

Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“



Boden- und Grundwasserkontaminationen mit PFC bei altlastverdächtigen Flächen und nach Löschmitteleinsätzen

**Arbeitshilfe zur flächendeckenden Erfassung, standortbezogenen historischen
Erkundung und zur Orientierenden Untersuchung (Projektstufe 1)**

(Projekt-Nr. B 4.14)

Impressum

Der vorliegende Bericht entstand im Rahmen des Projektes B 4.14 des Länderfinanzierungsprogramms Wasser, Boden und Abfall (Teil Boden) nach Beschluss durch die Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO).

Herausgeber: Geschäftsstelle des Länderfinanzierungsprogramms Wasser, Boden und Abfall
Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Verbraucherschutz Mecklenburg-
Vorpommern
Paulshöher Weg , 19061 Schwerin

Autor: Dr. Thomas Held
ARCADIS Deutschland GmbH
Europaplatz 3, 64293 Darmstadt
t.held@arcadis.de

LABO-
Projektbetreuung: Stefan Schroers
Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Leibnizstr. 10, 45659 Recklinghausen

Projektbegleitende
Arbeitsgruppe: Bernhard Engeser, Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) Niedersach-
sen
Marie-Anne Feldmann, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie
Dr. Andrea Hädicke, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-
Westfalen
Dr. Joachim Hähnle, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-
Westfalen
Dr. Gernot Huber, Bayerisches Landesamt für Umwelt
Dr. Wolfgang Kohler, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-
Württemberg (LUBW)
Mareike Mersmann, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-
Westfalen
Ingo Valentin, Stadt Düsseldorf
Dr. Gerhard Schmiedel, Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht
Rheinland-Pfalz
Stefan Schroers (Projektbetreuer der LABO) , Landesamt für Natur, Umwelt und Ver-
braucherschutz Nordrhein-Westfalen

Stand: Oktober 2015

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1	Einleitung 8
2	Grundlagen 9
3	Rechtliche Vorgaben 14
3.1	Europa 14
3.1.1	PFOS 14
3.1.2	PFOA 16
3.1.3	Andere perfluorierte Verbindungen 16
3.2	Deutschland 17
4	Recherchegrundlagen 19
5	Hinweise zur Erfassung und Orientierenden Untersuchung von Verdachtsflächen mit PFC-Verdacht 21
5.1	Einleitung 21
5.1.1	Flächendeckende Erfassung 21
5.1.2	Historische Erkundung 24
5.1.3	Orientierende Untersuchung 26
5.1.4	Untersuchungsumfang 28
5.1.5	Hinweise zum PFC-Einsatz in der ehemaligen DDR 30
5.2	Hinweise für die Erfassung von Flächen nach Löschmitteleinsätzen und von altlastverdächtigen Flächen mit Verdacht auf PFC-Verunreinigungen 31
5.2.1	Löschmitteleinsätze 31
5.2.1.1	Allgemeiner Anwendungszeitraum von PFC 31
5.2.1.2	Brandlöschungen 33
5.2.1.3	Brandübungsplätze 35
5.2.1.4	Feuerwachen und Feuerwehrsulen 37
5.2.1.5	Brandschutzeinrichtungen (Industrie) 39
5.2.2	PFC-weiterverarbeitende und einsetzende Industrie/Gewerbe 41
5.2.2.1	Galvanische Betriebe 41
5.2.2.2	Textilindustrie 45
5.2.2.3	Halbleiterindustrie 49
5.2.2.4	Fotoindustrie 51
5.2.2.5	Papierindustrie 53
5.2.2.6	Lack- und Farbenherstellung 55
5.2.2.7	Herstellung und Lagerung von luftfahrtspezifischen Hydraulikflüssigkeiten 57
5.2.2.8	Reinigungsmittel und Kosmetikartikel 60
5.2.2.9	Chemische Industrie 63
5.2.3	Sonstige „Einsatzbereiche“ für PFC 71
5.2.3.1	Altlagerungen und Deponien 71
5.2.3.2	Militärische Anlagen und Flughäfen 74
5.2.3.3	Großflächige Materialablagerungen und Depositionen durch Niederschläge 77
5.3	Priorisierung 77
6	Literatur 79

ANHÄNGE

- Anhang A Grundlagen
 - Anhang B Länderspezifische rechtliche Vorgaben
 - Anhang C Physikalisch-chemische Stoffparameter
 - Anhang D Zuordnung zu Branchenschlüsselnummern
 - Anhang E Berghof (2015): Berücksichtigung von Perfluorierten Tensiden in der Altlastenerfassung - Pilotstudie im Landkreis Sigmaringen (Auszüge).
-

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS (Allgemein)

AbwV	Abwasserverordnung
AFFF	Wasserfilmbildende Schaummittel (<i>Aqueous Film Forming Foam</i>)
ALA	Ständiger Ausschuss "Altlasten"
AOF	Adsorbierbare organische Fluorverbindungen
AOX	Adsorbierbare organische Halogenverbindungen
BBodSchV	Bundesbodenschutzverordnung
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CIC	Combustion Ion Chromatography
CMC	Kritische Mizellenkonzentration
DüMV	Düngemittelverordnung
DWR	<i>Durable Water Repellency</i> (dauerhaft wasserabweisende Eigenschaft)
ECF	Elektrochemische Fluorierung
ECHA	<i>European Chemicals Agency</i>
ESI	Elektrosprayionisation
FG	Frischgewicht
FFFP	Wasserfilmbildende Fluor-Proteinschaummittel (<i>Film Forming Fluoroprotein Foam</i>)
GC-PCI-MS	Gaschromatographie mit positiver chem. Ionisation u. massenselek. Detektor
GFS	Geringfügigkeitsschwelle
GOW	Gesundheitlicher Orientierungswert
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IdF	Institut der Feuerwehr
JD-UQN	Jahresdurchschnitt der Umweltqualitätsnorm
LABO	Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LW	Lebenslang duldbarer Trinkwasserleitwert
MBS	Mehrbereichsschaummittel
MS/MS	Tandem-MS (massenselektiver Detektor)
MTBE	Methyl-tert-Butylether
NOAEL	<i>No Observed Adverse Effect Level</i>
NOEC	<i>No Observed Effect Concentration</i>
NSO	Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OGewV	Oberflächengewässerverordnung
OU	Orientierende Untersuchung
PAK	Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PBT	Persistent, bioakkumulativ und toxisch
PNEC	<i>Predicted No Effect Concentration</i>
POP	Persistenter organischer Schadstoff (<i>Persistent Organic Pollutant</i>)
PU	Polyurethan-Schäume
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals</i>
RTF	Wurzeltransferfaktor (<i>root transfer factor</i>)
SPE	Solid Phase Extraction (Fest-Flüssig-Extraktion)
TDI	Tolerierbare Tagesdosis (<i>tolerable daily intake</i>)
TF	Transferfaktor

TG	Trockengewicht
UQN	Umweltqualitätsnormen
VMW	Vorsorge-Maßnahmewert
VMW ₀	Vorsorge-Maßnahmewert für Erwachsene
VMW _S	Vorsorge-Maßnahmewert für Säuglinge
vPvB	Sehr persistent und sehr bioakkumulativ
VW	Allgemeiner Vorsorgewert
ZHK-UQN	Zulässige Höchstkonzentration der Umweltqualitätsnorm

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS (Substanzen)

10:2 FTOH	2-Perfluordecylethanol
4:2 FTOH	2-Perfluorbutylethanol
6:2 FTOH	2-Perfluorhexylethanol
6:2 FTS	1H,1H,2H,2H-Perfluorooctansulfonsäure (H ₄ PFOS)
7:2 sFTOH	1-Perfluorheptylethanol (s = sekundärer Alkohol)
8:2 FTOH	2-Perfluoroctylethanol
ADONA	Ammonium-4,8-dioxa,3H-perfluornonanoat
APFO	Ammoniumsalz von PFOA
diPAP	Polyfluorierte Alkylphosphatdiester
ECTFE	Ethylen-chlorotrifluorethylen
EtFOSAC	N-Ethylperfluorooctan-Sulfonamidethylacrylat
FCH	Fluorcarbonharz
FEP	Perfluorethylen-propylen
FOSA	Fluorooctanysulfonamid
FOSE	Perfluorsulfonamidethanol
FTAC	Fluorotelomeracrylat
FTAL	Fluortelomeraldehyd
FTCA	Fluortelomercarbonsäuren
FTEO	Fluortelomerethoxylat
FTEOC	Fluortelomerethoxycarboxylat
FTMAC	Fluortelomermethacrylat
FTOH	Fluortelomeralkohol
FTS	Fluorotelomersulfonsäure
FTSAS	Fluortelomermercaptoalkylamid-sulfonat
FTUCA	Ungesättigte Fluortelomercarbonsäuren
H ₄ PFOS	siehe 6:2 FTS
monoPAP	Polyfluorierte Alkylphosphatmonoester
N,N-Me2FOSA	N,N-Dimethylperfluor-1-octansulfonamid
N-EtFOSA	N-Ethylperfluor-1-octansulfonamid
N-EtFOSAA	2-(N-Ethyl-Perfluorooctansulfonamid)acetat
N-EtFOSE	2-(N-Ethylperfluor-1-octansulfonamid)ethanol
N-MeFOSA	N-Methylperfluor-1-octansulfonamid
N-MeFOSAAcOH	2-(N-methyl-perfluorooctansulfonamid)essigsäure

N-MeFOSE	2-(N-Methylperfluor-1-octansulfonamid)ethanol
PAP	Polyfluorierte Alkylphosphate
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PFA	Perfluoroalkoxyalkane
PFAL	Perfluoraldehyde
PFBA	Perfluorbutansäure
PFC	Poly- und perfluorierte Chemikalien
PFDA	Perfluordecansäure
PFDoA	Perfluordodecansäure
PFDS	Perfluordecansulfonsäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFNA	Perfluornonansäure
PFOA	Perfluoroctansäure
PFOAF	Perfluoroctylcarbonylfluorid
PFOS	Perfluoroctansulfonsäure
PFOSE	Perfluoroctansulfonamidoethanol
PFOSF	Perfluoroctylsulfonylfluorid
PFOSi	Perfluorooctansulfinat
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFT	Perfluorierte Tenside
PFTeA	Perfluortetradecansäure
PFTrA	Perfluortridecansäure
PFUnA	Perfluorundecansäure
PreFOS	PFOS-Precursor
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVF	Polyvinylfluorid
sFTOH	sekundärer Fluortelomeralkohol
triPAP	Polyfluorierte Alkylphosphattriester
UAcid	Ungesättigte polyfluorierte Carbonsäure

1 Einleitung

Bei der Bearbeitung von Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen konzentriert sich die Suche nach den Verunreinigungen des Bodens und des Grundwassers konsequent zunächst auf Schadstoffe, die in der Vergangenheit in großen Mengen produziert und verwendet wurden, wie zum Beispiel Mineralölprodukte (Mineralölkohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe), Lösemittel (leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe), Schwermetalle und einige mehr. In der systematischen Einzelfallbearbeitung wird zudem geprüft, ob auch andere spezifische Gefahrstoffe in den Untergrund gelangt sein können.

Nun steht diesem Vorgehen die Tatsache gegenüber, dass allein heute 70 Millionen¹ unterschiedliche chemische Substanzen im CAS-Katalog (*Chemical Abstracts Service*) verzeichnet sind. Täglich kommen ca. 12.000 neue hinzu [1]. Technisch und mengenmäßig ist natürlich nur ein Bruchteil dieser Stoffe relevant, trotzdem ist für viele der Stoffe nicht bekannt, in welchen Produkten diese in der Vergangenheit eingesetzt wurden, noch gibt es für Boden- und Grundwasserproben ausreichende Analyseverfahren. Dies bedeutet, dass sich eine höhere Anzahl von Schadstoffgruppen in Boden und Grundwasser befinden kann als wir heute erwarten. Dies zeigt sich auch darin, dass von Zeit zu Zeit bestimmte Schadstoffe oder Schadstoffgruppen in den fachlichen Fokus gelangen.

Diese Schadstoffe werden in der Regel als *Emerging Contaminants*² bezeichnet und rücken meist aufgrund verbesserter Messverfahren oder erstmaliger Wahrnehmung in das behördliche und öffentliche Interesse - im Boden oder Grundwasser befinden sie sich jedoch oft bereits seit Jahrzehnten. Zu den bekannten *Emerging Contaminants* gehören unter anderem MTBE (Methyl-*tert.*-Butylether) oder die NSO-Heterozyklen³. Die für diese Stoffe nach den ersten Schadensfällen gewonnenen Erkenntnisse führten schnell zu einer realistischeren Einschätzung der von diesen Verbindungen ausgehenden Gefahren. Heute zählen MTBE und die NSO-Heterozyklen zu den vergleichsweise einfach zu sanierenden Verbindungen und sind zudem im Regelfall mit Mineralölprodukten, bzw. Teerölprodukten vergesellschaftet.

Es ist davon auszugehen, dass dies bei den poly- und perfluorierten Chemikalien (PFC) anders sein wird. Bei den PFC handelt es sich um ausschließlich synthetisch hergestellte, organische Verbindungen, die in vielfältigen industriellen Produktionen (z. B. Galvanisierung, Foto-/Filmindustrie), aber auch als Bestandteile von speziellen Löschschäumen in der Vergangenheit eingesetzt wurden und heute zum Teil auch noch eingesetzt werden. Aufgrund der globalen Verbreitung, der Nichtabbaubarkeit (zumindest vieler Verbindungen), der hohen Mobilität sowie der sehr niedrigen derzeit diskutierten Grenzwerte, ist davon auszugehen, dass diese Verbindungsklasse über einen längeren Zeitraum eine hohe Aufmerksamkeit erfordern wird.

Erstmals wurden die PFC in Deutschland auffällig, als Wissenschaftler des Hygieneinstituts der Universität Bonn in Frühjahr 2006 so hohe Konzentrationen von PFOA (Perfluoroktansäure) in der Ruhr entdeckten, dass davon auszugehen war, dass eine Gefahr für die Trinkwasserversorgung von über vier Millionen Menschen bestand.

¹ Nachrichten aus der Chemie 61(2), Februar 2013.

² *Emerging Contaminants* (frei übersetzt: *Auftauchende Schadstoffe*) ist ein Sammelbegriff für verschiedene Substanzen und Substanzgruppen, deren Vorkommen in der Umwelt erst im Laufe der 1990er Jahre oder später entdeckt wurde. *Emerging Contaminants* werden derzeit bei der Umweltüberwachung nicht standardmäßig erfasst.

³ NSO-Heterozyklen sind aromatische Verbindungen, bei denen mindestens ein C-Atom des aromatischen Rings durch ein Stickstoff (N), Schwefel (S) oder Sauerstoff (O) ausgetauscht ist.

Die rasch gefundene Ursache der PFOA-Belastung war die Ausbringung von einem nach der Bioabfallverordnung deklarierten, angeblichen „Bodenverbesserer“ (Terraform) auf Ackerflächen bei Brilon-Scharfenberg. Tatsächlich handelte es sich bei diesem um ein hochgradig PFC-belastetes Abfallgemisch [2]. In der Folgezeit wurde gezielt auf PFC untersucht und festgestellt, dass die weit verbreiteten Anwendungen mancherorts zu sanierungsbedürftigen Boden- und Grundwasserbelastungen geführt hatten. Im Gegensatz zum oben geschilderten Fall, in dem eine unkontrollierte Abfallverbringung die Ursache war, konnte bisher in der Mehrzahl der Fälle der Einsatz von PFC-haltigen Löschschäumen bei Übungen oder Großbränden als Ursache benannt werden.

Im Juni 2012 und im Juni 2013 fanden auf Initiative des Altlastenausschusses (ALA) der LABO länderübergreifende Fachgespräche statt, in denen die Themen Erkundung, Bewertung und Sanierung von PFC-Boden- und Grundwasserschäden nach Löschmitteleinsatz behandelt wurden. Es wurde festgestellt, dass die Vorgehensweise im Umgang mit durch PFC-verursachten Boden- und Grundwasserunreinigungen nicht einheitlich ist, da die notwendigen fachlichen Grundlagen und Techniken nicht im ausreichenden Umfang zur Verfügung stehen. Dies betrifft insbesondere die Erfassung entsprechender Standorte durch die zuständigen Behörden, den zu untersuchenden Parameterumfang und die Bewertungskriterien.

Die vorliegende Arbeitshilfe soll bundeseinheitliche Kriterien bzw. Hinweise für die Erfassung sowie für die orientierende Untersuchung zur Verfügung stellen.

2 Grundlagen

Die fachlichen Grundlagen der poly- und perfluorierten Chemikalien (PFC)⁴ sind detailliert im Anhang A dargestellt und werden nachfolgend kurz zusammengefasst.

Nach der **Nomenklatur** enthalten per- oder polyfluorierte Chemikalien (PFC) organische Kohlenstoffketten, bei denen die Wasserstoffatome vollständig (per) oder teilweise (poly) durch Fluoratome ersetzt sind. Neben Einzelmolekülen (Monomere) zählen dazu auch Polymere (z.B. Teflon: Polytetrafluorethylen; PTFE). Bei den Monomeren werden perfluorierte (alle H-Atome durch Fluor ersetzt) und polyfluorierte Verbindungen (einige C-Atome sind nicht fluoriert) unterschieden. Im Folgenden sind immer die nicht-dissoziierten Ausgangsverbindungen angegeben, auch wenn die für die Altlastenbearbeitung relevanten Substanzen bei Umweltbedingungen (pH = 7) bevorzugt ionisch oder in der Salzform vorliegen.

Zu den perfluorierten Alkylverbindungen zählen die bekanntesten Vertreter der PFC, die perfluorierten Alkylcarbonsäuren mit PFOA als wichtigstem Vertreter sowie perfluorierte Alkylsulfonsäuren mit PFOS als dem wichtigsten Vertreter. Diese Substanzklassen tragen endständig eine Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppe. Bei gleicher C-Kettenlänge weisen die Carbonsäuren eine CF₂-Gruppe weniger auf als die homologe Sulfonsäure, da eines der C-Atome zur Bildung der Säuregruppe benötigt wird. Neben der Art der funktionellen Gruppe können sich die Substanzklassen nach Kettenlänge und Verzweigungsgrad (unverzweigt bzw. verzweigt) unterscheiden.

⁴ In vielen wissenschaftlichen Veröffentlichungen werden PFC als PFAS (Per- und polyfluorierte Alkylsubstanzen) bezeichnet.

Durch die in Industrie und in Konsumgütern weit verbreitete Verwendung der PFC ist es zu einem erheblichen Eintrag von PFC in die Umwelt gekommen (Kapitel A. 5).

Heute sind PFC ubiquitär verbreitet und können im gesamten Wasserkreislauf (Niederschlagswasser - Oberflächenwasser - Grundwasser - Trinkwasser) nachgewiesen werden. Alle sich in der Umwelt befindenden per- und polyfluorierten Verbindungen haben einen anthropogenen Ursprung.

