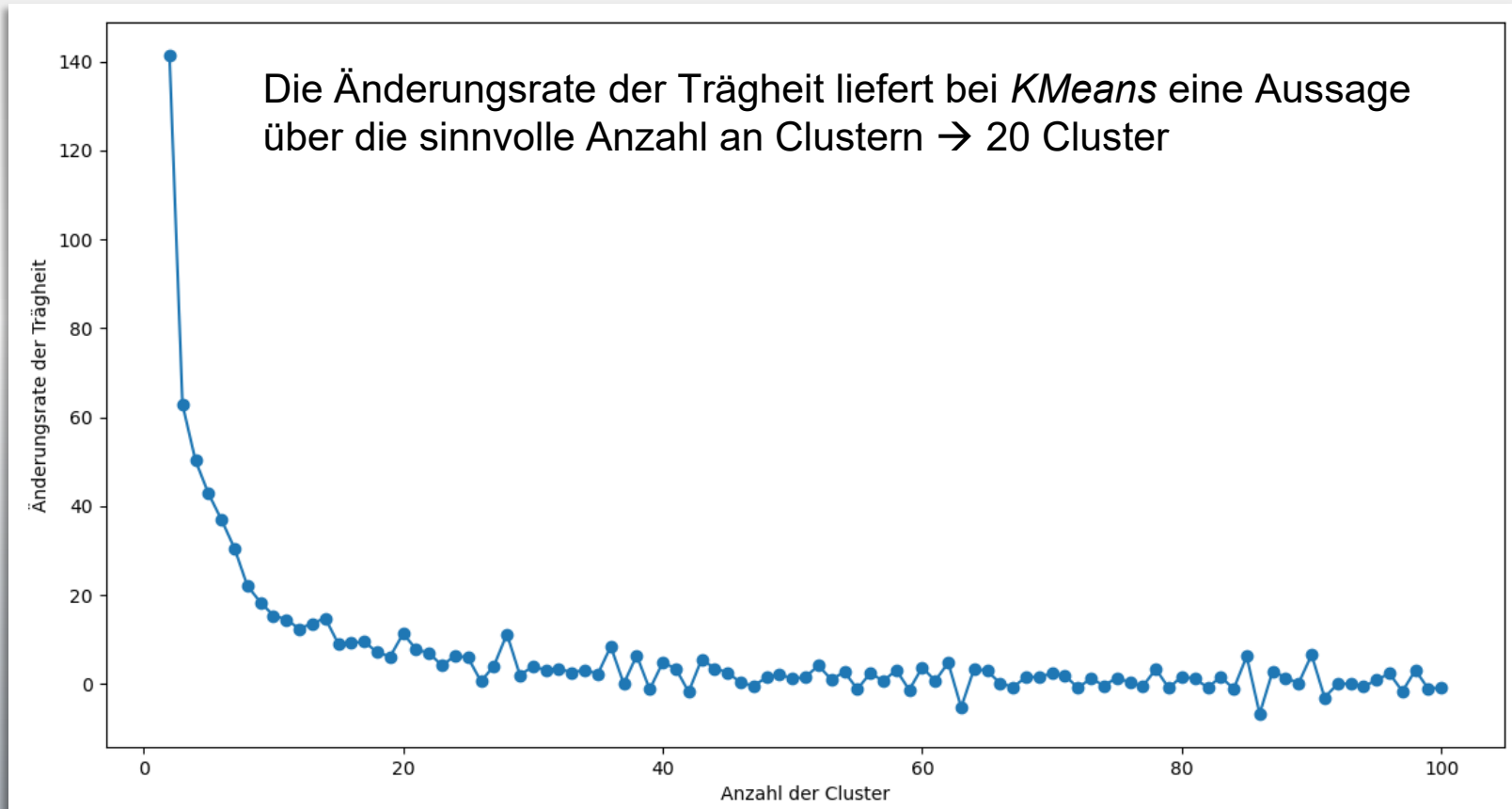
n : Anzahl der Objekte, m : Anzahl der Variablen



Bildquelle: https://scikit-learn.org/stable/auto_examples/cluster/plot_cluster_comparison.html