Um die Vielfalt der PFC-Produkte und Anwendungen besser verstehen zu können, ist es zunächst erforderlich, die **Herstellungsverfahren** genauer zu betrachten. Für die industrielle Herstellung poly- und perfluorierter Verbindungen wurden zwei Verfahren, die elektrochemische Fluorierung (ECF) und die Fluortelomerisierung verwendet (Kapitel A.1). Bei der elektrochemischen Fluorierung werden sämtliche kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome der Ausgangsverbindung durch Fluoratome ersetzt. Bei diesem Verfahren kann die Kohlenstoffkette aufgebrochen und Umlagerungen induziert werden. Im Ergebnis entstehen neben linearen auch verzweigte Moleküle sowie Moleküle mit gegenüber der Ausgangsverbindung abweichenden Kettenlängen. Bei der Fluortelomerisierung werden jeweils Perfluor-ethen-Moleküle addiert, so dass keine verzweigten, sondern in der Regel nur geradkettige Verbindungen entstehen. Wird anstatt Perfluorethen nur Ethen addiert, entsteht ein polyfluoriertes Molekül, bei dem die letzten beiden C-Atome fluorfrei sind. Der Kopf des Moleküls besteht in der Regel aus einer Carboxylgruppe (Perfluoralkancarbonsäuren) oder einer Sulfonsäuregruppe (Perfluoralkansulfonsäuren). Bei den polyfluorierten Molekülen endet das Molekül meist mit einer Alkoholgruppe (perfluorierte Telomeralkohole; FTOH). Darüber hinaus können die funktionellen Gruppen unterschiedlich stark derivatisiert sein (Kapitel A. 2). Neben diesen Monomeren werden auch Polymere eingesetzt. Fluorpolymere enthalten die Fluoratome im Rückgrat des Polymers (Hauptkette, Vernetzungen), fluorierte Polymere enthalten das Fluor dagegen in den Seitenketten und -gruppen.

Die Vielfalt der PFC-Verbindungen stellt eine Herausforderung für die chemischen **Analyseverfahren** dar. So enthalten die deutschen DIN-Verfahren (HPLC-MS-MS) zur Analyse von PFC im Wasser bzw. im Boden lediglich 10 einfache PFC-Verbindungen (ausschließlich Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren) (Kapitel A. 4), wobei die DIN Erweiterungsmöglichkeiten zulässt. Zwischenzeitlich (Stand: 2015) wird von einzelnen kommerziellen Laboren die Analyse von bis zu 23 PFC-Verbindungen angeboten.

Im wissenschaftlichen Bereich sind eine Reihe weiterer Analyseverfahren verfügbar, so z.B. das GC-MS-MS-Verfahren zur Bestimmung leichtflüchtiger Telomere. Um zu einer Information über den PFC-Gesamtgehalt zu gelangen, wurde der Summenparameter AOF (Adsorbierbare organische Fluorverbindungen) weiterentwickelt (Kapitel A. 4.6). Dieses Analyseverfahren befindet sich derzeit in der Normung. Wegen der derzeit vergleichsweise hohen Bestimmungsgrenze (1 µg/L Fluor) und der Tatsache, dass sich die einzelnen PFC-Verbindungen hinsichtlich ihres Gefährdungspotenzials deutlich unterscheiden, aber beim AOF nur als Summe erfasst werden, soll der AOF zur Orientierung dienen und eine Einzelstoffanalytik nicht ersetzen. Ein anderes Verfahren (*TOP*; *Total Oxidizable Precursor*) beinhaltet die chemische Oxidation möglicherweise vorhandener PFC-Vorläufersubstanzen (Precursor⁵) zu Perfluorcarbonsäuren, die dann über eine konventionelle Analytik quantifiziert werden können (Kapitel A. 4.7; Precursor-Oxidation). Eine PFC-Analytik vor und nach der oxidativen Vorbehandlung lässt Rückschlüsse über den Gehalt der Probe an Vorläufersubstanzen zu.

⁵ Precursor sind PFC-Verbindungen, die zu Perfluorocarboxy- und Perfluorosulfonsäure abgebaut werden können (Kapitel A.2).

Allerdings ist bisher noch nicht geklärt, ob alle Precursor vollständig zu den Perfluorcarbonsäuren oxidiert werden können. Zudem ist das Verfahren derzeit in Deutschland noch nicht verfügbar.

Letztlich sind auch bei der Beprobung der Umweltmedien besondere Vorkehrungen zu treffen, da die PFC beispielsweise stark an Glasgefäße adsorbieren. Teflonhaltige Materialien können zu erhöhten Blindwerten bei der AOF-Bestimmung führen (Kapitel A 4.2).

Nicht alle eingesetzten PFC (als Monomere, Kapitel A. 8.2.2 oder als Polymere, Kapitel A. 8.2.3) werden mit dem DIN-Analysenverfahren standardmäßig erfasst.

Hinsichtlich ihrer **physikalisch-chemischen Eigenschaften** verhalten sich die PFC wegen ihres chemischen Aufbaus (viele PFC bestehen aus einer hydrophoben poly- oder perfluorierten Kohlenstoffkette und einem hydrophilen Kopf, z.B. einer Sulfonat- bzw. Carboxylatgruppe) wie Tenside und sind oberflächenaktiv (Kapitel A. 3.1). Die grenzflächenaktiven Eigenschaften der polyfluorierten Tenside können sowohl über die Variation der Länge der Kohlenstoffkette als auch durch die Art der polaren Kopfgruppe verändert werden, wodurch sich eine Vielzahl unterschiedlicher Stoffe und Eigenschaften ergibt. Einige Perfluortenside haben die Fähigkeit, sich an Phasengrenzen anzureichern oder Mizellen zu bilden. Aber nicht alle PFC weisen tensidische Eigenschaften auf.

Die Carbon- oder Sulfonsäuren sind bei in der Umwelt vorhandenen, meist neutralen pH-Werten, nahezu vollständig dissoziiert (Abspaltung des H-Atoms) und bilden Salzformen aus. Die nur bei sehr niedrigen pH-Werten (vermutlich < 2) vorliegenden Säuren und die korrespondierende dissoziierte Form unterscheiden sich erheblich in ihren physikochemischen Eigenschaften.

Telomere (polyfluorierte Alkohole) können dagegen eine erhebliche Flüchtigkeit aufweisen. Die Flüchtigkeit dieser Verbindungsklasse nimmt entgegen den Erwartungen mit der Kettenlänge zu. So weist 8:2 FTOH eine Flüchtigkeit bzw. einen Henry-Koeffizienten ähnlich der des Vinylchlorids auf.

Die Eigenschaften der PFC beeinflussen auch ihr Transport- und Mobilisierungsverhalten im Boden und Grundwasser (Kapitel A. 3.3). Trotz der Tatsache, dass die meisten PFC Tenside sind und daher eine elektrostatische Wechselwirkung zu erwarten ist, dominiert die Bindung der PFC (wie auch die anderer konventioneller Schadstoffe) an das organische Material des Bodens (aufgrund hydrophiler und lipophiler Eigenschaften). In der Tendenz kann die Bindungsstärke mit der Länge der poly- und perfluorierten Kohlenstoffkette korreliert werden. Längerkettige PFC binden stärker als kürzerkettige. Die Bindung vieler PFC erfolgt eher an Protein- als an Fettstrukturen, die beide im natürlichen organischen Material des Bodens vorkommen. Somit besteht die Möglichkeit, dass unterschiedliche organische Materialien unterschiedlich stark sorbieren. Auch der pH-Wert und die Ionenstärke (vor allem durch Calcium) können die Sorption beeinflussen.

Die unterschiedliche Sorptionsstärke führt dazu, dass bei älteren Schäden die kürzerkettigen PFC aus dem oberen Boden bereits weitgehend ausgelaugt sein können und bevorzugt die längerkettigen PFC ($\geq C_7$) nachweisbar sind. In der Summe sind längerkettige PFC auch Jahrzehnte nach dem Schadenseintritt noch im Boden nachweisbar. Die unterschiedliche Retardierung führt dazu, dass auch beim Transport im Grundwasser ein Chromatographieeffekt⁶ entsteht.

⁶ Der Chromatographieeffekt bezeichnet die Auftrennung der verschiedenen PFC entlang der Migrationsstrecke im Grundwasser. Da die Retardierung der einzelnen Verbindungen sehr unterschiedlich ist, findet man an der Fahnen Spitze bevorzugt die weniger sorbie-

Wegen der deutlich niedrigeren Bestimmungsgrenze der PFC in wässriger Phase kann der Fall auftreten, dass im Eluat durchaus PFC nachweisbar sind, während nach der Feststoffanalyse der Boden vermeintlich PFC-frei erscheint.

Nur dann, wenn nahezu kein organisches Material vorliegt, spielen vorrangig elektrostatische Wechselwirkungen eine Rolle (A. 3.3.2). Tonminerale weisen eine negative Oberfläche auf und stoßen die ebenfalls negativ geladenen Perfluorcarbonsäureanionen und Perfluorsulfonsäureanionen ab. Die elektrostatische Bindung erfolgt eher an der Oberfläche von Eisenmineralien.

Durch die Fluorierung sind die PFC chemisch und thermisch äußerst stabil. Das trifft auch auf die **mikrobielle Abbaubarkeit** zu (Kapitel A. 3.2.1). Während perfluorierte Carbon- oder Sulfonsäuren als mikrobiell nicht abbaubar gelten, ist dies bei den Derivaten und Telomeren anders. Prinzipiell besteht die Möglichkeit, dass die Derivate an den funktionellen Gruppen (z.B. Ester- oder Sulfonamidgruppen) hydrolysiert werden. Telomere, die zwischen der perfluorierten Kohlenstoffkette und der Alkoholgruppe meist nur eine nicht-fluorierte Ethylgruppe (-CH₂-CH₂-) besitzen, werden von der Alkoholgruppe her teilabgebaut. Dabei wird anders als bei den Kohlenwasserstoffketten jeweils nur ein C₁-Körper abgespalten. Die Präsenz eines nicht-fluorierten Kohlenstoffatoms scheint es zu ermöglichen, dass auch die benachbarte CF₂-Gruppe mikrobiell angegriffen und abgespalten werden kann. Dies führt allerdings nicht zu einer Mineralisierung der PFC. In der Regel verbleiben deutlich verkürzte Perfluorcarbonsäuren, die nicht weiter abgebaut werden.

Ausgehend von punktuellen **Eintragsquellen** können die PFC über den Boden in das Grundwasser verlagert werden. Daneben gibt es eine Reihe weiterer Ausbreitungswege. So können PFC mit belasteten industriellen Abwässern über die Kläranlage in Oberflächengewässer und über effluente Oberflächengewässer auch in das Grundwasser unter Ausbildung einer diffusen Belastung gelangen. In den Kläranlagen kann es zu einem Teilabbau polyfluorierter PFC kommen, so dass unter Umständen im Ablauf der Kläranlage höhere Konzentrationen an perfluorierten Carbon- und Sulfonsäuren vorliegen, als im Zustrom vorhanden waren.

Auf die gleiche Weise können Deponien zu einer diffusen PFC-Belastung beitragen. Wurden PFC-belastete Industrieabfälle oder Konsumprodukte abgelagert, so können die PFC über einen unzureichenden Rückhalt in der Sickerwasseraufbereitung ebenfalls in Oberflächengewässer gelangen. Eine direkte Emission der PFC aus den Altablagerungen in das Grundwasser erscheint ebenfalls möglich.

Als Düngemittel verwendete PFC-belastete Klärschlämme oder illegal in den Verkehr gebrachte, stark PFC-belastete, angeblich bodenverbessernde Substrate können zu einer weitflächigen Belastung des Bodens und des Grundwassers führen. Abschwemmungen des Materials führen mitunter zu einem direkten Eintrag in Oberflächengewässer.

Der Transport über die Atmosphäre, entweder als partikelgebundene PFC oder als flüchtige Telomere mit nachfolgendem abiotischem oder mikrobiellem Abbau zu nicht-flüchtigen PFC kann zu einer raschen globalen Verbreitung der PFC und über Niederschläge zu einer diffusen Belastung von Böden und Oberflächengewässern führen.

renden mobileren Verbindungen während am Fahnenanfang (nahe der Quelle) sich die stark sorbierenden, wenig mobilen PFC aufhalten. Die restlichen PFC verteilen sich entsprechend ihrer Mobilität.

Allerdings trägt der Transport von PFC über Flüsse in die Meere und die dortige Verteilung durch die Meeresströmung über die gesamten Weltmeere, wenn auch deutlich langsamer als der luftgetragene Transport, eher zu einer globalen Verbreitung bei.

Ausgehend von den einzelnen belasteten Umweltkompartimenten können die PFC in die **Nahrungskette** gelangen. Nach derzeitigem Kenntnisstand sind vor allem Fische betroffen.

Aber auch die diffuse Ablagerung von PFC auf Böden kann zu einer Aufnahme von PFC durch freilebende Nutztiere oder Wildtiere führen. PFC mit langen biologischen Halbwertszeiten hinsichtlich der Wiederausscheidung (d.h. länger-kettige PFC) können bis zu den Endgliedern der Nahrungskette sehr stark akkumulieren. Die Anreicherung bestimmter PFC in der Nahrungskette (Tier, Pflanze; Kapitel A. 7.2) stellt letztlich einen möglichen Expositionspfad für den Menschen dar. PFC wurden beim Menschen im Blut und sogar in der Muttermilch nachgewiesen.

Aus der Verbreitung der PFC in der Umwelt ergeben sich verschiedene **potenzielle Expositionswege für den Menschen** (Kapitel A. 6). Wird das belastete Grundwasser für die Trinkwassergewinnung genutzt, können PFC in das Trinkwasser gelangen. Hauptsächlich können Menschen PFC über tierische Lebensmittel einer höheren trophischen Ebene (z.B. Fische), pflanzliche Lebensmittel, Lebensmittelverpackungen, Verbrauchsmaterialien (z.B. Textilien) und über die Inhalation von Innenraumluft und Stäuben aufnehmen.

Die Aufnahme einer Substanz in einen Organismus aus dem umgebenden Medium (Gleichgewichtseinstellung) oder über die Nahrung (Akkumulation) wird als Bioakkumulation bezeichnet. Die Biomagnifikation ist ein Teilaspekt der Bioakkumulation. Sie beschreibt die Anreicherung von Schadstoffen in Lebewesen lediglich über die Nahrung (Kapitel A. 7.3). Modellrechnungen zeigen, dass kurz-kettige Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren wie PFBS und PFBA etwa um 3 Größenordnungen geringer akkumulierbar sind als die entsprechenden C₈-kettigen Verbindungen (PFOS und PFOA). Für die Bioakkumulation gelten folgende Regeln:

- Die Bioakkumulation von perfluorierten Säuren in den Organismen hängt direkt von der Länge der perfluorierten Kohlenstoffkette ab,
- Perfluorierte Sulfonsäuren bioakkumulieren stärker als perfluorierte Carbonsäuren mit gleich langer perfluorierte Kohlenstoffkette,
- Perfluorierte Carbonsäuren mit ≤ 7 perfluorierten Kohlenstoffatomen (PFOA und kürzerkettige PFCA) können als gering bioakkumulativ bezeichnet werden,
- Perfluorierte Carbonsäuren mit ≤ 7 perfluorierten Kohlenstoffatomen haben ein geringes Potenzial zur Biomagnifikation in der Nahrungskette.

Die Bioakkumulation ist Voraussetzung für eine chronische **Toxizität** (Kapitel A. 7.4). Daneben können auch akut toxische Effekte auftreten. Die meisten Studien zur Toxizität wurden zu den biologischen Auswirkungen auf aquatische (Fische, Wirbellose, Algen) und nur wenige auf terrestrische Organismen durchgeführt, da aquatische Ökosysteme das höchste Potenzial zur Exposition (die im Wasser lebenden Arten sind im Kontaminationsfall ständig im Kontakt mit den PFC) gegenüber PFC aufweisen. Es gibt einen deutlichen Unterschied zwischen der akuten und der chronischen Toxizität.

Im Allgemeinen zeigen hinsichtlich der Toxizität kürzerkettige PFC vermutlich die gleichen Mechanismen wie längerkettige, liegen aber wegen der geringeren Bioakkumulierbarkeit auf einem deutlich niedrigeren Niveau. Der TDI-Wert (*tolerable daily intake*) beträgt für PFOS 0,15 µg/kg Körpergewicht und Tag und für PFOA 1,5 µg/kg Körpergewicht und Tag.

Das bedeutet, dass eine 60 kg schwere Person täglich 9 µg PFOS bzw. 90 µg PFOA aufnehmen könnte, ohne Nachteile für die Gesundheit befürchten zu müssen.

Auf der Basis einer Reihe von vorliegenden Studien wurde festgestellt, dass die verfügbaren Daten zu PFOA, PFOS und deren Salzen nicht zur Einstufung als krebserzeugend (Kategorie 3) (Kapitel A. 7.5) ausreichen; ein kausaler Zusammenhang zwischen einer PFOA- oder PFOS-Exposition und Krebs beim Menschen sei nicht herstellbar.

Die Tatsache, dass PFC mittlerweile ubiquitär vorhanden sind, lässt einen weiten Einsatzbereich vermuten. Dies hat auch die Recherche nach den einzelnen Industriebranchen, die PFC oder PFC-haltige Produkte verwenden oder weiterverarbeiten, ergeben. PFC sind zwar keine Massenchemikalien (Kapitel A. 8.2.4), wie beispielsweise leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe, dennoch gelangten sie vor allem beim Einsatz PFC-haltiger Feuerlöschmittel in vergleichsweise hohen Konzentrationen in die Umwelt (Kapitel 8.1). Daneben führt auch die Freisetzung in verschiedenen Industriebereichen zu einer Belastung der Umwelt. Wegen der geringen Sorption der kurzkettigen PFC ist bei einem Schadensfall/ einer Altlast die Geschwindigkeit der Ausbreitung der Schadstoffe im Grundwasser höher als bei den meisten anderen Altlasten. Auch die Länge der Grundwasserfahnen ist i.d.R. größer als bei anderen Schadstoffen (z.B. MTBE).

3 Rechtliche Vorgaben

3.1 Europa

3.1.1 PFOS

PFOS wirkt toxisch, ist nicht abbaubar und reichert sich in Organismen an. Diese Verbindung wird daher als so genannter PBT-Stoff (persistent, bioakkumulativ, toxisch) bezeichnet. Die Anwendung und das Inverkehrbringen von PFOS wurden europaweit durch die Verordnung 850/2004/EG („POP“-Verordnung), die durch die EU-Verordnung 757/2010 (24.08.2010) [3] geändert wurde, eingeschränkt. Demnach gelten in der europäischen Union folgende Beschränkungen für PFOS und dessen Derivate (Metallsalze, Halogenide, Amide und andere Derivate, einschließlich Polymere):

- Stoffe oder Gemische dürfen keinen PFOS-Gehalt von > 0,001 Gew.-% aufweisen (hierdurch wurde der PFOS-Gehalt z.B. in Löschschaumkonzentrat bis auf maximal 10 mg/kg herabgesetzt),
- Halbfertigerzeugnisse, Artikel oder Bestandteile davon dürfen einen PFOS-Gehalt von maximal 0,1 Gew.-% aufweisen,
- neue Textilien oder andere neue beschichtete Werkstoffe mit einem Gehalt von 1 µg/m² oder mehr dürfen nicht in den Verkehr gebracht werden.