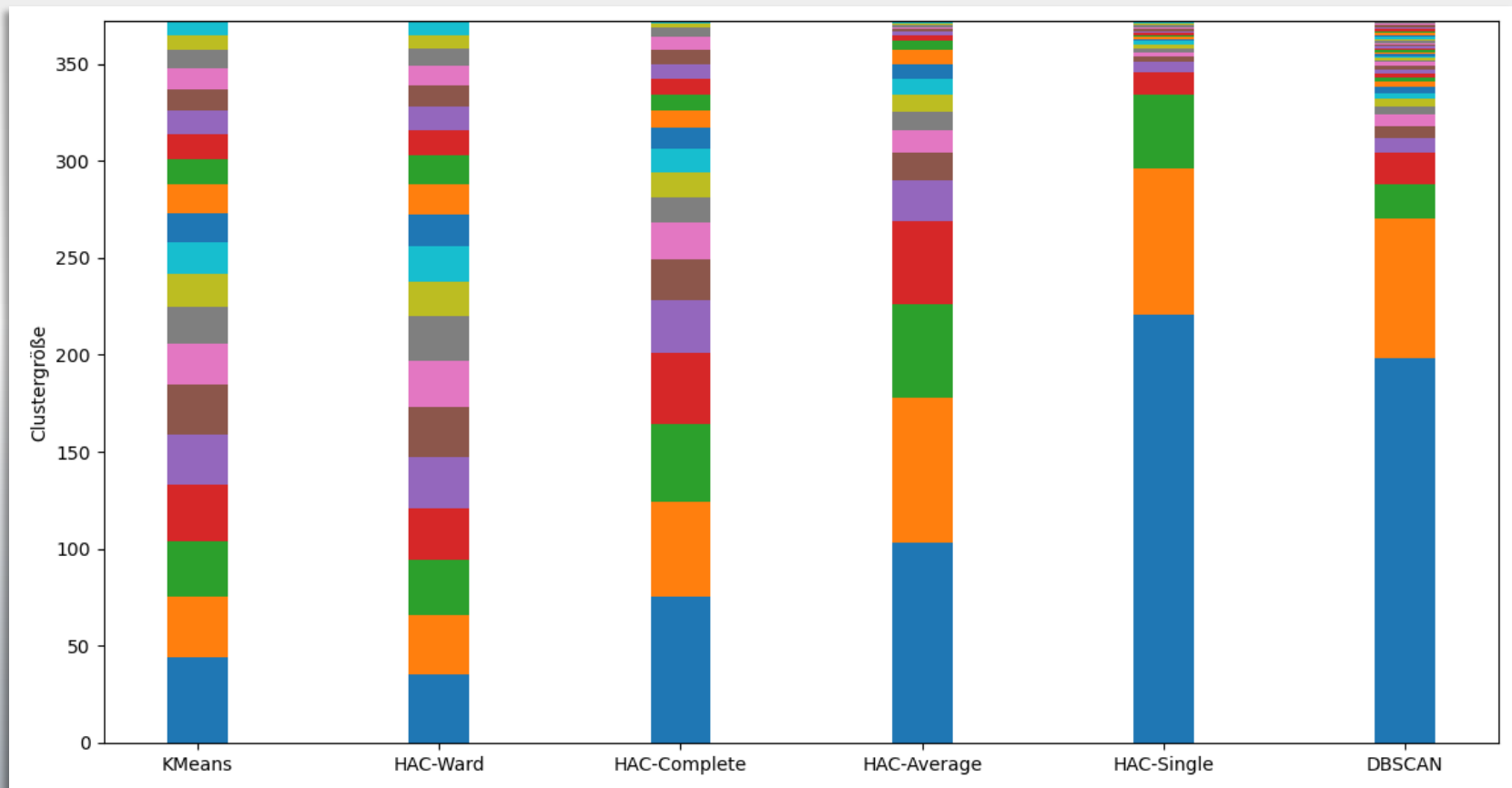
Schritt 3: Clusteranalyse

Clusteranzahl



Schritt 3: Clusteranalyse

Clustergrößenverteilung (Anzahl der Cluster: *KMeans/HAC* = 20, *DBSCAN* = 38)



Schritt 3: Clusteranalyse

Clustervalidierung (Anzahl der Cluster: *KMeans/HAC* = 20, *DBSCAN* = 38)