Es gelten aber für folgende Anwendungen Ausnahmen, so lange keine Alternativen bestehen:

- Fotoresistlacke und Antireflexbeschichtungen für fotolithographische Prozesse,
 - Fotografische Beschichtungen von Filmen, Papieren und Druckplatten,
 - Hydraulikflüssigkeiten für Luft- und Raumfahrt,
 - Mittel zur Sprühnebelunterdrückung für nicht dekoratives Hartverchromen (Chrom VI) in geschlossenen Kreislaufsystemen,
-

- PFOS-haltige Netzmittel für überwachte Galvanotechniksysteme durften noch bis 26. August 2015 verwendet werden,
- Feuerlöschschäume, die vor dem 27. Dezember 2006 in Verkehr gebracht wurden, durften noch bis zum 27. Juni 2011 verwendet werden. Seitdem dürfen nur noch PFOS-haltige Löschschaumkonzentrate mit einem Gehalt von max. 0,001 % verwendet werden (s.o.).

Es gilt somit eine Obergrenze von 0,001 Gew.-% PFOS und PFOS-Derivate im Löschschaumkonzentrat.

Damit dürfen im Sinne der aktuellen Regelungen Konzentrate immer noch ca. 10.000 µg/L PFOS enthalten. Bei einer Einmischung von 3 % und einer Dichte von 1 kg/L können somit noch immer PFOS-Gehalte bis zu ca. 300 µg/L im eingesetzten Löschschaum auftreten.

Gehalte an anderen Verbindungen aus der Gruppe der PFC außer PFOS und seiner Derivate, wie beispielsweise polyfluorierte Verbindungen, unterliegen auch weiterhin keiner Beschränkung.

Zwischenzeitlich haben die Vertragsstaaten des Stockholmer Übereinkommens zu besonders langlebigen Stoffen in der 4. Vertragsstaaten-Konferenz (Genf, Mai 2009) entschieden, PFOS in den Anhang B der unter der Stockholmer Konvention eingeschränkten Substanzen aufzunehmen [4]. Die Freisetzung und Verbreitung von PFOS in der Umwelt soll durch diese Maßnahme international unterbunden bzw. reduziert werden.

Tabelle 1 UQN der EU-Kommission für PFOS und ihre Derivate (Oberflächengewässer und Biota)

Stoff	JD-UQN ⁽¹⁾ [ng/L]		ZHK-UQN ⁽²⁾ [µg/L]		UQN Biota [µg/kg]
	Binnen- oberflächen- gewässer	Sonstige Oberflächen- gewässer	Binnen- oberflächen- gewässer	Sonstige Oberflächen- gewässer	
Perfluoroktansulfonsäure und ihre Derivate (PFOS)	0,65	0,13	36	7,2	9,1

⁽¹⁾ JD-UQN: Jahresdurchschnitt - Umweltqualitätsnorm, ⁽²⁾ ZHK-UQN: zulässige Höchstkonzentration - Umweltqualitätsnorm

Neben diesen Beschränkungen in Anwendungen und Produkten wurde PFOS in der Umweltqualitätsnorm-Richtlinie der EU-Wasserrahmenrichtlinie geregelt. Dies hat Auswirkungen auf die Einstufung von Gewässern. Die Umweltqualitätsnorm-Richtlinie (RL 2008/105/EG) [5] ist eine Tochter-Richtlinie der Wasserrahmen-Richtlinie (EU-WRRL) [6] und legt auf europäischer Ebene für bestimmte prioritäre und prioritär gefährliche Stoffe Umweltqualitätsnormen (Immissionsgrenzwerte für den guten Zustand von Oberflächengewässern) fest. Die Liste der diesbezüglichen Stoffe wird in regelmäßigen Abständen (derzeit alle sechs Jahre) auf der Basis von wissenschaftlichen Daten und Risikobewertungen überarbeitet. In der neuesten Richtlinie 2013/39/EU (12.08.2013) [7] wurden neue prioritär gefährliche Stoffe, worunter PFOS und dessen Derivate fallen, benannt und entsprechende Umweltqualitätsnormen (UQN) festgelegt. Die entsprechende UQN für PFOS und Derivate sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Die von der EU-Kommission festgelegten JD-UQN (Jahresdurchschnitt der Umweltqualitätsnorm) von 0,65 ng/L (Süßwasser) bzw. 0,13 ng/L (Küsten- und Übergangsgewässer) sind als sehr anspruchsvoll anzusehen. Allerdings fehlen derzeit Analyseverfahren mit entsprechend niedrigen Bestimmungsgrenzen, um die UQN zu überwachen (Kapitel A.4). Daher soll dieser Wert künftig über ein Biota-

Monitoring überprüft werden. Die über die Bioakkumulation korrespondierende JD-UQN für Fische bzw. allgemein für Biota beträgt 9,1 µg/kg FG (Frischgewicht) [107].

Die neue EU-Richtlinie 2013/39/EU ist am 13.09.2013 in Kraft getreten und muss bis zum 14.09.2015 in nationales deutsches Recht umgesetzt werden. Diese UQN sind von den Mitgliedstaaten ab 22.12.2018 anzuwenden, die Einhaltung des guten Zustandes der Oberflächengewässer ist bis 2027 zu gewährleisten. In Deutschland sollen die UQN aus der EU-Richtlinie 2013/39/EU demnächst in die Oberflächengewässerverordnung (OGewV) übernommen werden [8].

3.1.2 PFOA

Ergänzend ist zu erwähnen, dass PFOA und dessen Ammoniumsalz (APFO) kürzlich als sogenannte besonders besorgniserregende Chemikalien im Sinne der Europäischen Chemikalienverordnung REACH identifiziert wurden. Diese Stoffe wurden am 20.06.2013 der Kandidatenliste der ECHA (*European Chemicals Agency*) zugefügt [9] [10]. Mittlerweile gibt es von der ECHA ein *“Proposal for a restriction – Substance name: Perfluorooctanoic acid (PFOA), PFOA salts and PFOA-related substances”* vom 17.10.2014. Danach soll PFOA als Reinstoff oder als Bestandteil in einem Stoffgemisch oder in Erzeugnissen weder hergestellt noch verwendet oder auf dem Markt gebracht werden.

Bereits 2006 wurde von der amerikanischen Umweltbehörde (US EPA) ein PFOA-Stewardship-Programm initiiert, in dem sich die acht größten PFC-Hersteller freiwillig verpflichteten, die Herstellung von PFOA und dessen Precursor sowie den PFOA-Gehalt in Produkten bis spätestens 2010 global um 95 % gegenüber 2000 zu reduzieren [11].

3.1.3 Andere perfluorierte Verbindungen

Die Gesetzgebung der EU konzentriert sich hauptsächlich auf PFOS und aktuell auch auf PFOA. Für andere PFC existieren noch keine konkreten Herstellungs- oder Anwendungsverbote. Vier weitere perfluorierte Stoffe wurden als besonders besorgniserregende Stoffe vorgeschlagen. Dabei handelt es sich um langkettige Perfluorcarbonsäuren mit 11 bis 14 Kohlenstoffatomen:

Henicosanfluorundecansäure	(C ₁₁ -PFC) (CAS-Nr. 2058-94-8)
Tricosanfluordodecansäure	(C ₁₂ -PFC) (CAS-Nr. 307-55-1)
Pentacosanfluorotridecansäure	(C ₁₃ -PFC) (CAS-Nr. 72629-94-8)
Heptacosanfluortetradecansäure	(C ₁₄ -PFC) (CAS-Nr. 367-06-7)

Diese Verbindungen wurden am 19.12.2012 wegen ihrer sehr persistenten und sehr bioakkumulierenden Eigenschaften (vPvB, Toxizität nicht nachgewiesen) in die REACH-Kandidatenliste der ECHA aufgenommen [12]. Damit ergeben sich Pflichten für den Hersteller und Inverkehrbringer.

Hersteller und Inverkehrbringer müssen der Europäischen Chemikalienbehörde (ECHA) melden, wenn ihre Erzeugnisse mehr als 0,1 Massenprozent dieser Stoffe enthalten [13]. Diese Informationen müssen auch entlang der Lieferkette kommuniziert werden.

Auf deutscher Ebene (UBA) [14], aber auch auf europäischer Ebene [15] finden derzeit auch kurzzeitige PFC Beachtung, vor allem vor dem Hintergrund, dass diese Verbindungen in PFC-belasteten Grundwässern in vergleichsweise hohen Konzentrationen auftreten.

3.2 Deutschland

Bundesweit gibt es außer in der Düngemittelverordnung (DüMV, Dezember 2012) [16] mit 100 µg/kg Trockenmasse für die Summe aus PFOS und PFOA noch keine gesetzlich verbindlichen Grenzwerte für PFC. Die aktuellen (vorsorglichen) Beurteilungsgrundlagen für:

- Trinkwasser, Rohwasser, Wasserressourcen
- Grundwasser
- Abwasser
- Oberflächengewässer
- Boden
 - Wirkungspfad Boden-Grundwasser
 - Wirkungspfad Boden-Pflanze
 - Wirkungspfad Boden-Mensch

werden nachfolgend, soweit vorhanden, länderübergreifend zusammengefasst. Länderspezifische Regelungen finden sich in Anhang 2.

Trinkwasser. Basis für die Bewertung von PFC-Befunden im Trinkwasser ist primär die Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes vom 21.06.2006, überarbeitet am 13.07.2006 [17] und bestätigt am 07.08.2007 [18]. Die Trinkwasserkommission hat für das Trinkwasser für die Summe von PFOA und PFOS allgemeine Vorsorgewerte (VW), gesundheitliche Orientierungswerte (GOW) und gesundheitlich lebenslang duldbare Trinkwasserleitwerte für alle Bevölkerungsgruppen (LW) veröffentlicht. Diese Werte sind auf Basis von toxikologischen Erkenntnissen abgeleitet:

- | | |
|---|----------|
| ○ VW (Summe PFOA + PFOS und weiterer PFC) | 0,1 µg/L |
| ○ LW (Summe PFOA + PFOS) | 0,3 µg/L |

Darüber hinaus wurden vorsorgliche Maßnahmenwerte für Säuglinge (VMW_S) und Erwachsene (VMW₀) abgeleitet:

- | | |
|--|----------|
| ○ VMW _S (Summe PFOA + PFOS) | 0,5 µg/L |
| ○ VMW ₀ (Summe aller PFC) | 5,0 µg/L |

Der allgemeine Vorsorgewert (VW) von 0,1 µg/L wird als langfristiges Mindestqualitätsziel unter dem Aspekt des vorsorgeorientierten und generationsübergreifenden Trinkwasserschutzes verfolgt.

Bis zur Höhe des Leitwertes (LW) gelten PFOA- und PFOS-Konzentrationen im Trinkwasser für die lebenslange Aufnahme für alle Bevölkerungsgruppen als gesundheitlich unbedenklich. Kurzzeitige Überschreitungen des Leitwertes stellen aus gesundheitlicher Sicht noch keinen Anlass zur Besorgnis dar, solange die o. g. Maßnahmenwerte unterschritten bleiben. Langfristige (lebenslange) Überschrei-

tungen stellen aus gesundheitlicher Sicht keinen Anlass zur Besorgnis dar, solange die in Tabelle 2 angegebenen stoffspezifischen Orientierungswerte bzw. Trinkwasserleitwerte eingehalten werden.

Ab 5,0 µg/L für die Summe aller gemessenen perfluorierten Verbindungen im Trinkwasser (Konzentration > Vorsorglicher Maßnahmenwert für Erwachsene) ist das Trinkwasser nicht mehr für Lebensmittelzwecke verwendbar. Trinkwasser mit einer PFOS- und PFOA-Belastung über 0,5 µg/L (VMW_s) soll nicht zur Zubereitung von Säuglingsnahrung verwendet werden.

Tabelle 2 **Gesundheitliche Trinkwasserhöchstwerte unterschiedlicher Kategorien für PFC gemäß Umweltbundesamt (Stand 10/2009)⁷**

Verbindung	VW ⁽³⁾ [µg/l]	GOW [µg/l]	LW [µg/l]	Quotienten- summe [-] ⁽¹⁾
PFOA+PFOS, und evtl. weiterer PFC	0,1	-	0,3	1,0
PFBA		-	7	
PFBS		3	noch nicht verfüg- bar (2)	
PFPA		3		
Perfluorpentansulfonsäure (PFPS)		1		
PFHxA		1		
PFHxS		0,3		
PFHpA		0,3		
Perfluorheptansulfonsäure (PFHpS)		0,3		
6:2 Fluortelomersulfonsäure (H4PFOS)		0,3		

- (1) Additionsregel (gemäß TRGS 402, dort S. 11): Zunächst ist für jede einzelne Verbindung der Quotient aus gemessener Konzentration und dem zugehörigen GOW bzw. LW zu berechnen. Wenn nach Addition aller Quotienten ein Wert von ≤ 1 erhalten wird, ist der Genuss des betreffenden Trinkwassers lebenslang gesundheitlich duldbar. Bei Summen > 1 ist dies dagegen nicht der Fall, wohl aber möglicherweise für kürzere als lebenslange Zeiträume.
- (2) Sobald ausreichende toxikologische Daten zur Ableitung eines Trinkwasserleitwertes LWTW verfügbar sind, wird der GOW durch den LWTW ersetzt.
- (3) Der Wert von 0,1 µg/L dient dem Reinheitsanspruch gemäß DIN 2000 für Trinkwasser sowie dem hygienischen Prinzip der Minimierung vermeidbarer Belastungen im Trinkwasser unter Bezug auf § 6(3) TrinkwV 2001 und auch der rechtlichen Konkretisierung des ALARA-Prinzips (*As Low As Reasonably Achievable*). Nach dem ALARA-Prinzip soll der Gehalt einer Substanz, die aufgrund ihrer Eigenschaften ein gesundheitliches Risiko für den Verbraucher darstellen kann, in einem Lebensmittel (hier: Trinkwasser, Trinkwasserressource) so weit minimiert werden, wie dies „vernünftigerweise“ möglich ist.

Für die Einzelsubstanz PFBA (Perfluorbutansäure) hat die Trinkwasserkommission im Jahr 2008 einen lebenslang duldbaren Trinkwasserleitwert (LW) von 7,0 µg/L abgeleitet (Tabelle 2). Dieser Wert basiert auf toxikologischen Daten, denen zufolge diese Substanz nicht zell- und nicht genotoxisch ist und eine um 3 Größenordnungen geringere biologische Halbwertszeit (verglichen mit PFOA) beim Menschen aufweist. Für Stoffe, für die noch kein Leitwert toxikologisch abgeleitet wurde, wurde ein gesundheitlicher Orientierungswert (GOW) festgelegt. Sind ausreichende toxikologische Daten zur Ableitung eines Trinkwasserleitwertes (LW) verfügbar, wird der GOW durch den LW ersetzt. Die festgelegten Bewertungsmaßstäbe der Trinkwasserkommission des Umweltbundesamtes aus 2009 (H4PFOS ergänzt in 2015) sind in Tabelle 2 aufgelistet.

⁷ Der VW gilt für Summe aller in Tabelle 2 aufgelisteten Verbindungen [14].

Für bislang nicht bewertete, nicht oder nicht ausreichend bewertbare Stoffe (z.B. PFNA, PFDA) im Trinkwasser empfiehlt das Umweltbundesamt zur Bewertung aus gesundheitlicher Sicht zunächst den allgemeinen Vorsorgewert von 0,1 µg/L [1].

Grundwasser. Aus Vorsorgegründen wird der für Trinkwasser empfohlene LW von $\leq 0,3$ µg/L (Summe PFOA + PFOS) auch für die Bewertung von Grundwasser verwendet. Als langfristiges Mindestqualitätsziel für Gewässer, Rohwasser und Trinkwasserressourcen wird darüber hinaus die Einhaltung bzw. Unterschreitung des allg. Zielwertes VW von $\leq 0,1$ µg/L (gilt für PFOA, PFOS und evtl. weitere PFC) angestrebt: Die Trinkwasserkommission rät mit der Pressemitteilung vom 07.08.2007 [18] für den generationsübergreifenden Schutz, regulatorische Entscheidungen im Einzugsgebiet mindestens an dieser Zielvorgabe auszurichten.

Zusätzlich hat die Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) bei der Überarbeitung der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für das Grundwasser nunmehr auch PFOS berücksichtigt und einen Wert von 0,23 µg/L abgeleitet [19]. Dieser Wert befindet sich noch in der Abstimmung (Stand Sept. 2015). Derzeit werden für weitere PFC GFS-Werte erarbeitet.

Abwasser. Für die Bewertung der Einleitung von PFC-haltigen Rohwässern aus Grundwassersanierungsmaßnahmen für Abwasser liegt keine bundeseinheitliche Regelung vor.

Oberflächengewässer. Als Maßstab für Oberflächengewässer dienen die Umweltqualitätsnormen (UQN). In der Umweltqualitätsnorm-Richtlinie (RL 2008/105/EG) als eine Tochter-Richtlinie der Wasserrahmen-Richtlinie wurde festgelegt, dass u. a. PFOS als prioritär gefährlicher Stoffe zu überprüfen ist. Mit der Richtlinie 2013/39/EU wurde PFOS mit 0,65 ng/L neu aufgenommen (Tabelle 1).

Die Richtlinie 2008/105/EG wurde mit dem WHG 2009 in Deutschland umgesetzt. Ausnahmen für Oberflächengewässer sind nach § 31 WHG möglich. Anhang 7 der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) muss aufgrund 2013/39/EU bzgl. der Neuerungen dahingehend geändert werden, dass PFOS noch aufgenommen werden muss. Diese Änderung wird derzeit vorbereitet und abgestimmt.

Boden. Für die Bewertung der Wirkungspfade ausgehend vom Boden liegt keine bundeseinheitliche Regelung vor.

4 Recherchegrundlagen

Für die Recherchen von Kriterien zur flächendeckenden Erfassung von Verdachtsflächen und Orientierenden Untersuchung wurden Literaturangaben herangezogen und die jeweils zuständigen Vertreter der einzelnen Industrieverbände der PFC verwendenden Branchen interviewt.

Die Erfassung von Verdachtsstandorten erfolgt durch einen Abgleich zwischen den in den kommunalen Gewerberegistern (früher Gewerbetagebüchern) erfassten Branchen mit den Branchen, bei denen möglicherweise PFC eingesetzt wurde. Grundlage für die Einteilung der in den folgenden Kapiteln aufgeführten Branchen beruht auf der Systematik der Klassifikation der Wirtschaftszweige (WZ-Schlüssel) durch das Statistische Bundesamt (Statistisches Bundesamt WZ 2008) [89]. Bei einigen Branchen erfolgte jedoch eine weitergehende Unterteilung, wenn dies aus Altlastensicht erforderlich war (z.B. Verteidigung). Den Wirtschaftszweigen sind die Schlüsselnummern des EU-

Branchenkatalogs gemäß der Vorgaben der statistischen Systematik der Wirtschaftszweige in der Europäischen Gemeinschaft (NACE Rev. 2), die ihrerseits auf der *International Standard Industrial Classification* (ISIC Rev. 4) der Vereinten Nationen basiert, zugeordnet. Es war die Zielrichtung des Statistischen Bundesamtes, die wirtschaftlichen Tätigkeiten von Unternehmen, Betrieben und anderen Einheiten in allen amtlichen Statistiken einheitlich zu erfassen. Aus diesem Grund existieren für einige Branchen (z.B. Lederherstellung) sehr detailliert Untergliederungen für eine Einstufung unter dem betreffenden Branchenschlüssel, während für andere Branchen (z. B. Verpackungsindustrie) keine Untergliederung ausgewiesen wird. Die heranzuziehenden Branchenschlüssel inkl. der Bezeichnung der Branchen sind in Anhang D aufgelistet und den Kapiteln der Arbeitshilfe zugeordnet.