➤ Externe Validierung der Clusterergebnisse:

	HAC-Ward	KMeans	HAC-Complete	HAC-Average	HAC-Single	DBSCAN
Jaccard-Index	1	0,56	0,44	0,27	0,13	0,13
Rand-Index	1	0,97	0,94	0,88	0,64	0,71
Adjustierter Rand-Index	1	0,70	0,58	0,38	0,14	0,15

➤ Interne Validierung der Clusterergebnisse:

	HAC-Ward	KMeans	HAC-Complete	HAC-Average	HAC-Single	DBSCAN
Silhouette-Koeffizient	0,43	0,45	0,37	0,31	0,13	0,03
Calinski-Harabasz-Index	51	52	39	29	13	10
Davies-Bouldin-Index	1,19	1,25	1,21	1,00	0,88	0,82

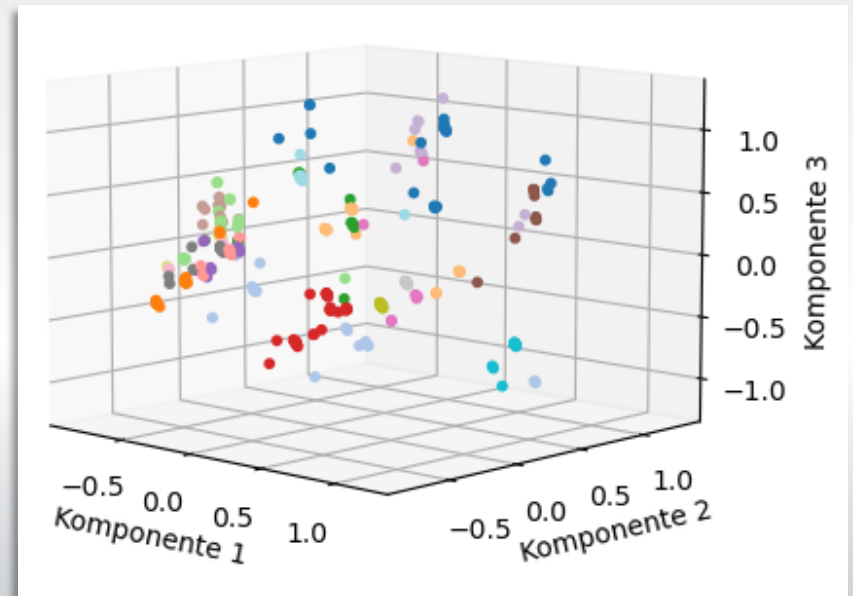
- *Kmeans* und *Ward*-Linkage liefern Ergebnisse mit hoher Übereinstimmung sowie eine verhältnismäßig hohe Clusterhomogenität und Separation der jeweiligen Cluster
- *Single*-Linkage und *DBSCAN* führen zu keinen sinnvollen Ergebnissen

Schritt 3: Clusteranalyse

Clustervalidierung

Beurteilung der Clusterergebnisse nach chemischen Aspekten:

- starke Gewichtung nach Stoffgruppen
- Bestätigung der statistischen Validierungsmethoden: *Ward-Linkage* liefert die sinnvollste Gruppierung hinsichtlich des Merkmals „Stoffgruppen“ und der damit einhergehenden chemischen Reaktivität