Für einige Branchen ist die Erarbeitung von spezifisch auf die PFC ausgerichteten Handlungsanleitungen für die Erfassung von Verdachtsflächen und die zugehörigen branchentypischen Inventarisierungen in der Pilotstudie der Fa. Berghof für den Landkreis Sigmaringen [20] schon umfassend geschehen. Die Studie ist im Anhang E in Auszügen beigelegt.

Auf dem Gebiet der fünf neuen Bundesländer war zu Zeiten der DDR bis 1989 der Einsatz von PFC mit Ausnahme vermutlich der Schlüsselindustrien der Elektronik und der Galvanik [86] wenig wahrscheinlich. PFC-haltige Löschmittel lagen ausschließlich als begrenzter Bestand zu Forschungszwecken am Institut der Feuerwehr (IdF) vor. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass die chemische Industrie Fluorverbindungen produziert hat. Weitere Hinweise enthält Kapitel 5.1.5. Daher sollten industrielle Altstandorte aus DDR-Zeiten, deren frühere Produktpalette die Fluorchemie umfasste und die eine Bevorratung größerer Mengen an hochbrennbaren und explosionsgefährdeten Chemikalien sowie stationäre Löscheinrichtungen für Löschschaumeinsätze betrieben, vorsorglich hinsichtlich der PFC berücksichtigt werden.

Zwar bestehen in den einzelnen Bundesländern Unterschiede bei den Zuständigkeiten und bei den verwendeten Begriffen. So wird die flächendeckende Erfassung beispielsweise in Bayern als Erhebung [21], in Sachsen als Verdachtsfallerfassung [22][23] und in Hessen als Ersterfassung und Standortprüfung bzw. Einzelfallrecherche [24][25] bezeichnet. Die Vorgehensweise ist im fachlichen Sinne jedoch weitgehend einheitlich. Der Einfachheit halber wird in den folgenden Kapiteln beispielhaft die für Nordrhein-Westfalen spezifische Vorgehensweise [26] dargestellt. Die Informationen über schädliche Bodenveränderungen, altlastverdächtige Flächen und Altlasten werden im *Altlastenkataster* geführt; andere Bundesländer verwenden hierfür abweichende Begriffe.

Die vorliegende Arbeitshilfe zielt vor allem darauf ab, die fachlichen Grundlagen für die anstehenden Aufgaben zur Verfügung zu stellen, so dass die Erfassung (flächendeckende bzw. standortbezogene Erhebungen/ historische Erkundungen) und Orientierende Untersuchungen in den einzelnen Bundesländern unter Berücksichtigung der jeweils geltenden rechtlichen Rahmenbedingungen erleichtert werden.

5 Hinweise zur Erfassung und Orientierenden Untersuchung von Verdachtsflächen mit PFC-Verdacht

5.1 Einleitung

5.1.1 Flächendeckende Erfassung

Die *Erfassung* (hier erläutert am Beispiel der Vorgehensweise in NRW) ist der erste und grundlegende Arbeitsabschnitt bei der Erkundung der Altlastenrelevanz von Altablagerungen und Altstandorten. Sie beinhaltet prinzipiell die flächendeckende Erhebung von Daten, Tatsachen und Erkenntnissen und die standortbezogene historische Erhebung sowie eine Erfassungsbewertung. Dies ermöglicht eine Einstufung der betrachteten Flächen als gegebenenfalls altlastverdächtige Flächen. Dabei ist die flächendeckende Erhebung ein untrennbarer Teil der Erfassungsarbeiten.

Im Bundes-Bodenschutzgesetz werden die konkreten Regelungen der Erfassung den Bundesländern übertragen (§ 11). Auf dieser Grundlage wurden Landes-Bodenschutzgesetze erlassen, die die Erfassung den nachgeordneten Behörden übertragen. Die zuständigen Behörden legen hierzu flächenbezogene Kataster der altlastverdächtigen Flächen und Altlasten nach den Vorgaben der Landesbodenschutzgesetze an. Die in NRW bei den Kreisen und kreisfreien Städten geführten Kataster über altlastverdächtige Flächen und Altlasten wurden in der Regel bereits in den 1980er und 1990er Jahren angelegt. Sie enthalten für deren territorialen Zuständigkeitsbereich alle erfassten altlastverdächtige Flächen sowie Angaben zu deren bisherigen Erkundungsstand. Datengrundlage der Kataster sind i.d.R. historische Adressbücher der Kommunen verschiedener Jahrgänge, Gewerbekarteien und –akten sowie historische Karten und Luftbilder. Daneben können die zuständigen Behörden weitere noch nicht abschließend bewertete Flächen in einem Verzeichnis führen.

Aktiv betriebene Standorte sind zunächst fachlich zu betrachten wie Altstandorte. Über die Zuständigkeiten und Notwendigkeit der Erfassung wird in den einzelnen Ländern entschieden.

Mehrheitlich ist die flächendeckende Erfassung von Altstandorten und Altablagerungen und die Bewertung als altlastverdächtige Flächen bereits weitgehend abgeschlossen. Im Hinblick auf die PFC sind jedoch spezifische (gezielt auf diesen Schadstoff ausgerichtete) Nacherhebungen und aktualisierende Ergänzungen der Katasterdaten für die erfassten Flächen zu empfehlen.

Eine Notwendigkeit zur flächenbezogenen Neubetrachtung des Kreis- bzw. Stadtgebietes, für die das Kataster erstellt wurde, kann sich ergeben, wenn PFC in Bereichen eingesetzt werden, die hinsichtlich anderer umweltgefährdender Stoffe nicht von Belang sind. Den einzelnen Wirtschaftszweigen (Branchen) wurde darin eine Altlastenrelevanz zugeordnet (irrelevant, eingeschränkt altlastenrelevant und uneingeschränkt altlastenrelevant). Die Einschätzung der Altlastenrelevanz orientiert sich ausschließlich am Umgang mit umweltgefährdenden Stoffen in erheblichen Mengen. Dabei wird ein *normaler* Betriebsablauf unterstellt.

Ein Abgleich mit den im Rahmen der vorliegenden Arbeitshilfe identifizierten PFC-relevanten Branchen ergab, dass lediglich der Einsatz von PFC-haltigen Löschschäumen bei Brandlösungen, Löschübungen (jeweils als singuläre Ereignisse) oder bei Feuerwachen im Branchenkatalog nicht erfasst sind. Hersteller von PFC-haltigen Feuerlöschschäumen können unter der Rubrik „Chemisch-technische Erzeugnisse, Fabriken“ subsummiert sein.

In Einzelfällen ist sogar vorstellbar, dass Areale erfasst, im Hinblick auf die standorttypischen Schadstoffe erkundet und nach einer Sanierung als saniert gekennzeichnet wurden und nun bezüglich der PFC als neue potenzielle altlastverdächtige Fläche / Verdachtsfläche anzusehen sind.

So kann beispielsweise ein Tanklagerstandort angesichts des dort praktizierten Umgangs mit wassergefährdenden Stoffen (Treib- und/oder Schmierstoffen) als Altstandort erfasst, nach Erkundung als Altlastverdachtsfläche und nach Untersuchung und Bewertung als Altlast eingestuft und saniert worden sein. Aufgrund neuer Anhaltspunkte wegen früherer Löschübungen auf dem Standort angesichts des (anzunehmenden oder bereits bestätigten) Einsatzes PFC-haltiger Löschsäume muss das Areal jedoch als potenzielle Verdachtsfläche bezüglich PFC-Verunreinigungen des Untergrunds gekennzeichnet (und in der Folge untersucht) werden. Ähnlich dürfte dies auch bei Standorten mit Galvanikbetrieben sein, die oft eine Sanierung wegen Belastungen mit LHKW und Chrom erfordern, aber auch erhebliche Belastungen mit PFC aufweisen können.

Folgende **Differenzierung** ist bei der flächendeckenden (Nach-)Erfassung und (Nach-)Erhebung PFC-verdächtiger Flächen vorzunehmen:

- „Diffuse Quellen“, wie großflächige Aufbringungen evtl. PFC-haltiger Klärschlämme⁸ oder anderer Materialien (z. B. Bioabfallgemisch), die zu Abschwemmungen und Einträgen in Oberflächenwasser und Grundwasser, zur Verbreitung von emittierten PFC mit dem Niederschlag sowie zu Emissionen aus Kläranlagen führen können. Angesichts ihrer flächig weiten Verbreitung sind diese Quellen nicht mit den herkömmlichen Verfahren der Altlastensanierung zu begegnen und sie sind zumeist auch nicht in Altlastenkatastern geführt. Sie sind kurz in Kapitel 5.2.2.3 erwähnt und werden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter betrachtet.

Hinweis: Diffuse Quellen sind zunächst keine Flächen, die in ein Altlastenkataster aufgenommen werden sollten. Liegt jedoch der einzelfallbezogene Verdacht einer PFC-Kontamination vor, wäre die Zuordnung über die Dokumentation der Klärschlammaufbringung oder Materialaufbringung möglich. In diesem Fall wären diese Flächen als schädliche Bodenveränderung im Sinne einer Punktquelle zu erfassen.

- Punktquellen für PFC, wie PFC-Herstellerfirmen und PFC-weiterverarbeitende Firmen, Deponien für PFC-haltige Abfälle, Brand- und Löschübungsereignisse mit Einsatz PFC-haltiger Löschmittel⁹

Die Punkt- bzw. Flächenquellen für PFC werden wie folgt weiter differenziert.

- Altstandorte der PFC-Herstellung bzw. Weiterverarbeitung (u. a. chemische Fabrikation mit Fluorchemie, Galvanik, Feuerwachen, Werksfeuerwehren, feste Brandlöscheinrichtungen von Werken, Abfüllbetriebe und dgl.),
- Betriebsstandorte der vorgenannten Branchen mit Verdacht auf schädliche Bodenveränderungen (z. B. Feuerwachen, Werksfeuerwehren, feste Brandlöscheinrichtungen¹⁰),
- Verdacht auf schädliche Bodenveränderungen auf Flächen, auf denen PFC-relevante Brandereignisse oder Löschübungen stattgefunden haben (z. B. Brände in Tank-, Kunststoff-, Chemikalien- und anderen Lägern, Flugplätzen und Löschübungsflächen je nach Einzelfall auf Autobahnen).

⁸ Das Aufbringen von Schlämmen wird beispielsweise in Hessen nicht unter Altablagerungen oder schädlichen (stoffliche) Bodenveränderungen registriert, stattdessen wird der Vorgang unter Abfallverwertung (d. h. unter Regie des Abfallrechtes) geführt.

⁹ Brandplätze wie auch lokale Ablagerungen PFC-haltiger Schlämme sind schädliche Bodenveränderungen.

¹⁰ Diese werden in einigen Bundesländern (z.B. Hessen) erst dann erfasst werden, wenn eine Belastung nachgewiesen ist.

Die Nacherfassung und Nacherhebung (Standortprüfung) der Standorte mit PFC-Relevanz¹¹, betrifft vorrangig Grundstücke stillgelegter Anlagen und Grundstücke, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist und in gewissem Umfang auch Altablagerungen.

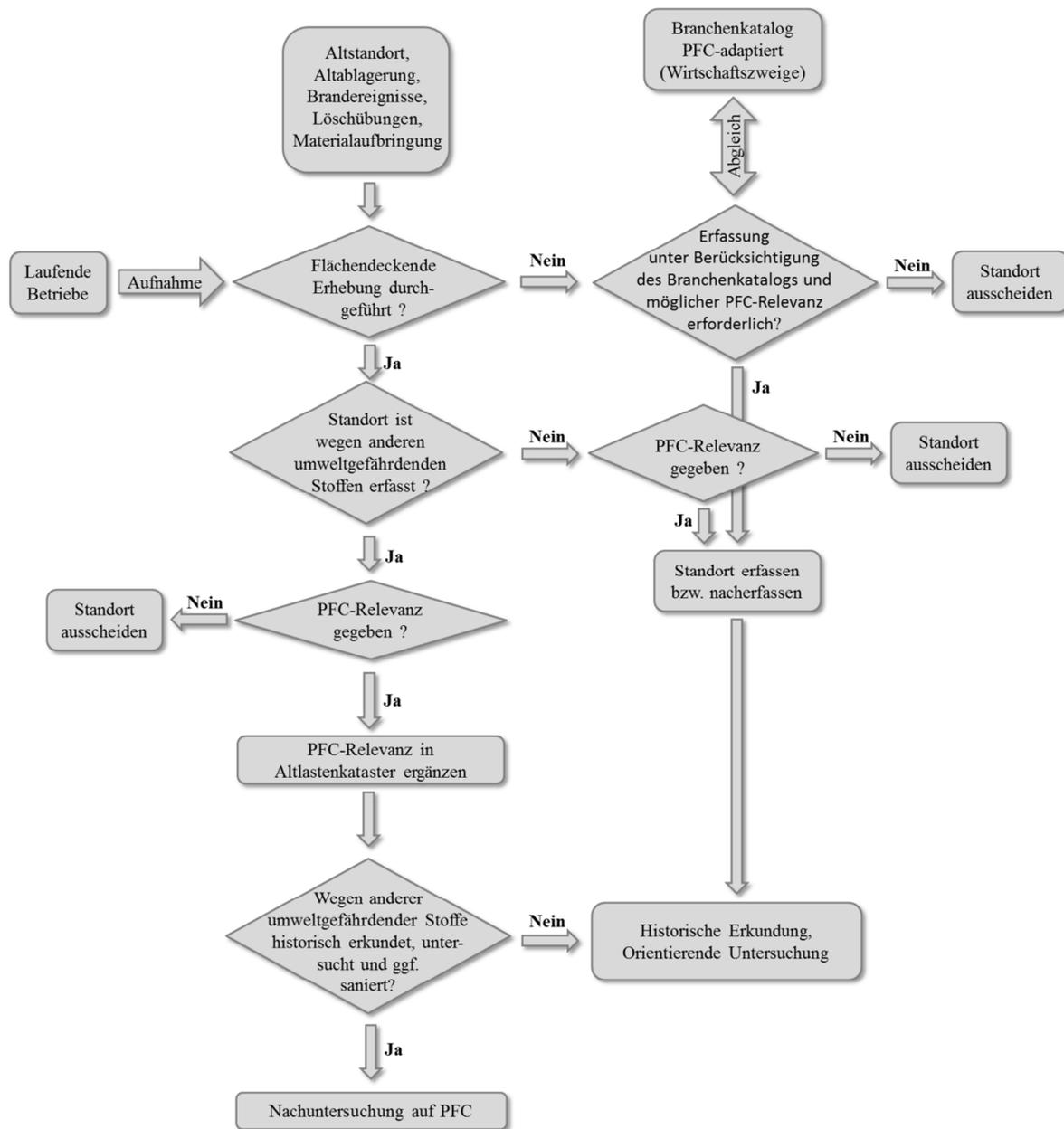


Abbildung 1 Ablauf-/Prüfschema für die Vorgehensweise zur Nacherfassung von Standorten mit PFC-Verdacht am Beispiel NRW

Beispielsweise in NRW ist nach LBodSchG NRW §5 (1) auch die Erfassung von Grundstücken mit im Betrieb befindlichen Anlagen möglich. In Abbildung 1 findet sich ein Ablauf-/Prüfschema für eine mögliche Vorgehensweise der **Nacherfassung** von Standorten mit PFC-Verdacht.

¹¹ Sie obliegen den gesetzlichen Regelungen mancher Bundesländer zufolge den katasterführenden Behörden. In einigen Ländern erfolgt dies im Rahmen der sog. Amtserhebung.

Dieses orientiert sich im Wesentlichen an den Branchenkatalogen (Wirtschaftszweige; die „PFC-relevanten“ Branchen sind in Anhang D aufgeführt) [89], die in NRW [26] im Rahmen der Erfassung verwendet werden.

Ein Abgleich der in den folgenden Kapiteln identifizierten Branchen mit PFC-Relevanz mit den Branchenkatalogen zeigt, dass sämtliche Branchen mit PFC-Relevanz bereits als potenzielle Verursacher von Boden- und Grundwasserkontaminationen erfasst sind.

5.1.2 Historische Erkundung

Die *Historische Erkundung* ist eine altlastenbezogene Rekonstruktion der Nutzungs- und Entwicklungsgeschichte von potenziell altlastverdächtigen Flächen. Auf Grundlage einer standortbezogenen Sammlung, Aufbereitung und Auswertung der zu einer Altfläche vorliegenden Daten, Tatsachen sowie Erkenntnissen zu deren früherer und gegenwärtiger Nutzung, wird im Rahmen der Historischen Erkundung eine Erstbewertung des Standorts in Hinblick auf Gefährdungspotenziale und resultierende Schutzgutgefährdungen vorgenommen. Diese zumeist beprobungslose Untersuchung wird in Berichtform dokumentiert. Datengrundlagen bilden hierbei schriftliche Quellen wie z.B. Akten und andere Genehmigungs- und Betriebsunterlagen, Festschriften, Chroniken, aber auch in Analogie heranzuziehende Herstellungsbeschreibungen bzw. -vorschriften, Produktdaten, Stoffcharakterisierungen, branchentypische Inventarisierungen etc., ferner Pläne, Karten, historische Fotos, aktuelle und historische Luftbilder sowie aus Befragungen gewonnene Erkenntnisse.

Die Historische Erkundung (Einzelfallrecherche) stellt das grundlegende Instrument dar, mit dem branchenspezifisch flächencharakteristische potenzielle Eintragsorte identifiziert werden können. Im Rahmen einer Historischen Erkundung sind insbesondere folgende Teilaspekte auszuarbeiten:

- Ermittlung von Standortverhältnissen (naturräumliche Daten zur Geologie, Hydrogeologie usw., Flächenversiegelungsgrad, konkrete Standortnutzung als Voraussetzung für eine Ableitung der standortrelevanten Schutzgüter),
 - Rekonstruktion der früheren und aktuellen Arbeitsabläufe, etwaiger Störfälle (Havarien, Brände, Kriegsschäden), der früheren und aktuellen Gebäude- und Anlagenfunktionen, gegebenenfalls der früheren und aktuellen Abfall- und Abwasserbehandlung bzw. -beseitigung, früher und aktuell vorhandener Ver- und Entsorgungsleitungen,
 - Ermittlung der standortspezifisch relevanten Schadstoffe mit Einsatzmengen (frühere und aktuelle Einsatzstoffe und ihre Abbau- bzw. Umwandlungsprodukte) sowie – sofern in diesem Stadium und zur betreffenden Standortkategorie verfügbar – deren zugehörigen ökochemischen Eigenschaften (Toxizität, Mobilität und Abbauverhalten),
 - Lokalisierung der früheren und aktuellen Einsatzbereiche der umweltgefährdenden Stoffe,
 - Ermittlung weiterer umweltrelevanter sowie aller sensiblen Nutzungen im Umfeld des Standortes, im Hinblick auf das Grundwasser insbesondere im abstromigen Bereich (Trink-, Heilquellen- und Brauchwassergewinnungen, Quellhorizonte, Viehtränken, Gartenbrunnen etc.),
 - Lokalisierung und Eingrenzung von potenziell schadstoffbelasteten Bereichen,
 - Darstellung von Eigentümer-, Betreiber- und anderen relevanten Rechtsverhältnissen im Hinblick auf mögliche Haftungsfragen (Schadensverursacher).
-

Bei Bestätigung/Erhärtung des Altlastenverdachtess muss die Historische Erkundung die Basisdaten für sich anschließende Untersuchungen liefern.