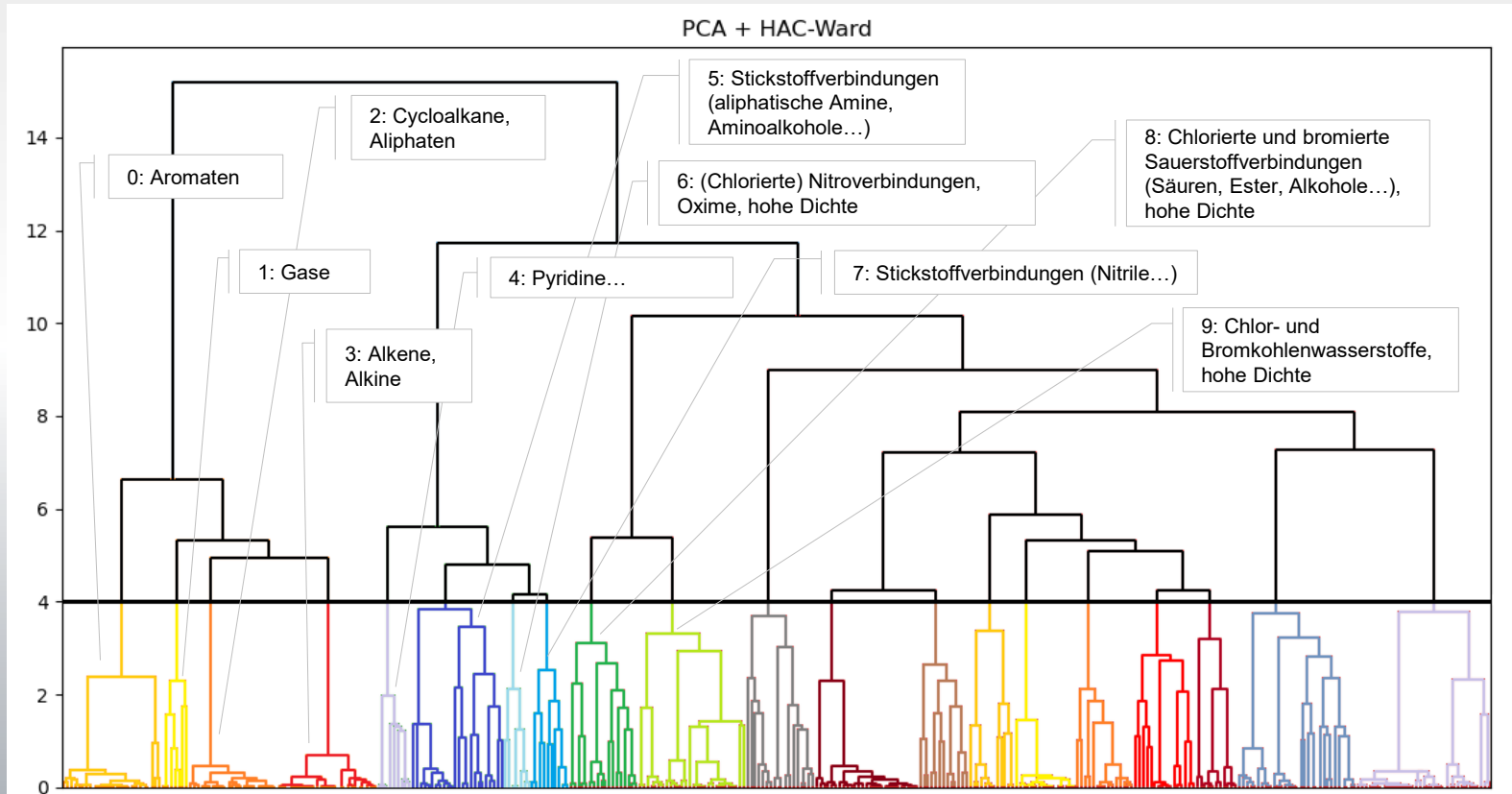


Hierarchisches Verfahren – *Ward-Linkage*

(Durch die ersten drei Hauptkomponenten
erklärbare Varianz: 43,4 %)