Eine detaillierte und qualifizierte Historische Erkundung verringert die Wahrscheinlichkeit, dass Kontaminationsherde bei späteren Untersuchungen übersehen werden. Bei hinreichend differenzierter Erfassung von Untersuchungsbereichen sind nicht nur beträchtliche Zeiteinsparungen zu erzielen, auch der Aufwand für Beprobungen und Analytik bei der Untersuchung kann im nächsten Schritt ggf. reduziert werden bzw. der Einsatz zielgerichteter stattfinden.

Die Entscheidung über die Notwendigkeit und die Durchführung einer Historischen Erkundung liegt bei der zuständigen Behörde (§ 9 BBodSchG). Falls behördlicherseits keine Historische Erkundung durchgeführt wird, können auch Grundstückseigner, aktuelle Grundstücksnutzer oder potenzielle Erwerber an der Erstellung einer Historischen Erkundung Interesse haben und eine solche beauftragen. Vereinzelt liegen als Vor- bzw. Zuarbeiten bereits vom Grundstückseigner oder von Grundstücksnutzern in Eigenregie erstellte Standort- oder Werkschroniken, Gefahrstoffkataster, Störfalldokumentationen und dgl. vor. Nähere Einzelheiten zur grundlegenden Durchführung der Historischen Erkundung können den einschlägigen Veröffentlichungen (z.B. [21][25][26][27]) entnommen werden.

In zahlreichen Fällen existieren zu altlastverdächtigen Altstandorten und Altablagerungen bereits Historische Erkundungen, die das Schadstoffpotenzial beschreiben. Dennoch sind im Hinblick auf die PFC zusätzlich spezifische, gezielt auf diesen Schadstoff ausgerichtete Nacherhebungen und aktualisierende Ergänzungen nötig. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 im Hinblick auf die Erfassung von Altflächen skizziert, ist es auch als Folge einer PFC-bezogenen Historischen Erkundung in Einzelfällen vorstellbar, dass Areale, die hinsichtlich anderer Schadstoffpotenziale in einer vorangegangenen Historischen Erkundung als „nicht altlastenverdächtig“ eingestuft wurden, bezüglich der PFC jedoch als altlastverdächtig anzusehen sind. So kann beispielsweise für ein Grünflächenareal eines Flugplatzgeländes eine gezielte Nacherhebung/-erfassung erforderlich werden. Das Grünflächenareal war zwar als potenzielle Verdachtsfläche erfasst und in einer früheren Historischen Erkundung angesichts der damaligen Erkenntnisse als „nicht altlastenverdächtig“ eingestuft worden. Allerdings zeigen erhobene Zusatzinformationen in diesem Beispiel, dass hier ein notgelandetes, brennendes Flugzeug gelöscht wurde.

Die spezifischen Eigenschaften der PFC führen dazu, dass sie über ihren eigentlichen Einsatzort hinaus signifikant verschleppt werden können. Wegen der hohen Benetzungsfähigkeit der humantoxikologisch besonders relevanten PFC-Einzelsubstanz PFOS erfolgt meist eine weite Verbreitung innerhalb des gesamten Anlagenbereichs, in dem mit PFC-haltigen Substanzen umgegangen wurde. In Galvaniken sind dies beispielsweise neben den Bädern auch Leitungen, Gestelle und nachgeordnete Abwasserstränge. So war am Beispiel Galvanik auch nach einem kompletten Ersetzen des Bades durch ein neues Bad ohne PFOS noch sehr lange ein Auftreten von PFOS-Rückständen („Nachbluten“ von PFOS) zu beobachten.

Für einige Bereiche ist die Erarbeitung von spezifisch auf die PFC ausgerichteten Handlungsanleitungen für eine Historische Erkundung und die zugehörigen branchentypische Inventarisierungen in der Pilotstudie der Fa. Berghof für den Landkreis Sigmaringen schon umfassend geschehen [20]. Die Studie ist im Anhang E in Auszügen beigefügt¹². Die wesentlichen Inhalte der Pilotstudie wurden weiter ausgearbeitet und sind in komprimierter Form in die nachfolgenden Kapitel eingeflossen.

¹² Die vollständige Version steht auf der Homepage des LUBW zur Verfügung.

Die vorliegende Arbeitshilfe wurde um die noch nicht in der Pilotstudie der Fa. Berghof betrachteten Branchen (Reinigungsmittel und Kosmetikartikel, chemische Industrie, militärische Anlagen) ergänzt. Für die vorliegende Arbeitshilfe wurde sie auf ihre bundesweite Gültigkeit, ergänzt um länderspezifische Besonderheiten und auf Vollständigkeit hinsichtlich der Branchen, verifiziert.

Die Ergebnisse der Verifizierung sind in Kapitel 5.2 dargestellt. Die folgenden branchenspezifischen Kapitel gliedern sich – wie folgt:

- Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen,
- Beschreibung des Verarbeitungsprozesses,
- Detaillierte Ablaufschemata,
- Eingesetzte Chemikalien / Produkte,
- Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte,
- Hinweise zu möglichen Eintragsstellen,
- Mögliche betroffene Wirkungspfade,
- Altlastenrelevanz,
- Hinweise zur Analytik.

5.1.3 Orientierende Untersuchung

Wenn aus der Historischen Erkundung heraus Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Altlast oder schädlichen Bodenveränderung bestehen, soll gemäß § 3 Abs. 3 BBodSchV die entsprechend erfasste Fläche mit Anfangsverdacht zunächst einer Orientierenden Untersuchung als Teil einer Gefährdungsabschätzung unterzogen werden. Ein Altstandort oder Betriebsstandort ist altlastverdächtig, wenn dort über einen längeren Zeitraum oder in erheblicher Menge mit Schadstoffen umgegangen wurde und Einträge in den Boden vermutet werden und wenn die jeweilige Betriebsweise oder Störungen des bestimmungsgemäßen Betriebs nicht unerhebliche Einträge solcher Stoffe in den Boden vermuten lassen. Wegen der grundsätzlichen Zuständigkeit der Behörden (§ 9 (1) BBodSchG) wird die Orientierende Untersuchung auch Amtsermittlung genannt.

Die Orientierende Untersuchung (OU) hat zum Ziel, den Anfangsverdacht einer Altlast oder schädlichen Bodenveränderung auf dem Standort hinreichend zu bestätigen oder auszuräumen. Hierbei sind sämtliche relevante Schutzgüter bzw. Wirkungspfade zu berücksichtigen und im konkreten Einzelfall zu betrachten. Nur in diesem Fall ist es möglich, eine Gefährdung zuverlässig auszuschließen.

Die Bewertung des **Wirkungspfad**es **Boden-Grundwasser** wird anhand von Prüfwerten für den nach Bodenschutzrecht maßgeblichen Ort der Beurteilung (der Übergangsbereich von der ungesättigten Bodenzone ins Grundwasser) und anderen Plausibilitätsbetrachtungen (z. B. Anstrom-Abstrom-Vergleich für das Grundwasser) vorgenommen. Konkrete Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Altlast oder schädlichen Bodenveränderung bestehen in der Regel, wenn Untersuchungen eine Überschreitung von Prüfwerten ergeben, oder wenn auf Grund einer Bewertung nach § 4 Abs. 3 BBodSchV (Sickerwasserprognose; [28]) eine Überschreitung von Prüfwerten zu erwarten ist. Prüfwerte sind Werte, bei deren Überschreitung eine einzelfallbezogene Prüfung (Detailuntersuchung) durchzuführen ist. Prüfwerte werden für die verschiedenen Wirkungspfade festgelegt. Für PFC sind in der BBodSchV jedoch keine Prüfwerte enthalten.

In diesem Fall sind nach § 4 Abs. 5 BBodSchV für die Wirkungspfade Boden → Mensch und Boden → Nutzpflanze die im Bundesanzeiger Nr. 161a vom 28.08.1999 veröffentlichten Methoden und Maßstäbe für die Bewertung dieser Stoffe zu beachten¹³.

Erste, noch unverbindliche vorläufige Prüfwertvorschläge für PFC für den **Wirkungspfad Boden → Mensch** zeigten, dass dieser Wirkungspfad nur dann relevant ist, wenn entsprechend hohe Schadstoffanreicherungen oberflächennah auftreten [106]. In Wohngebieten mit Gemüseanbau in hausnahen Nutzgärten wird zusätzlich der indirekte Pfad über die Nahrung einbezogen. Für Industrie- und Gewerbegrundstücke unterstellt man, dass hier üblicherweise keine Kinder spielen und daher nur der inhalative Aufnahmepfad für Erwachsene relevant ist.

Für die Bewertung des **Wirkungspfad**es Boden → **Nutzpflanze** kann hilfsweise unter Verwendung des TDI-Wertes¹⁴ abgeschätzt werden, ob dieser Pfad relevant ist. Wenn die Untersuchung beispielsweise ergäbe, dass der TDI erst bei einem täglichen Verzehr einer unüblich großen Menge überschritten wird (Kapitel A. 7.2), kann dieser Wirkungspfad ausgeschlossen werden.

Für die Bewertung des **Wirkungspfad**es Boden → **Grundwasser** wird auf die Ausführungen in Kapitel 3.2 verwiesen. Die dort genannten Werte können als Bezugsmaßstab herangezogen werden.

Bei Entscheidungen zum Gefahrverdacht ist einzelfallspezifisch zu prüfen. Wichtig ist eine nachvollziehbare Abwägung und Begründung der Entscheidung. Hierin müssen folgende Fragen abschließend beantwortet werden [29]:

- Besteht der hinreichende Verdacht einer Altlast aufgrund von Prüfwertüberschreitungen?
- Sind Untersuchungen (d.h. eine Detailuntersuchung) zur Gefährdungsabschätzung nach § 9 Abs. 2 BBodSchG erforderlich und wie ist gegebenenfalls ihre Zielrichtung?
- Kann von einer Detailuntersuchung abgesehen werden und können bestehende Gefahren oder Nachteile mit einfachen Mitteln abgewehrt werden?
- Sind Sofortmaßnahmen zur Gefahrenabwehr notwendig?
- Besteht die Notwendigkeit einer Neubewertung bei wesentlichen Änderungen der aktuellen Nutzung oder der Expositionsbedingungen?
- Bestehen Hinweise auf den Transfer von Kontaminationen auf benachbarte oder weitere Grundstücke?
- Bestehen entsorgungsrelevante Bodenverunreinigungen?

Besteht ein hinreichender Verdacht auf eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast im Sinne von § 9 Abs. 2 Satz 1 BBodSchG, soll eine Detailuntersuchung durchgeführt werden. Der hinreichende Verdacht wird durch konkrete Anhaltspunkte begründet.

In den nachfolgenden Kapiteln werden für die einzelnen Branchen Handlungsempfehlungen zur Orientierenden Untersuchung aufgelistet.

¹³ Hinweis: Die in der Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung von Prüf- und Maßnahmenwerten nach der BBodSchV veröffentlichten Methoden und Maßstäbe betreffen die Wirkungspfade Boden – Mensch und Boden – Nutzpflanze, nicht jedoch den Wirkungspfad Boden – Grundwasser.

¹⁴ TDI ist die tolerierbare tägliche Aufnahmemenge (*Tolerable Daily Intake*). Es ist eine Schätzung der Menge eines beliebigen Stoffes, die über die gesamte Lebenszeit pro Tag aufgenommen werden kann, ohne spürbare Auswirkungen auf die Gesundheit des Verbrauchers zu haben.

5.1.4 Untersuchungsumfang

Eine systematische Vorgehensweise bei der Untersuchung von altlastverdächtigen Flächen gewährleistet, dass eine repräsentative und zuverlässige Beprobung im Untersuchungsgebiet durch die bestmögliche Wahl von Beprobungspunkten und -tiefen der jeweiligen zu untersuchenden Medien unter Berücksichtigung individueller Standortgegebenheiten erfolgt. Der erforderliche Untersuchungsumfang ergibt sich zum einen aus den Ergebnissen der historischen Erkundung, und zum anderen aus einer aktuellen Standortbegehung (Ortstermin). Ehemalige Mitarbeiter oder der Betreiber können, wenn noch greifbar, wertvolle Informationen hinsichtlich der Gegebenheiten des Standortes liefern, wodurch die Planung und Durchführung der Untersuchungen (Entnahme und Analyse von Wasser-, Bodenluft- und Bodenproben) optimiert und den Bedingungen vor Ort angepasst werden können. Branchenspezifische Details für den Inhalt einer Orientierenden Untersuchung bei PFC-Schäden sind in den nachfolgenden Kapiteln (5.2.1 bis 5.2.3) dargestellt. Zur Begrenzung des Aufwands auf das notwendige Maß ist ein schrittweises Vorgehen sinnvoll. Vor Beginn der Untersuchung sind folgende Punkte zu klären:

- Beschaffung der erforderlichen Plangrundlagen (topografische, geologisch-hydrogeologische-Karten, Standortlagepläne etc.),
- Erhebung der Lage unterirdischer Leitungen und Anlagen anhand von Kabellage-, Kanalplänen, Gebäudegrundriss- und Geschossplänen, Rissdarstellungen etc.,
- Prüfung, ob Anhaltspunkte für einen Kampfmittelverdacht bestehen (Anfrage beim staatlichen Kampfmittelräumdienst oder Auswertung von während des Krieges erstellten Luftbildaufnahmen),
- Einholen von Betretungs- und Erkundungsrechten,
- Erstellung eines Erkundungsplans mit Ausweisung der geplanten Aufschlusspunkte,
- Erstellung eines Probennahme- und Analysenplans, Abgleich mit vorliegenden Erfassungsdaten und
- Einholung von ggf. erforderlichen Zustimmungen und Gestattungen bei den zuständigen Behörden und Dienststellen.

Vielfach kann bei Verdachtsflächen nicht auf vorhandene Bodenkartierungen zurückgegriffen werden oder es liegen keine geeigneten bodenbezogenen Informationen vor. In diesen Fällen soll im Rahmen der Orientierenden Untersuchung eine bodenkundliche Kartierung oder Bodenansprache am Ort der Probennahme durchgeführt werden. Grundlage ist die Bodenkundliche Kartieranleitung, 5. Auflage (KA5, 2005). Von besonderer Bedeutung ist die Erstellung eines angemessenen Erkundungs-, Probennahme- und Analysenplans. Entsprechend des Anhangs 1 der BBodSchV soll die Orientierende Untersuchung von Verdachtsflächen und altlastverdächtigen Altstandorten insbesondere auch auf die Feststellung und die Einschätzung des Umfangs von Teilbereichen mit unterschiedlich hohen Schadstoffgehalten ausgerichtet werden. Bereiche mit vermuteten Schadstoffanreicherungen sind gezielt zu beproben (Anhang 1, Nr. 2.1 der BBodSchV). Verdachtsflächen bzw. altlastverdächtige Flächen, bei denen sich der Verdacht auf die gesamte Fläche ausdehnt und keine Hinweise auf mögliche Belastungsschwerpunkte vorliegen, sind rasterförmig zu untersuchen. Derartige Flächen können sowohl mehrere Grundstücke als auch Teilgrundstücke im Sinne des BGB und der Grundbuchordnung umfassen.

Hinsichtlich der **Probennahmeverfahren** und **Untersuchungsmethoden** wird neben dem Anhang 1 der BBodSchV insbesondere auf die „Arbeitshilfe Qualitätssicherung“ der LABO [30] und die Metho-

densammlung Boden-Altlastenuntersuchung des Fachbeirats Bodenuntersuchung (FBU) [110] verwiesen.

Unter Umständen fand eine zeitlich lang anhaltende Emission aus PFC-Quellen (Kapitel A. 3.3) statt. Nach bisherigen Erkenntnissen sind am Eintragsort der PFC in den Untergrund auch Jahrzehnte nach dem Schadenseintritt noch PFC nachweisbar, sofern am ursprünglichen Schaden längerkettige PFC eingetragen wurden. Kürzerkettige PFC, die selten als alleinige Kontaminanten auftreten, können hingegen innerhalb weniger Jahre aus dem Boden eluiert werden. In diesem Fall ist es erforderlich, vor allem das Grundwasser zu untersuchen.

Basierend auf der Historischen Erkundung und der Ortsbegehung werden Art und Umfang der Probenahmen festgelegt. Prinzipiell kann es erforderlich sein, folgende Medien zu beproben:

- Boden
- Grundwasser
- Ggf. Oberflächenwasser
- Ggf. Pflanzen

Für die Beurteilung des **Wirkungspfad Boden → Grundwasser** (und Boden → Oberflächenwässer) ist es zwingend erforderlich, neben der Analyse der Bodenproben auch Bodeneluat herzustellen und diese zu analysieren. Hintergrund hierfür ist, dass die Bestimmungsgrenzen in der Wasserphase deutlich niedriger sind als bei den Feststoffuntersuchungen. Bei einer Beschränkung auf Feststoffuntersuchungen könnten also demnach gewässerrelevante Verunreinigungen nicht erkannt werden. Für die Stoffgruppe PFC gibt es derzeit noch keine validierten Elutionsverfahren. Sofern die PFC-Konzentrationen im Eluat die entsprechenden Werte (Kapitel 3.2) überschreiten, muss das Grundwasser untersucht werden. Sind im Grundwasser noch keine PFC festzustellen, sollte eine Sickerwasserprognose durchgeführt werden.

Bisher liegen keinerlei Untersuchungen vor, die einen Hinweis darauf geben, ob der Wirkungspfad Boden → Bodenluft → (Innenraumluft) → Mensch prinzipiell von Relevanz sein könnte. Zur Frage, ob mobile PFC in Innenräume migrieren und sich dort in gesundheitsrelevanten Größenordnungen anreichern, liegen keine Erfahrungen vor. Dieser Wirkungspfad könnte jedoch prinzipiell relevant sein (Kapitel A 4.2). Diesbezügliche Untersuchungen können aufgrund der fehlenden Kenntnisse derzeit nicht pauschal empfohlen werden.

Bei Anhaltspunkten auf Relevanz des Wirkungspfad Boden → Nutzpflanze wird empfohlen, die zum Verzehr vorgesehenen Teile der Nutzpflanze zu beproben.

Da PFC vor allem mit dem Abwasser in die Kläranlagen gelangen, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass **Abwasserkanäle als mögliche Eintragsquellen für PFC** in Boden und Grundwasser in Betracht kommen, sofern diese Undichtigkeiten aufweisen. Bei Indizien für PFC in Abwässern ist die Lage des Kanalsystems zu eruieren und in den relevanten Bereichen der Zustand der Kanäle zu überprüfen (Kamerabefahrung). In manchen Bundesländern (z. B. Bayern) finden bei einigen Verdachtsfällen Kamerabefahrungen statt. Werden Leckagestellen festgestellt, sind gezielt Bodenproben in der Nähe der Leckage oder Grundwasserproben zu entnehmen, auf PFC zu untersuchen und die Befunde in die Gesamtbeurteilung einzubeziehen. Optimal ist eine Entnahme der Bodenproben aus dem Sandbett der Kanäle und (sofern vorhanden) der darunter liegenden bindigeren Schichten.

Die Grundwasserproben sollten unmittelbar neben den Kanälen aus Grundwassermessstellen entnommen werden, jedoch in sicherem Abstand, um die Kanäle nicht zu beschädigen. Unter Umständen können an Standorten mit einem hohen Grundwasserstand auch Einrichtungen zur aktiven Entwässerung (z. B. Drainagen) zu einer Aufnahme und Verbreitung der PFC beitragen.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass bei laufenden Sanierungen mittels Grundwasserentnahme- und -reinigungsverfahren (*Pump-and-Treat*) das Risiko besteht, mit dem gereinigten und abgeleiteten oder reinfiltrierten Grundwasser PFC zu verschleppen, wenn diese in der Sanierungsanlage nicht zurückgehalten werden und/oder keine entsprechende analytische Überwachung erfolgt.

Der Mindestuntersuchungsumfang im Rahmen der Orientierenden Untersuchung wird derzeit auf die in der DIN-Norm (Kapitel A. 4.1) genannten 10 PFC (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA, PFNoA, PFDA, PFBS, PFHxS, PFOS) sowie zusätzlich H4PFOS (6:2 FTS) festgelegt. In Baden-Württemberg müssen zusätzlich zu diesen 11 Verbindungen noch die beiden Verbindungen PFHpS und PFPeS analysiert werden.

Außerdem wird empfohlen, anlassbezogen weitere PFC (u. a. PFHpS, PFDoA, PFDS, PFOSA) zu untersuchen. Bei aktuellen Löschmitteleinsätzen wird die Untersuchung von Capstone A und B (Kapitel A. 8.3.1) empfohlen. Da bekannt ist, dass PFOS in den neuen Generationen der Löschmittel durch polyfluorierte Tenside ersetzt wurde, sind zum Beispiel die Capstone-Produkte von Bedeutung. Derzeit sind für diese beiden Substanzen keine Standards¹⁵ verfügbar, daher wird deren Analytik von kommerziellen Laboren bisher noch nicht angeboten.

Wenn Hinweise auf Stoffe vorliegen, die mit dem empfohlenen **Mindestuntersuchungsumfang** nicht erfasst werden können, wird empfohlen, orientierend den bisher noch nicht genormten Summenparameter AOF (Adsorbierbare organische Fluorverbindungen; Kapitel A. 4.6) in Grundwasserproben zu analysieren, dies jedoch erst dann, wenn bereits eine PFC-Belastung nachgewiesen ist. Da der AOF im Vergleich zur Einzelstoffanalytik eine höhere Bestimmungsgrenze aufweist, muss sich die Bewertung der Kontamination (vgl. Anhang B) auf den Mindestparameterumfang beschränken. Da viele Precursor zu den Perfluorcarbon- und -sulfonsäuren abgebaut werden können, könnte der AOF ein Indiz auf das Nachbildungspotenzial an nachweisbaren PFC geben. Auch wenn dessen Analyse bei den meisten Branchen wertvolle Hinweise geben kann, wird sie wegen der fehlenden Normung nicht uneingeschränkt empfohlen. In den folgenden Kapiteln wird daher nicht mehr auf den Parameter AOF eingegangen.

Nach der Auswertung der Untersuchungsergebnisse der Orientierenden Untersuchung ist zu prüfen, ob eine Detailuntersuchung erforderlich ist.

5.1.5 Hinweise zum PFC-Einsatz in der ehemaligen DDR

Hinsichtlich des PFC-Verdachts industrieller Altstandorte der früheren DDR bleibt festzustellen, dass aufgrund der Altlastenfreistellung für Investoren zahlreiche Altstandorte der industriellen Produktion seit den 1990er Jahren auf ihre Altlastenrelevanz untersucht wurden.

¹⁵ Zur Kalibrierung liegen nur technische Lösungen der Capstone™ Produkte vor, die beispielsweise im Labor des LANUV (NRW) verwendet werden.

Da die von den PFC ausgehenden Umweltgefährdungen damals noch keine Relevanz besaßen, wurde diese Parametergruppe nicht berücksichtigt. Andererseits besaß die DDR eine umfangreiche und im Vergleich zu westlichen Staaten recht gut entwickelte chemische Industrie. Ob patentrechtliche Gründe eine Herstellung und/oder Konfektionierung von PFC in einigen Unternehmen der damaligen ostdeutschen Industrie verhindert haben, konnte im Rahmen der vorliegenden Studie nicht abschließend geklärt werden. Im Allgemeinen war die Produktpiraterie und das Nachahmen westlicher Herstellungsmethoden und –rezepturen, insbesondere wenn ein militärischer oder ein hoher volkswirtschaftlicher Bedarf gesehen wurde, in der DDR verbreitet. Dem steht allerdings entgegen, dass die „Fluorchemie“ mit hohen Kosten verbunden war und nur dann zum Einsatz kam, wenn keine oder nur schlechtere Alternativen zur Verfügung standen [86]. Auch ein schlichter Zukauf PFC-haltiger Produkte für bestimmte relevante Bereiche aus dem Westen kann nicht ausgeschlossen werden.

Daher sollten industrielle Altstandorte aus DDR-Zeiten, deren frühere Produktpalette die Fluorchemie umfasste und die eine Bevorratung größerer Mengen an hochbrennbaren und explosionsgefährdeten Chemikalien sowie stationäre Löscheinrichtungen für Löschschaumeinsätze betrieben, vorsorglich hinsichtlich der PFC berücksichtigt werden.

PFC-haltige Löschmittel gab es in der ehemaligen DDR ausschließlich zu Forschungszwecke in geringer Menge am Institut der Feuerwehr. Alle anderen Feuerwehren besaßen keine derartigen Bestände. Es kann aber angenommen werden, dass in den Jahren nach der Wiedervereinigung die PFC-haltigen Löschsäume auch in den neuen Bundesländern Einzug gehalten haben [86]. Für weitere Hinweise wird auf Kapitel 5.2.11 verwiesen.

5.2 Hinweise für die Erfassung von Flächen nach Löschmitteleinsätzen und von altlastverdächtigen Flächen mit Verdacht auf PFC-Verunreinigungen

5.2.1 Löschmitteleinsätze

5.2.1.1 Allgemeiner Anwendungszeitraum von PFC

Grundlegende Hinweise für die Erfassung von Flächen nach Löschmitteleinsätzen sind in [31] veröffentlicht. Durch Löschmitteleinsätze verursachte Gefahren durch Kontaminationen mit PFC zählen zu den schädlichen Bodenveränderungen. Umfangreiche Hinweise zur Recherche nach Einsätzen von PFC-haltigen Löschsäumen bei Bränden, Löschübungsplätzen und Brandwachen finden sich in [26] (Anhang 2) und [28]. Deren Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst, ergänzt durch Untersuchungen zu den früheren PFC-Einsätzen in der ehemaligen DDR. Zur Abschätzung eines möglichen PFC-Eintrags in den Untergrund sind folgende Basisdaten erforderlich:

- Ort des Einsatzes der Löschsäume,
- Zeitpunkt des Einsatzes (korreliert mit chemischer Zusammensetzung; Kapitel A. 8.1.3),
- Menge und Art (lediglich einige Schaummittel enthalten PFC) der eingesetzten Löschmittel.

Einsatzorte von PFC-haltigen Löschmitteln sind neben den Herstellungsbetrieben (Kapitel A. 8.1.2) vor allem folgende Standorte:

- Brandbekämpfung,
 - Löschübungsplätze (Flugplätze, Petrochemie, Chemie etc.),
 - Feuerwachen,
 - Bevorratungen von Löschsäumen.
-

Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass auch in Zerlegebetrieben von Hand-Feuerlöschern mit PFC-umgegangen wird.

Erste Einsätze PFC-haltiger Löschmittel, zunächst bevorzugt bei Übungen und Löscheinsätzen auf Flughäfen, datieren außerhalb von Deutschland auf das Jahr 1964. Ab Mitte der 1970er Jahre erfolgte ein weit verbreiteter Einsatz der PFC-haltigen Löschmittel auch in Deutschland.

Auch wenn sich die Zusammensetzung der AFFF-Schäume (*Aqueous Foam Forming Fluids*) über die Jahre hinweg geändert hat, vor allem nach der Anwendungsbeschränkung von PFOS (Kapitel 3.1.1), werden auch heute noch PFC-haltige Löschmittel verwendet. Der Recherche-Zeitraum datiert somit auf 1975 (1970 bei Flughäfen) bis heute.

Besondere Einsatzbereiche für die Verwendung von AFFF-Löschmitteln sind u.a. bei folgenden gewerblichen Nutzungen gegeben [20]:

- Petrochemie¹⁶, große Tanklager (zivile wie militärische), Raffinerien,
- Chemische Fabriken mit Lagern brand- und/oder explosionsgefährdeter Chemikalien,
- Kunststoffverarbeitende Betriebe,
- Gewerbebetriebe mit zugehörigen Lagersystemen aus Kunststoffen,
- Reifenherstellung und –großhandel,
- Flughäfen und Fliegerhorste, militärische Lagerflächen brand- und/oder explosionsgefährlicher Güter,
- Betriebe der Mülltrennung oder Schrottverwertung (Schreddereinrichtungen),
- Bahn- und LKW-Umschlagstationen für brand- und/oder explosionsgefährdeter Güter,
- Brandfälle auf Autobahnen und sonstigen Straßen.

Ferner sind als bevorzugte Einsatzbereiche auch frühere und derzeitige militärische Flughäfen (Fliegerhorste, Air Basen), frühere und derzeitige militärische Übungsgelände und Tanklager sowie brand-sensible Kasernenbereiche (Munitionslager- und Betankungsbereiche) anzusehen.

In den östlichen Bundesländern gilt folgende Konkretisierung: Durch das Institut für Brand- und Katastrophenschutz (Heyrothsberge)¹⁷ wurden im Jahr 1983 Untersuchungen der in der DDR handelsüblichen Schaumbildner und Netzmittel durchgeführt [32]. Dazu zählten die Produkte Emulgator E30 (Alkylsulfonat), Finiflam Allround (Fettalkoholsulfat) und Neomerpin¹⁸ SPR 15. Deren Produktbeschreibungen (Inhaltsstoffe) geben keinen Hinweis auf den Einsatz von PFC-haltigen Löschmitteln. Nach [86] gab es in der ehemaligen DDR einen begrenzten Bestand an PFC-Löschmitteln ausschließlich am Institut der Feuerwehr (IdF). Dieser war für Forschungszwecke gekauft und verwendet worden. Alle anderen Feuerwehren besaßen keine derartigen Bestände. Zur Wende 1989 befand sich ein Restbestand von ca. 100 kg Schaummittel im Bestand des IdF, dieser wurde teilweise an den Hersteller 3M zurückgegeben. Für Laborzwecke war ein geringer Bestand vorgesehen.

¹⁶ Fluorproteinschaummittel (FPS) und Filmbildende Fluorproteinschaummittel (FFFP) kommen eher bei Werkfeuerwehren insbesondere der Petrochemie zum Einsatz [20].

¹⁷ Das Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt (IdF) in Heyrothsberge bei Magdeburg ist zusammen mit dem Institut für Brand- und Katastrophenschutz Heyrothsberge Nachfolgeeinrichtung der „Fachschule der Feuerwehr“, die zentrale Ausbildungsstätte für Brand-schutzingenieure in der DDR war.

¹⁸ Für dieses Produkt ist eine CAS-Nr. angegeben: 91449-90-0. Eine Recherche nach dieser Nummer ergab jedoch keine weiteren Erkenntnisse. Die hohe Korrosionswirkung dieses proteinhaltigen Produktes [32] lässt jedoch vermuten, dass es keine PFC enthält.

Eine Literaturrecherche zu Schaummitteln des gleichen Instituts aus dem Jahr 1995 nennt als Schaumbildner unter mehreren anderen Verbindungen auch fluorierte Telomere mit Konzentrationen von 10 – 14 % in den Schaummitteln.

Als Filmbildner werden Perfluoralkansulfonate, Perfluoralkanacrylate und fluorierte Telomere aufgeführt [33]; eine Aussage über die tatsächliche Anwendung erfolgt nicht. In der Zeit der Wende haben einschlägige Hersteller versucht, ihre Produkte in den neuen Bundesländern zu verkaufen [86].

Dies ist nur dort gelungen, wo große Mengen an brennbaren Flüssigkeiten hergestellt, gelagert oder verarbeitet und Betriebsfeuerwehren vorgehalten wurden. Das trifft vor allem auf die großen Chemiestandorte der ehemaligen DDR (wahrscheinlich nur in den Bereichen Leuna, Buna und Bitterfeld) zu. Die kommunalen Feuerwehren in den Großstädten und die Vielzahl der kleineren Feuerwehren hatten keine Möglichkeiten, diesem Trend zu folgen.

Es kann aber angenommen werden, dass in den späteren Jahren nach der Wiedervereinigung die PFC-haltigen Löschsäume auch in den neuen Bundesländern Einzug gehalten haben.

5.2.1.2 Brandlöschungen

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. PFC-haltige AFFF-Löschsäume kamen bevorzugt bei der Brandklasse B (Flüssigkeitsbrände) zur Anwendung. Da jedoch bei Bränden oft verschiedene Materialien betroffen sind und im Vorfeld nicht immer eindeutig geklärt werden kann, welche Brandklasse vorliegt, ist ein Einsatz der AFFF-Löschsäume auch bei Brandklasse A (Feststoffbrände) wahrscheinlich.

Mit Ausnahme von „Kleinbränden“ (mit Einsatz eines Kleinlöschgerätes) können AFFF-Löschmittel bei allen Brandgrößen zum Einsatz gekommen sein. Wegen der Tatsache, dass große Mengen an Löschmitteln vor allem bei Mittelbränden (Einsatz von mehr als 3 C-Rohren) und Großbränden (Einsatz von mehr als 3 C-Rohren und/oder Sonderrohren) eingesetzt werden und wegen der hohen Anzahl an Mittelbränden sollte sich die Recherche (um den Aufwand zu begrenzen) zunächst in erster Linie auf Großbrände konzentrieren. Anschließend wäre eine Erfassung der Mittelbrände sinnvoll.

Erhebungen in Baden-Württemberg zeigen, dass sich der Schaumeinsatz nicht an der Brandgröße orientiert. Schaumlöschmittel werden den absoluten Zahlen nach öfter bei Mittel- und Kleinbränden eingesetzt als bei Großbränden. Vor dem Jahr 2000 wurden Schaummittel, auch AFFF-Säume, tendenziell seltener eingesetzt als später [20].

Im Hinblick auf die Recherchequellen nach Brandlöschungen ist die Struktur der Feuerwehr von Bedeutung. In Deutschland liegt die Gesetzgebung diesbezüglich in den Händen der Länder (Feuerwehrgesetz). Darin ist meist geregelt, dass die Gemeinden für die Aufstellung und Unterhaltung einer Feuerwehr zuständig sind. In Baden-Württemberg beispielsweise sind die für die Feuerwehr verantwortlichen Personen hierarchisch geordnet:

- Feuerwehrkommandant sowie Abteilungskommandanten (Kommune),
 - Kreisbrandmeister (Kreis),
 - Bezirksbrandmeister (Regierungsbezirk) und
 - Landesbranddirektor (Land).
-

Der Feuerwehrkommandant ist für die Leistungsfähigkeit der Feuerwehr verantwortlich, worunter auch die Überprüfung der feuerwehrtechnischen Ausstattung fällt.

Die Recherchequellen sollten idealerweise Angaben zum Ort, dem Zeitpunkt, der Brandklasse und der Brandgröße enthalten. In den einzelnen Bundesländern existieren dazu folgende Dokumentationen:

- *Jahresberichte der Feuerwehren der einzelnen Kommunen oder vergleichbare Veröffentlichungen (z.B. Feuerwehrjournal).* Diese erlauben in der Regel eine detaillierte Prüfung der Brände hinsichtlich Anzahl, Brandgröße, Zeitpunkt, Ort sowie teilweise zu den eingesetzten Löschmitteln. Die Dokumentation reicht unterschiedlich weit zurück, zum Teil sind die Berichte als PDF herunterladbar, zum Teil nur in den Archiven vorhanden. Besondere Einsätze sind zum Teil ausführlicher dokumentiert. Daneben sind Pressespiegel als Erfassungsquelle durchaus geeignet.
- *Brand- bzw. Einsatzberichte der Feuerwehr.* Diese liefern letztlich nahezu alle notwendigen Daten zur Prüfung, inwieweit eine PFC-Belastung des Untergrundes entstanden sein kann. Teilweise sind auch die eingesetzten Löschmittel dokumentiert. Die Berichte können sich jedoch hinsichtlich ihres Aufbaus von Feuerwehr zu Feuerwehr unterscheiden. Ältere Berichte (teilweise sogar bis in Zeiträume von 1975) sind in Papierform archiviert, neuere digital verfügbar. Die Auswertung der Brand- bzw. Einsatzberichte der Feuerwehr ist daher grundsätzlich zu empfehlen. Die Einsatzberichte liegen sowohl den Feuerwehren selbst als auch in den kommunalen Verwaltungen zum Nachweis der erstatteten Kosten für Aufwandsentschädigungen der Feuerwehrleute sowie für verbrauchtes Material vor [20]. In den Verwaltungen werden diese meist nur für die Mindestaufbewahrungszeit von 10 Jahren verwahrt und danach vernichtet.
- *Weitere Quellen* können Zeitungsarchive (zumindest für Großbrände, aber sehr zeitaufwändig recherchierbar und daher nur bedingt empfehlenswert, sollten keine anderen Quellen vorliegen) oder Internetrecherchen (meist nur jüngeren Datums) sein.

Die Flächen früherer Brandereignisse sind bislang lediglich in jenen Fällen im Altlastenkataster erfasst worden, wenn sie wegen des Austritts wassergefährdender Stoffe erfasst wurden. Der überwiegende Teil jedoch sollte – sofern eine PFC-Relevanz nicht auszuschließen ist – nacherfasst werden.

Im Rahmen einer auf den PFC-Verdacht bezogenen Nacherfassung sind derartige Flächen von früheren und aktuellen (Groß-)Bränden zu berücksichtigen und vorsorglich ins Altlastenkataster aufzunehmen, wenn prinzipiell von einem Einsatz von PFC-haltigen AFFF-Feuerlöschschäumen auszugehen ist. Ihre Erfassung sollte sich vorrangig auf die Auswertung der oben genannten, historischen und aktuellen Branddokumentationen der Feuerwehren, ihrer Verbände und der ihnen übergeordneten Ordnungs- bzw. Katastrophenschutzbehörden stützen.