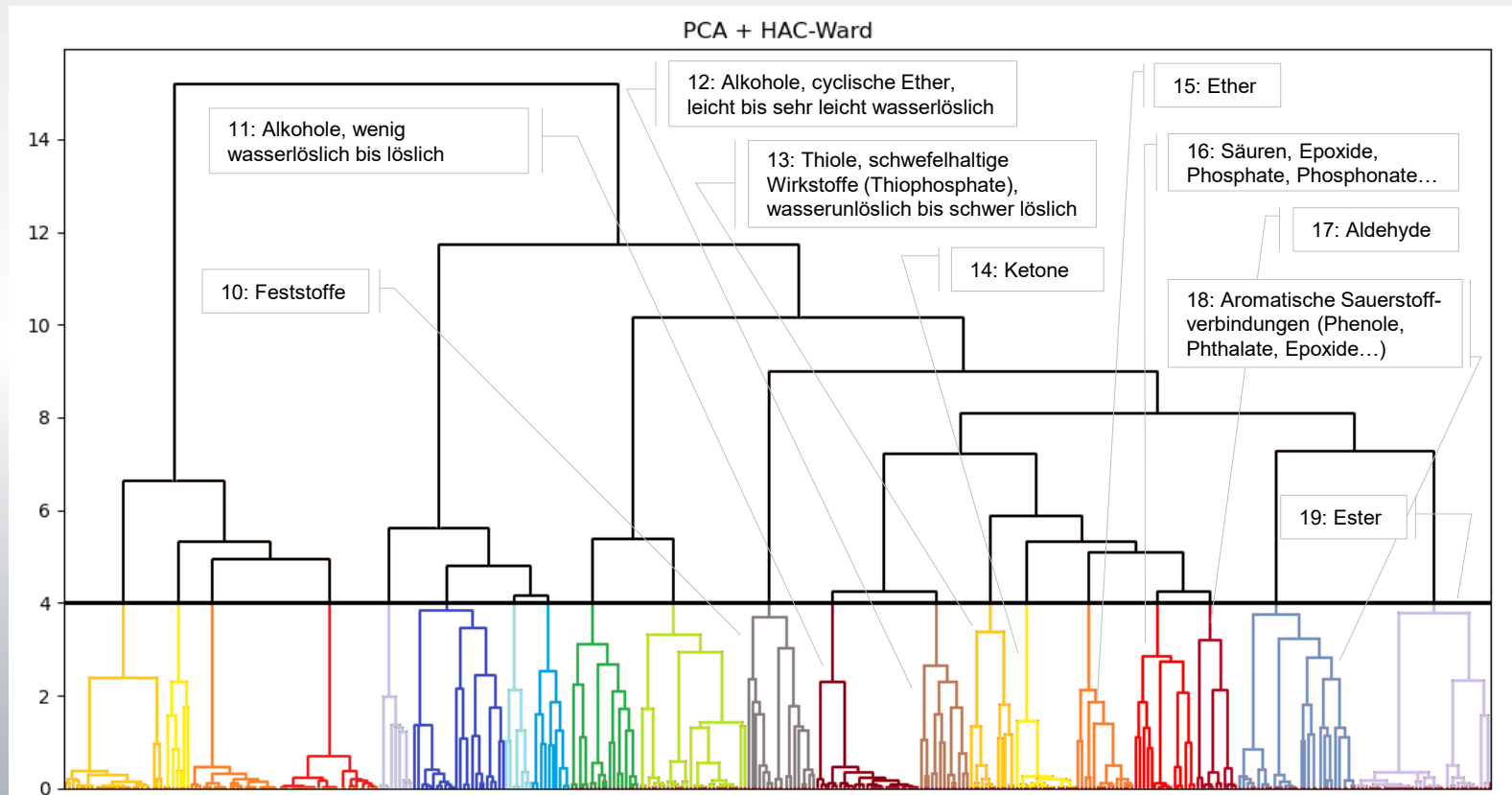
Schritt 3: Clusteranalyse

Clusterergebnis: Hierarchisches Verfahren – Ward-Linkage



Schritt 3: Clusteranalyse

Clusterergebnis: Hierarchisches Verfahren – Ward-Linkage



Schritt 3: Clusteranalyse

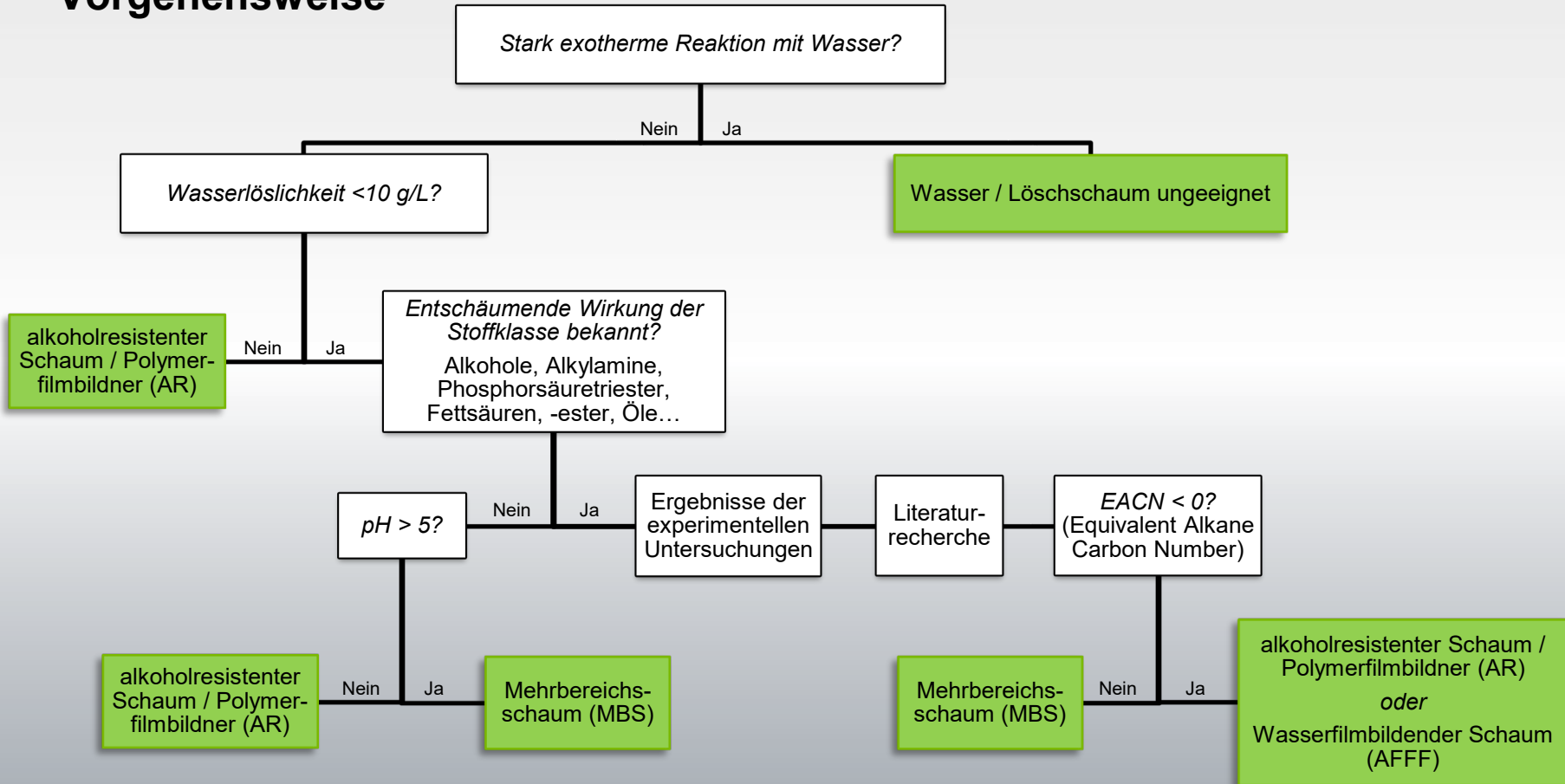
Clusterergebnis: Hierarchisches Verfahren – *Ward-Linkage*

- Eingruppierung der verbliebenen Chemikalien, bei denen unvollständige Daten vorlagen, wurde anhand chemischer Strukturmerkmale vorgenommen