Bei Großbränden, die durch die eigene Berufs- oder Werksfeuerwehr nicht in den Griff zu bekommen sind, werden vielfach benachbarte Kommunen und Werksfeuerwehren großer Betriebe um Hilfe gebeten. Dies kann zur Folge haben, dass entsprechend PFC-Löschmittel nicht von der *eigenen* Wehr eingesetzt wurden. Bei dem Fremdeinsatz kann es sich dann um andere Feuerlöschmittel-Produkte mit anderen Zusammensetzungen handeln, so dass bei solchen Einsätzen hinterher kaum mehr ermittelt werden kann, welche Löschschäume eingesetzt wurden. Nach Auskunft der Feuerwehr ist die Hilfsbereitschaft untereinander sehr groß, so dass eine solche Hilfeleistung kein Einzelfall ist.

Ein Einsatz auf Autobahnen erfolgte und erfolgt meist nur im Fall von Tankfahrzeug-Havarien mit problematischen Ladungen (brennbare Flüssigkeiten wie beispielsweise Mineralöle) [86].

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Die eingesetzten Chemikalien sind detailliert in Kapitel A. 8.1.3 erläutert. Im Wesentlichen handelt es sich um PFOS, Telomere sowie Derivate beider. PFOS ist heute nur in reduziertem Maße (0,001 % im Konzentrat erlaubt) enthalten. Zudem kann es zu relevanten Einträgen aufgrund von Verunreinigungen von Behältnissen und aufgrund des Abbaus von Ersatzstoffen (hier: Precursor) kommen.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. In relevanten Mengen seit Beginn der 1970er Jahre bis heute.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Eintragsstellen ergeben sich vor allem dort, wo der Löschschaum bzw. das Löschwasser über unversiegelte Flächen im Bereich der Brandlöschung in den Untergrund eindringen konnte. Wegen der in der Regel großen Menge eingesetzter Flüssigkeiten ist eine rasche Verfrachtung in das Grundwasser wahrscheinlich. So kann sich beispielsweise nach Löschung eines Großbrandes mit PFC-haltigem Löschschaum eine weit ausgedehnte Fahne im Grundwasser ausbilden. Wird das Grundwasser über Gartenbrunnen entnommen und als Gießwasser genutzt, kann es wiederum zu einer Verlagerung in bisher unbelastete Böden und sogar in Nutz- und Zierpflanzen kommen. Darüber hinaus können Löschschäume in die Kanalisation und an anderer Stelle über Undichtigkeiten in den Untergrund gelangen. Liegen in der Nähe der Brandlösungen Oberflächengewässer vor, so ist auch eine Verfrachtung in diese Gewässer möglich.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Hauptsächlich bei Brandlöschereignissen ist der Wirkungspfad Boden → Grundwasser betroffen. Wegen der großen Verbreitung der Löschschäume und der Tatsache, dass Löschereignisse auch in Gebieten mit Wohnbebauung stattfanden, können auch die Wirkungspfade Boden → Mensch sowie Boden → Nutzpflanze relevant sein. Der letztere Wirkungspfad kann sekundär auch im Grundwasserabstrom auftreten, wenn das belastete Grundwasser zur Beregnung von Gärten oder landwirtschaftlich genutzten Flächen verwendet wurde. Unter Umständen, d.h. abhängig von den Standortgegebenheiten, kann auch der Wirkungspfad Boden → Oberflächengewässer betroffen sein.

Altlastenrelevanz. Standorte, an denen Brandlösungen mit PFC-haltigen Löschschäumen im angegebenen Zeitraum erfolgten, sind uneingeschränkt altlastenrelevant. Ausgehend von Brandlöschereignissen sind bereits eine Reihe von Verunreinigungen des Bodens und Grundwassers bekannt.

Hinweise zur Analytik. Mit der verfügbaren Analytik nach DIN-Norm kann ein großer Teil der PFC-Belastung erfasst werden (Mindestuntersuchungsumfang s. Kapitel 5.1.4). Zusätzlich können z. B. die Capstone-Produkte von Bedeutung sein.

5.2.1.3 Brandübungsplätze

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Auf Übungsplätzen zur Brandlöschung ist es in der Vergangenheit durch den wiederholten PFC-Eintrag zu erheblichen Belastungen von Boden und Grundwasser gekommen. Erst in jüngster Zeit werden Löschübungsanlagen im Hinblick auf einen Boden- und Grundwasserschutz ausreichend abgedichtet.

Übungsplätze finden sich zumindest bei den größeren Feuerwehren auf dem Gelände der Feuerwachen oder (vermutlich bei den kleineren Feuerwehren) in deren unmittelbarer Umgebung. Vorsorglich sollten alle ehemaligen und aktuell bestehenden Löschübungsplätze vollständig erfasst werden. Insbesondere auf zivilen und militärischen Flughäfen wurden Löschschäume in größeren Mengen und über längere Zeiträume (ab 1970) eingesetzt.

Im Rahmen der Dokumentation von Löscheinsätzen zur Übung oder im Ernstfall (Einsatzbericht) machen die Flughafenfeuerwehren in der Regel Angaben zur eingesetzten Menge, dem Einsatzort und zur gegebenenfalls aufgefangenen Menge. Meist wurde von der Flughafenfeuerwehr nur ein Schaummittel eingesetzt, daher erfolgt keine Angabe des verwendeten Produktes.

Die Auswahl der Löschmittel erfolgt durch die Feuerwehr entsprechend den jeweiligen betrieblichen Risiken der geschützten Einrichtungen. Die Löschmittelbevorratung wird auf den Feuerwehrfahrzeugen in Bestandslisten dokumentiert. Üblicherweise werden verbrauchte Mengen sofort aufgefüllt. Damit entstehen über die kaufmännische Abwicklung Belege über die verwendete Menge. Das gleiche gilt für stationäre Anlagen sowohl für Probeauslösungen als auch für den Einsatz. Hier werden die Belege dem jeweiligen Gebäude bzw. der technischen Anlage zugeordnet [86].

Die Recherchequellen sollten eine Erfassung und Abgrenzung der Übungsplätze erlauben. Es gibt bisher keine systematische Erfassung der Löschübungsplätze. In der Regel verfügen aber größere Feuerwehren, Werksfeuerwehren der chemischen (insbesondere der petrochemischen) Industrie sowie der Flughäfen über Übungsplätze auf ihren Geländen. Auf zivilen und militärischen Flughafengeländen können die Feuerlöschübungsplätze anhand von luftbildsichtbaren Wrackteilen oder Feuerlöschübungsbecken auf Luftbildaufnahmen identifiziert werden.

Standorte früherer und heutiger Löschübungsplätze wurden bisher lediglich in Einzelfällen dann erfasst, wenn ein Altlastenverdacht durch PAK-haltige Brandrückstände oder den Einsatz von Mineralölprodukten zur Brandentfachung vorlag. Die Mehrzahl der Löschübungsplätze wird jedoch wegen des potenziellen PFC-Verdachts für die Altlastenkataster nachzuerheben sein.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Die eingesetzten Chemikalien sind detailliert in Kapitel A. 8.1.3 erläutert. Im Wesentlichen handelt es sich um PFOS, Telomere sowie Derivate beider. PFOS kommt heute in reduziertem Maße (0,001 % im Konzentrat erlaubt) zum Einsatz. Zudem kann es zu relevanten Einträgen aufgrund von Verunreinigungen von Behältnissen und aufgrund des Abbaus von Ersatzstoffen (hier: Precursor) kommen.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. In relevanten Mengen seit Beginn der 1970er Jahre bis heute.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Im Bereich der Brandübungsplätze sind die Eintragsstellen relativ scharf umgrenzt. Sind die Brandübungsplätze an die Kanalisation angeschlossen, so können die PFC auch im Verlauf der Kanalisation über Schadstellen in den Untergrund gelangt sein. Mitunter wurden die Flüssigkeiten in der Kanalisation oder Auffangschächten auch abgesaugt und mit Hilfe von Tankwagen abtransportiert. Auch dabei kann es zu Verlusten gekommen sein.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Brandübungsplätze sind neben den von den kommunalen Feuerwehren betriebenen Plätzen in der Regel auf Flughäfen und größere Industrieanlagen, vor allem der petrochemischen und chemischen Industrie beschränkt, so dass der dominierende Wirkungspfad vor allem Boden → Grundwasser ist.

Da es an Brandübungsplätzen zu erheblichen PFC-Einträgen in das Grundwasser kommen kann, ist nicht ausgeschlossen, dass sich eine ausgedehnte Schadstofffahne im Grundwasser entwickelt hat. Wird im weiteren Abstrom das belastete Grundwasser zu Beregnungszwecken landwirtschaftlich genutzter Flächen verwendet, so ist auch der Wirkungspfad Boden → Nutzpflanze und gegebenenfalls der Wirkungspfad Boden → Mensch betroffen.

Altlastenrelevanz. Standorte, an denen Brandlöschübungen im angegebenen Zeitraum erfolgten, sind uneingeschränkt altlastenrelevant, auch dann, wenn sie über eine Abdichtung zum Untergrund und Auffangvorrichtungen für die Löschschäume verfügen. Aus den bisherigen Erfahrungen heraus sind auch an solchen Standorten Belastungen des Untergrundes eingetreten. Insgesamt sind ausgehend von Brandübungsplätzen bereits eine Reihe von Verunreinigungen von Boden und Grundwasser bekannt.

Hinweise zur Analytik. Mit der verfügbaren Analytik nach DIN-Norm kann ein großer Teil der PFC-Belastung erfasst werden (Mindestuntersuchungsumfang s. Kapitel 5.1.4). Zusätzlich können z. B. die Capstone-Produkte von Bedeutung sein.

5.2.1.4 Feuerwachen und Feuerwehrschulen

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Die Recherchequellen sollten eine Erfassung und Abgrenzung der Feuerwachen erlauben. In der Regel sind Feuerwachen, die nach 1975 geschlossen wurden, durch die Befragung der zuständigen Referate der Ordnungs- oder Katastrophenschutzbehörden von Kommunen zu erheben. Aktuelle Feuerwachen sind in der Deutschen Grundkarte 1:5.000 (DGK 5) durch entsprechende Eintragungen zu finden.

Standorte früherer und heutiger Feuerwachen wurde teilweise schon in Altlastenkatastern erfasst. Gründe waren PAK-Verdacht (auf Waschplätzen oder in Garagen gereinigte, mit Brandrückständen befrachtete Feuerwehrtechnik, insbesondere von Feuerwehrfahrzeugen) oder Mineralölverdacht durch am Standort betriebene Eigenbedarfstankstellen, Leichtflüssigkeitsabscheider von Garagen oder Waschplatzflächen oder bei umfangreichem Werkstatt- bzw. Instandsetzungsbetrieb. Unter Umständen wurde für derartige Standorte auch der Umgang mit weiteren, wassergefährdenden Stoffen (Säuren und Schwermetalle enthaltende Batterien, Tenside enthaltender Reinigungsmittel etc.) dokumentiert.

Die Altlastenkataster sind im Hinblick auf eine PFC-Relevanz auch um jene ehemaligen und derzeitigen Standorte von Feuerwachen zu ergänzen, die ab den 1970er Jahren entstanden sind. Auch ältere Standorte sind zu ergänzen, die noch nach Mitte der 1970er Jahre betrieben wurden. Für diese Standorte ist prinzipiell nicht auszuschließen, dass dort Löschübungen mit PFC-haltigen AFFF-Feuerlöschschäumen durchgeführt, gegebenenfalls auch derartige Löschschäume gelagert wurden oder zumindest Feuerwehrtechnik von Rückständen derartiger Löschschäume gereinigt wurde. Auch wenn Detailrecherchen zu einem späteren Zeitpunkt für zahlreiche dieser neu zu erfassenden PFC-Verdachtsflächen ergeben können, dass der PFC-Verdacht keine Relevanz hatte, sollte vorsorglich zunächst eine generelle (Nach-)Erfassung derartiger Standorte in den Katastern erfolgen. Für diese Erhebung eignen sich folgende Maßnahmen:

- Befragung von kompetenten Zeitzeugen aus den Reihen der Feuerwehren und der für den Brandschutz zuständigen Ordnungs- bzw. Katastrophenschutzbehörden,

- Auswertung historischer und aktueller Adressbücher (die auch Feuerwehrstandorte beinhalten),
- Auswertung des historischen und aktuellen Schriftguts der vorgenannten Gremien bzw. Behörden bei Feuerwehr-Verbänden, in Verwaltungen und Archiven sowie
- Auswertung historischer und aktueller Stadtpläne, die die Feuerwehrstandorte ausweisen.

Bei kommunalen Feuerwehren werden Übungen mit Schaum nur eingeschränkt im Rahmen der Grundausbildung durchgeführt.

Übungen finden in der Regel auf dem Gelände der Feuerwachen selbst statt [20]. Bei Feuerweherschulen dagegen ist vermehrt mit einem Einsatz von PFC-haltigen Löschschäumen im Rahmen von Übungen zu rechnen. Verschiedene Hersteller haben den Schulen Löschschäume zum Ausprobieren angeboten [34]. Daher sind vor allem auch die Standorte der Feuerweherschulen zu erheben.

Bundesweit gilt, dass als Hinweisquelle auf Betriebe mit einer Werksfeuerwehr in den Flächenländern, die in Regierungsbezirke aufgeteilt sind (Baden-Württemberg, Bayern, Hessen und NRW), die zuständigen Dezernate der Bezirksregierungen geeignet sind. In den übrigen Bundesländern können die zuständigen Referate der Innenministerien bzw. Senatsverwaltungen für Inneres und im Land Rheinland-Pfalz die dem Innenministerium nachgeordnete Aufsichts- und Dienstleitungsdirektion (ADD) Hinweise geben. Diese überprüfen regelmäßig alle Werksfeuerwehren und sprechen die Anerkennung der Feuerwehr eines Betriebes als Werksfeuerwehr aus. Die nachfolgende Tabelle 3 stellt dies noch mal in Übersichtsform zusammen.

Tabelle 3 Zuständigkeiten für Werksfeuerwehren in den einzelnen Bundesländern

Bundesland	Zuständigkeit
Baden-Württemberg	Bezirksregierungen (Regierungspräsidien)
Bayern	Regierungen (Dienstaufsicht: Kreisbranddirektion)
Berlin	Senatsverwaltung für Inneres
Brandenburg	Landesverwaltung (Ministerium für Inneres und Kommunales / Katastrophenschutz)
Bremen	Amt Feuerwehr beim Innensenator
Hamburg	Behörde für Inneres u. Sport
Hessen	Bezirksregierungen (Regierungspräsidien)
Mecklenburg-Vorpommern	Landesamt für zentrale Aufgaben und Technik der Polizei, Brand- und Katastrophenschutz beim Innenministerium
Niedersachsen	Niedersächsisches Ministerium für Inneres und Sport (seit 2005)
Nordrhein-Westfalen	Bezirksregierungen
Rheinland-Pfalz	Aufsichts- und Dienstleitungsdirektion (seit 2000)
Saarland	Ministerium für Inneres und Sport
Sachsen	Behörde für Inneres, Soziales und Gesundheit (seit 2012)
Sachsen-Anhalt	Ministerium für Inneres und Sport
Schleswig-Holstein	Ministerium für Inneres und Bundesangelegenheiten
Thüringen	Ministerium für Inneres und Kommunales

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Die eingesetzten Chemikalien sind detailliert in Kapitel A. 8.1.3 erläutert. Im Wesentlichen handelt es sich um PFOS, Telomere sowie Derivate beider. PFOS kommt heute in reduziertem Maße (0,001 % im Konzentrat erlaubt) zum Einsatz.

Zudem kann es zu relevanten Einträgen aufgrund verunreinigter Behältnisse und aufgrund des Abbaus von Ersatzstoffen (hier: Precursor) kommen.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. In relevanten Mengen seit Beginn der 1970er Jahre bis heute.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Auf dem Gelände der Feuerwachen finden sich oft PFC-Belastungen in der gleichen Größenordnung wie auf Brandübungsplätzen.

Ursachen sind Handhabungs- und Umfüllverluste, vor allem aber die Reinigung der Löschgeräte (Schlauchreinigungsanlage) bzw. der Fahrzeuge oder Löschübungen auf dem Gelände der Feuerwachen. Es besteht prinzipiell die Möglichkeit, dass kleinere Feuerwehren aus Platzmangel ihre Geräte an einem anderen Ort reinigen. Je nach Versiegelungsgrad (bzw. deren Dichtigkeit) des Grundstücks der Feuerwachen finden sich die PFC-Belastungen am Ort der beschriebenen Maßnahmen oder im Ablauf der Flächen. PFC können aber auch über eine undichte Kanalisation in entsprechender Entfernung vom Eintragsort in den Untergrund gelangt sein. Die Eintragsstellen sind somit bei Feuerwachen vergleichsweise schwierig zu lokalisieren, so dass Orientierende Untersuchungen des Grundwassers im nahen Abstrom der Feuerwachen hilfreich sein können.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Basierend auf den möglichen Eintragsstellen ist bei Feuerwachen vorrangig der Wirkungspfad Boden → Grundwasser von Bedeutung. Nur wenn sich eine längere Schadstofffahne im Grundwasser entwickelt hat, gelten die gleichen Betrachtungen wie beispielsweise bei den Brandlösungen (Kapitel 5.2.1.2).

Altlastenrelevanz. Feuerwachen, die in dem angegebenen Zeitraum betrieben wurden, sind uneingeschränkt altlastenrelevant. Vor allem die Reinigung des Löschgerätes sowie optional Brandlöschübungen auf dem Gelände der Feuerwachen können zu Belastungen von Boden und Grundwasser geführt haben. Ausgehend von Feuerwachen sind bereits eine Reihe von Verunreinigungen von Boden und Grundwasser bekannt [34].

Hinweise zur Analytik. Mit der verfügbaren Analytik nach DIN-Norm kann ein großer Teil der PFC-Belastung erfasst werden (Mindestuntersuchungsumfang s. Kapitel 5.1.4). Zusätzlich können z. B. die Capstone-Produkte von Bedeutung sein.

5.2.1.5 Brandschutzeinrichtungen (Industrie)

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Eine Bevorratung von AFFF-Löschmitteln in stationären Löscheinrichtungen findet bei bestimmten Industriebereichen mit entsprechenden Brandrisiken statt. Dies wird in neuerer Zeit bereits in der Baugenehmigung aus Gründen des Brandschutzes vorgeschrieben. Mit der Baugenehmigung wird die Menge, nicht aber die Art der zu lagernden Schaummittel vorgeschrieben, die Auswahl wird der Firma selbst überlassen. Die Haltbarkeit von Schaummitteln beträgt etwa 10 - 15 Jahre. Die Feuerwehr weist die betroffenen Firmen rechtzeitig auf einen Austausch hin. Insbesondere bei der chemischen Industrie erfolgt die Bevorratung der AFFF durch die Werksfeuerwehr. AFFF-Löschmittel werden grundsätzlich auf allen Flugzeug-Landeplätzen, auch auf kleineren, bevorratet. Betriebe, die über Lager mit brennbaren Flüssigkeiten verfügen, besitzen in der Regel automatische (stationäre) Schaumlöschanlagen. Leckagen oder Handhabungsverluste bei der Befüllung sind möglich.

In diesen Bereichen besteht prinzipiell das Risiko einer Kontamination. Die Recherchequellen sollten eine Erfassung und Abgrenzung der Vorratssplätze erlauben.

Bundesweit gilt, dass als Hinweisquelle auf Betriebe mit einer Werksfeuerwehr in den Flächenländern, die in Regierungsbezirke aufgeteilt sind (Baden-Württemberg, Bayern, Hessen und NRW), die zuständigen Dezernate der Bezirksregierungen geeignet sind.