- Für einige Chemikalien war auf Basis der chemischen Struktur keine eindeutige Zuordnung in einem der Cluster möglich
 - individuelle Löschmittelempfehlung

523 der 550 Chemikalien konnten anhand ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften in Cluster unterteilt werden.

Schritt 5: Neubewertung für empfohlene Löschsäume

Vorgehensweise



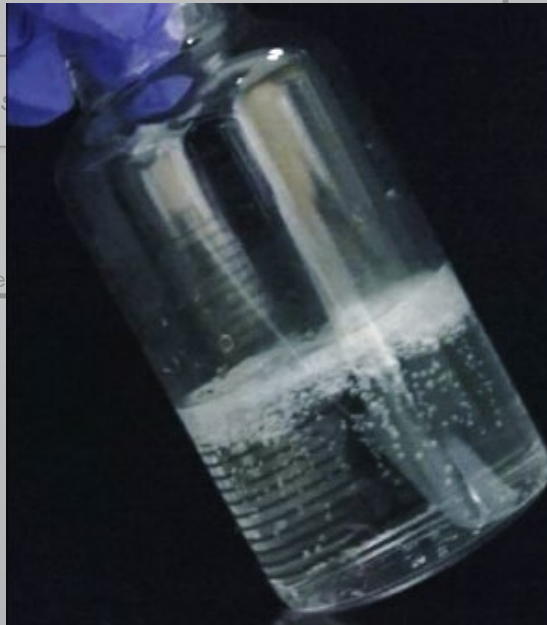
Schritt 5: Neubewertung für empfohlene Löschsäume

Vorgehensweise

Stark exotherme Reaktion mit Wasser?

Wasserlöslich

alkoholresistenter
Schaum / Polymer-
filmbildner (AR)

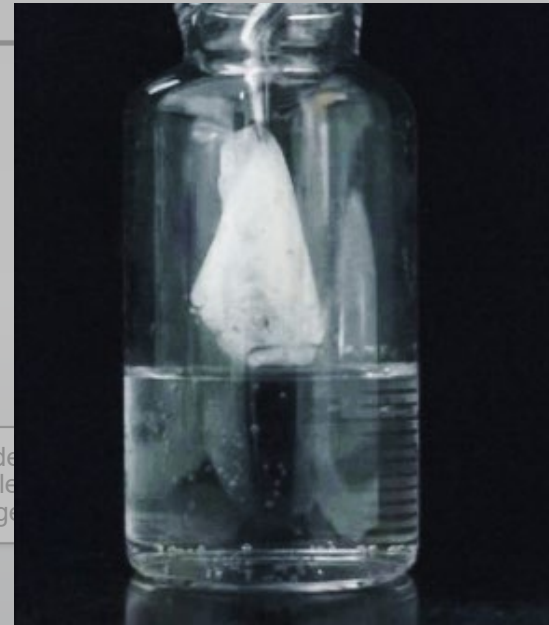


alkoholresistenter
Schaum / Polymer-
filmbildner (AR)

Nein

Ja

Mehrbereichs-
schaum (MBS)



Mehrbereichs-
schaum (MBS)

Nein

Ja

alkoholresistenter Schaum /
Polymerfilmbildner (AR)
oder
Wasserfilmbildender Schaum
(AFFF)

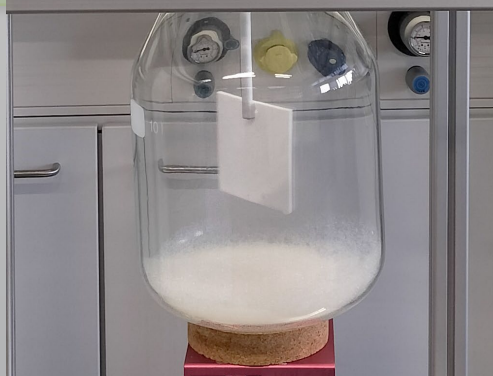
Bildquelle: X. Yu *et al.*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, 591, 124545, doi:10.1016/j.colsurfa.2020.124545

Schritt 5: Neubewertung für empfohlene Löschsäume

Vorgehensweise



Schaum ungeeignet



Schäu Stoff
Alkoh
Phosphorsäuretriester,
ettsäuren, -ester, Öle...

Nein

Ja

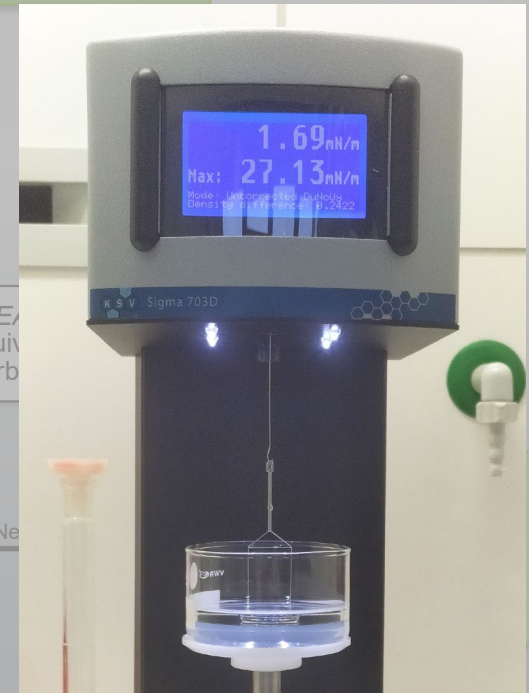
Ergebnisse der
experimentellen
Untersuchungen

Literatur-
recherche

E/
(Equip
Carb

Mehrbereichs-
schaum (MBS)

Mehrbereichs-
schaum (MBS)



Neueinstufung ausgewählter Gefahrstoffe hinsichtlich der für den Brandfall empfohlenen Löschsäume – Aktualisierung des Datenbestandes von *ChemInfo*

UIS 2024 | Julia Backhaus, M. Sc. | Seite 19

Schritt 5: Neubewertung für empfohlene Löschsäume

Trends für die jeweiligen Cluster

MBS: Mehrbereichsschaummittel
AR: alkoholresistentes Schaummittel / Polymerfilmbildner

Nr.	Cluster	Empfohlene Schaummittelklasse	Nr.	Cluster	Empfohlene Schaummittelklasse
0	Aromaten	MBS	8	Halogenierte Sauerstoffverbindungen	AR / MBS (kein starker Wasserstrahl)
1	Gase	/	9	Halogenkohlenwasserstoffe	MBS (kein starker Wasserstrahl)
2	Cycloalkane, Aliphaten	MBS	10	Feststoffe	MBS
3	Alkene, Alkine	MBS	11	Alkohole (wenig wasserlöslich bis löslich)	AR / MBS (MBS: hohe Aufbringungsrate)
4	Pyridine	AR	12	Alkohole, cyclische Ether (leicht bis sehr leicht wasserlöslich)	AR
5	Stickstoffverbindungen: Primäre Amine Sekundäre/Tertiäre Amine Aniline Nitrile Isocyanate Hydrazine Alkoholamine	AR (Reaktion mit Wasser) AR / AFFF AR AR AR (Reaktion mit Wasser) AR AR	13	Thiole, schwefelhaltige Wirkstoffe (Thiophosphate)	AR / AFFF
			14	Ketone	AR / MBS
			15	Ether	AR / MBS
			16	Säuren, Epoxide, Phosphate, Phosphonate etc.	AR
			17	Aldehyde	AR / MBS
6	Nitroverbindungen, Oxime etc.	AR / MBS	18	Aromatische Sauerstoffverbindungen	AR / MBS
7	Nitrile etc.	AR	19	Ester	AR / MBS

Schritt 5: Neubewertung für empfohlene Löschsäume

Fazit

1. Für alle **550 Chemikalien** konnte eine **umweltfreundliche Alternative** zu AFFF gefunden werden → **Mehrbereichsschaum** oder **Polymerfilmbildner** sind geeignet, um die Brände der betrachteten Chemikalien zu löschen
2. Für die **sekundären und tertiären Amine** sowie **Thiole** (Cluster 5 und 13) ist davon auszugehen, dass MBS auch bei der Brandbekämpfung von nicht-wasserlöslichen Stoffen versagt → Als empfohlenes Löschmittel ist bei diesen Stoffklassen generell der **Polymerfilmbildner** (alkoholbeständiger Schaum) aufgeführt
3. Aktualisierung der betroffenen Einträge im Chemikalieninformationssystem *ChemInfo* wurde durchgeführt

GSA Gefahrstoffschnellauskunft

Julia Backhaus

< Tripropylamin

Stofffeedback geben

Ansicht: Feuerwehr

Löschmittel

Löschmittel

Alkoholbeständiger Schaum, Sprühstrahl, Pulver, Kohlendioxid
Löschmittel auf Umgebung abstimmen

Inhaltsverzeichnis

Freisetzung Empfehlung/Maßnahmen
Löschmittel

Projektbeteiligte



Prof. Dr. Roland Goertz, Branddirektor a. D.
Lehrstuhl für Chemische Sicherheit und
Abwehrenden Brandschutz
Bergische Universität Wuppertal



Dr. Manja Wachsmuth
Geschäftsstellenleitung Informationssystem
Chemikalien des Bundes und der Länder
Umweltbundesamt



Daniel Schmitz, M. Sc.
Bergische Universität Wuppertal



Julia Backhaus, M. Sc.
Bergische Universität Wuppertal

**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!**



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**