In den übrigen Bundesländern können die zuständigen Referate der Innenministerien bzw. Senatsverwaltungen für Inneres und im Land Rheinland-Pfalz die dem Innenministerium nachgeordnete Aufsichts- und Dienstleitungsdirektion (ADD) Hinweise geben. Stationär installierte Schaumlöschanlagen sind in der Regel in Bauakten der Kommunen verzeichnet.

Die Mengenanteile der gelagerten Löschmittel sind zum Teil sehr unterschiedlich. Interessant in diesem Zusammenhang ist eine Erhebung in Bayern, wo bei Freiwilligen Feuerwehren näherungsweise ca. 20 % Schaummittel, bei Berufsfeuerwehren ca. 30 % und bei Werkfeuerwehren ca. 70 % der Schaummittel (AFFF-Produkte) bevorratet werden [20].

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Die eingesetzten Chemikalien sind detailliert in Kapitel A. 8.1.3 erläutert. Im Wesentlichen handelt es sich um PFOS, Telomere sowie Derivate beider. PFOS kommt heute in reduziertem Maße (0,001 % im Konzentrat erlaubt) zum Einsatz. Zudem kann es zu relevanten Einträgen aufgrund von Verunreinigungen von Behältnissen und aufgrund des Abbaus von Ersatzstoffen (hier: Precursor) kommen.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Beginn der 1970er Jahre bis heute.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Eintragsstellen können immer dort vorhanden sein, wo sich die Löschschaumvorräte befinden haben sowie im Leitungssystem. PFC-haltige Flüssigkeiten können über Undichtigkeiten in der Versiegelung bzw. über Undichtigkeiten der die Flüssigkeiten aufnehmenden Kanalisation in den Untergrund gelangt sein.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Basierend auf den möglichen Eintragsstellen ist bei Brandschutzeinrichtungen hauptsächlich der Wirkungspfad Boden → Grundwasser relevant. Nur wenn sich eine längere Schadstofffahne im Grundwasser entwickelt hat, gelten die gleichen Betrachtungen wie beispielsweise bei den Brandlösungen (Kapitel 5.2.1.2).

Altlastenrelevanz. Brandschutzeinrichtungen, die in dem angegebenen Zeitraum betrieben wurden, sind altlastenrelevant, da größere Mengen an PFC-haltigen Produkten über längere Zeiträume vorgehalten wurden. Durch unsachgemäße Handhabung (auch beim Erneuern der Löschschäume) kann es zu einer Freisetzung der Produkte und zu einem Eintrag von PFC in den Boden und das Grundwasser gekommen sein. Ausgehend von stationären Brandschutzeinrichtungen sind, sofern diese bisher nicht zum Einsatz kamen, bisher keine Verunreinigungen von Boden und Grundwasser bekannt. Nach einem Einsatz wäre der Fall den Brandlösungen (Kapitel 5.2.1.2) zuzuordnen.

Hinweise zur Analytik. Mit der verfügbaren Analytik nach DIN-Norm kann ein großer Teil der PFC-Belastung erfasst werden (Mindestuntersuchungsumfang s. Kapitel 5.1.4).

5.2.2 PFC-weiterverarbeitende und einsetzende Industrie/Gewerbe

5.2.2.1 Galvanische Betriebe

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Bei den galvanischen Betrieben ist generell zwischen der Lohngalvanik, meist mittelständische Unternehmen mit ca. 10 – 80 Mitarbeitern, und der Betriebsgalvanik zu unterscheiden. Betriebsgalvaniken sind einzelne, in einen größeren Produktionsbetrieb (z.B. Metallverarbeitende Betriebe) integrierte Prozessstufen.

Im Jahr 2004 existierten in Deutschland ca. 800 Betriebe (Lohngalvanik) mit mehr als 20 Mitarbeitern (die meisten Betriebe mit weniger als 20 Mitarbeitern werden statistisch nicht erfasst). Bis zum Jahr 2013/14 ist diese Zahl auf ca. 1.500 – 2.000 Betriebe angestiegen [117].

Galvanische Betriebe sind im Regelfall bereits im Boden- und Altlastenkataster erfasst, da bei der Oberflächenbehandlung mit galvanischen Bädern wassergefährdende Stoffe eingesetzt werden. Obgleich PFC vorrangig im Zusammenhang mit der Verchromung relevant sind, wurden PFC auch in anderen galvanischen Prozessen eingesetzt. Somit sind sämtliche galvanische Betriebe, welche im erfassungsrelevanten Zeitraum betrieben wurden, zu erheben.

Sofern für den Standort keine Dokumentation der Einsatzstoffe (beispielsweise in Form eines Gefahrstoff- oder VAWS-Katasters) vorliegt, kann gegebenenfalls auf Einkaufslisten zurückgegriffen werden, um zu beurteilen, inwiefern die Bäder PFC-Zusätze enthalten haben.

a) Beschreibung des Verarbeitungsprozesses. Bei der Galvanik erfolgt eine elektrochemische Oberflächenbehandlung von Werkstücken aus Metall oder Kunststoff mit dem Ziel der Verbesserung von Materialeigenschaften (Zug-, Druckfestigkeit, Korrosion, Härte, Abriebverhalten) oder der Verschönerung (Farbe, Glanz, Reflexionsverhalten). Entsprechend unterscheidet man die funktionale und die dekorative Galvanisierung. Der Einsatz von PFC in galvanischen Betrieben wird hauptsächlich mit Verchromung in Verbindung gebracht. Allerdings wurden PFC insgesamt in folgenden galvanischen Prozessen verwendet [20] [116]:

- Verkupfern (Lachsrot, meist als Zwischenschicht),
- Hartverchromung¹⁹,
- Glanzverchromung (Dekoration),
- Vergolden (Einsatz im dekorativen und industriellen Bereich bei sanitären und elektrischen Anlagen),
- Verzinken (Korrosionsschutz, technischer Bereich),
- Verzinnen (Leiterplatten, Lötanschlüsse, Steckkontakte bei Küchengeräten; Mischverzinnen mit Blei möglich),
- Kunststoffgalvanisierung²⁰ (Kunststoffbeize²¹, Kunststoffverchromung)
- Galvanisieren mit Palladium und Rhodium,
- Vermessingen (Zn und Cu; Dekoration bei Lampen, Möbeln, Beschläge, Scharniere, Klinken usw.).

¹⁹ Bei der Hartverchromung wird das Chrom in hoher Schichtdicke (> 1µm bis mehrere mm) aufgebracht. Das Werkstück ist dann sehr verschleißfest. Bei der Glanzverchromung für die Dekoration liegt die Schichtdicke nur bei 0,2-0,5 µm. Ein guter Korrosionsschutz wird aber erst mit Ni oder Cu/Ni-Zwischenschicht erzielt.

²⁰ Auch für den umgekehrten Prozess, also das Galvanisieren von Polymeren wie beispielsweise PTFE auf Stahl, werden PFC genutzt. Dieser Prozess wird durch den Einsatz von PFC erst ermöglicht [38].

²¹ Unter Beizen versteht man im technischen Bereich die Behandlung mit einer Chemikalie zur Veränderung der Oberfläche.

Durch die speziellen tensidischen Eigenschaften der in verschiedenen Bädern des Galvanisierungsprozesses eingesetzten PFC wird die Oberflächenspannung vermindert, was eine bessere Beizung des Werkstückes und damit eine bessere Optik erlaubt. Tensidische PFC (Netzmittel) sorgen für ein schnelles Abtropfen von den Werkstücken und damit für eine Minimierung der Vermischung der Flüssigkeiten der einzelnen Bäder (Minimierung Verschleppung) und eine Minimierung des Verlustes von Elektrolyten (z.B. in Goldbädern).

Wird eine elektrische Spannung angelegt, entstehen durch Elektrolyse besonders in Chrombädern Sauerstoff und Wasserstoff (Knallgas), wodurch das Bad aufschäumt. Die gebildeten Gasblasen zerplatzen und bilden giftige, sogenannte Chromaerosole. Zur Unterdrückung von Sprühnebeln tragen Badabdeckungen mit PFC bei Galvaniken zum Arbeitsschutz bei. In früheren Jahren (1950er), vor der Verfügbarkeit der PFC wurden zur Verringerung der Belastung mit Chromaerosolen Absaugvorrichtungen oder Abdeckmittel eingesetzt [20][66]. PFOS verbleibt nach dem Galvanisierungsprozess in den galvanischen Bädern, die nach Verbrauch entsorgt werden [65]. Ein Nachteil der extremen Benetzungsfähigkeit von PFOS ist die sehr weite Verbreitung dieser Verbindung innerhalb des gesamten Anlagenbereichs (Bäder, Leitungen, Gestelle). Ein Tensidwechsel lässt auch bei komplettem Badaustausch ein sehr langes Auftreten von PFOS-Resten (Nachbluten) erwarten.

Der PFOS-Verbrauch lag bei Galvaniken in der EU in 2011 im Bereich von ca. 8 t/a [67]. Die jährlichen, in deutschen galvanischen Betrieben eingesetzten PFOS-Mengen belaufen sich auf ca. 3,4 t/a [20]. Der größte Anteil davon wird für die Hart- und Glanzverchromung verwendet. Die Angaben hierzu variieren zwischen 50 und 99 % [20].

b) Detaillierte Ablaufschemata. Einer Vorbehandlung, wie beispielsweise einer Entfettung, folgt mindestens eine Hauptbehandlungsstufe, das eigentliche Galvanisieren, abschließend folgt eine Trocknung. Eine galvanische Anlage besteht aus Becken und Wannen mit dem Elektrolyt, in die die Werkstücke mit Warenträgern manuell oder automatisch eingetaucht werden. Zusatzeinrichtungen sorgen für Dosierungen, Filtern, Absaugen sowie Bewegung und Transport der Werkstücke.

Der Galvanisierungsprozess kann auf verschiedene Weisen erfolgen:

- Endlos-Durchlaufverfahren oder Bandgalvanik für Drähte, Bänder oder Rohre im Durchzug,
- Trommel-, Glocken- oder Korbgalvanisierung von Massenkleinteilen in rotierenden Behältern,
- Gestell- und Stückgalvanisierung mit speziellen Einhängenvorrichtungen für automatischen oder händischen Transport (Handgalvanik).

Nachfolgend ist ein Beispiel für eine Folge von Prozessbädern aufgelistet (zwischen allen Vorgängen liegen Spülbäder) [118]:

- Beize (Vorbereitung der Werkstück-Oberfläche),
 - Aktivierung (Aufbringen der 1. Metallschicht auf den Kunststoff ohne Strom),
 - Chemikalisches Nickel (geschlossene Ni-Schicht ohne Strom),
 - Vornickel (Aufbringen 1. dicke galvanisierte Ni-Schicht),
 - Dekapieren (Entfernung feiner Ni-Oxid-Schicht),
 - Glanzkupfer (für metallischen Glanz und Puffer zwischen Kunststoff und Metallschicht wegen unterschiedlicher Ausdehnung),
 - Dekabunt (Entfernen von Störstoffen),
-

- Glanznickel (verbesserter Glanz und Korrosionsschutz),
- Chrombad (Chromsäure als Chromelektrolyt),
- Entgiftung (Entfernung aller Rückstände).

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Für die Galvanik wird hauptsächlich PFOS (als Tetraethylammonium-Perfluorooctansulfonat, CAS-Nr. 56773-42-3) eingesetzt, da die aggressiven Milieubedingungen der Prozesslösungen nicht oder nur teilweise fluorierte Verbindungen sehr schnell zerstören würden. Produktnamen sind beispielsweise [65]:

- Bayowet FT 248 Liquid (Fa. Lanxess)
- ANKOR[®] Wetting Agent SRK (Fa. Ethone)
- ZERO-MIST[®] Liquid R (Fa. Ethone)
- Fumetrol 140 (Fa. Atotech)
- Silken Wet 302 (Fa. Coventya)
- 3M[™] Acid Mist Suppressant²² FC-1100

Darüber hinaus kommt PFOS in verschiedenen anderen Salzformen zum Einsatz (K-PFOS, CAS-Nr. 2795-39-3, Handelsname: FC-80, Lithium-, Diethanolamin- und Ammoniumsalz). Vermutlich kamen und kommen über die genannten Stoffe hinaus eine größere Anzahl weiterer Stoffe zur Anwendung. In einer exemplarischen Untersuchung in NRW konnten im Grundwasser von Galvanikstandorten unter 10 analysierten PFC nur PFOS, PFBS und in Spuren PFHxS nachgewiesen werden. PFBS wird vom Hersteller der Prozesslösungen als Formulierungshilfsmittel zugesetzt [36].

Versuche, PFOS zu ersetzen, laufen auch im Bereich der Galvanisierung. Nichtfluorierte Ersatzstoffe sind zwar schon kommerziell erhältlich, sollen aber derzeit zumindest bei der Hartverchromung eine deutlich geringere Leistungsfähigkeit aufweisen. Auch die fluorhaltigen Ersatzstoffe, wie beispielsweise C₆-Fluortelomere (6:2 FTS, CAS-Nummer: 27619-97-2) sind allenfalls für dekoratives Verchromen anwendbar. 6:2 FTS wird unter verschiedenen Produktnamen vertrieben:

- Capstone[®] FS10 (Fa. DuPont),
- Proquel OF (Fa. Kiesow)
- Fumetrol[®]21 (Fa. Atotech) [35],
- MiniMist Liquid (Fa. MacDermid).

Ein anderer Ersatzstoff ist PFBS [67]. Weitere Ersatzstoffe sind beispielsweise [67]:

- F-53 Chromic Fog Inhibitor (Fa. Hangzhou Dayangchem Co. Ltd., China) (Kalium-1,1,2,2-tetrafluor-2-(perfluorhexyloxy)ethansulfonat),
- F-53b Chromic Fog Inhibitor (Fa. Hangzhou Dayangchem Co. Ltd., China) (Kalium-2-(6-chlor-1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-dodecafluorhexyloxy)-1,1,2,2-tetrafluorethansulfonat).

Heute werden PFOS und dessen Derivat noch im Bereich der Hartverchromung verwendet. Im Bereich der dekorativen Verchromung wird Cr-III anstatt Cr-VI verwendet. Ein Einsatz von PFC ist dann nicht mehr erforderlich. Dieser Prozess kann jedoch nicht zur Hartverchromung angewendet werden. Darüber hinaus werden heute vollständig geschlossene Systeme verwendet, um eine Freisetzung von PFOS zu vermeiden [61].

²² Keine Angabe verfügbar, welches PFC in diesem Produkt eingesetzt wird.

Selbst ein Jahr nach vollständiger Umstellung auf fluorfreie Netzmittel in den betreffenden Betrieben kann im Abwasser noch PFOS im $\mu\text{g/L}$ -Bereich nachgewiesen werden, da es stark an die Becken-, Behälter- und Leitungswände bindet [20].

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. In der Galvanisierung werden PFC vermutlich seit den 1960er Jahren eingesetzt [20], einzelne Quellen [59] datieren den Beginn auch schon früher. Das deutsche Handbuch der Galvanotechnik [68] nennt erstmals 1963 den Einsatz von PFC als Netzmittel.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Mögliche Eintragsstellen und Prozessabläufe sind [20]:

- Ort der Lagerung PFOS-haltiger Substanzen,
- Galvanisierungsbecken,
- Spüleinrichtungen der Tanks mit direktem Überlauf in Sammelbehälter,
- Wartung der Tanks, Reinigen und Ablassen von Spülflüssigkeiten, Tropfverluste beim Dosieren,
- Abtropfbereiche vom Gestell, Absaugschächte und Wäschervorlagen,
- Notüberläufe von Spülen,
- Abspritzbereiche der mit Chromat kontaminierten Anlagenteile,
- undichte Abwasserkanäle.

Da eine Verschleppung der PFC vom Einsatzbecken in nachfolgende galvanische Becken bis in die Abwasserbehandlungsbecken nicht verhindert werden kann, finden sich diese Schadstoffe auch dort und können von jedem einzelnen Becken in den Untergrund gelangen. Im Galvanisierungsbad wird PFOS wegen der Verschleppung stetig nachdosiert.

Der Abwasserstrom wird in betriebsinternen Abwasserreinigungsanlagen behandelt und in die kommunalen Kläranlagen abgeleitet. In früheren Zeiten sind die Galvanik-Abwässer vermutlich weitgehend ungereinigt in die Kanalisation gelangt.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Bei galvanischen Betrieben wird in erster Linie die Untersuchung von Bodenproben im Bereich der möglichen Eintrittsorte, vor allem der jeweiligen Bäder und der Abwasserreinigungsanlage sowie zugehöriger Leitungen empfohlen (Eluate zur Beurteilung des Wirkungspfad Boden \rightarrow Grundwasser). Wegen der hohen Wahrscheinlichkeit einer Grundwasserbelastung wird ebenfalls empfohlen, das Grundwasser im nahen Abstrom der Galvanik zu entnehmen und zu analysieren. Entstehen ausgedehnte PFC-Fahnen im Grundwasser, kann auch der Wirkungspfad Boden \rightarrow Nutzpflanze von Belang sein, wenn das Grundwasser zu Bewässerungszwecken auf landwirtschaftlich genutzten Flächen verwendet wurde.

Altlastenrelevanz. Standorte, an denen Verchromungen und Kunststoffgalvanisierung vorgenommen wurden, sind wegen der vergleichsweise großen Mengen an verwendeten PFC uneingeschränkt altlastenrelevant. Belastungen des Bodens und Grundwassers mit PFC sind an einer Reihe von Galvanik-Standorten bekannt. Im Wesentlichen wird PFOS nachgewiesen, daneben aber auch PFBS und PFHxS [66]. Für Standorte, an denen Verkupferung, Vernicklung, Verzinnung, Vergoldung u. ä. durchgeführt wurden, ist die mögliche Gefährdung der Umwelt zwar noch nicht belegt, muss aber vorsorglich in ähnlicher Weise angenommen werden [20].

Hinweise zur Analytik. Da PFOS die dominierende, im Bereich der Galvanik verwendete PFC-Verbindung ist, ist die chemische Analyse nach der verfügbaren DIN-Norm ausreichend. Zusätzlich sollte H4PFOS (6:2 FTS) analysiert werden.

5.2.2.2 Textilindustrie

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Es ist davon auszugehen, dass jene Standorte der Textilindustrie, an denen Oberflächenimprägnierungen erfolgten, angesichts des hiermit verbundenen Umgangs mit wassergefährdenden Stoffen bereits als altlastverdächtige Flächen im Altlastenkataster erfasst wurden.

Von diesen Standorten haben jedoch nicht alle Standorte auch PFC-haltige Zubereitungen eingesetzt. Um die PFC-Relevanz bereits im Altlastenkataster erfasster Flächen bewerten zu können, sollte in einer Detailrecherche geklärt werden, ob in jenen Betrieben zur früherer Zeit und/oder in der Gegenwart Imprägnier- und/oder Olephobierarbeiten²³ vorgenommen wurden. Alle Standorte, auf die diese Kriterien zutreffen, sollten für den relevanten PFC-Einsatzzeitraum zunächst als Flächen mit grundsätzlichem PFC-Verdacht erhoben werden.

a) Beschreibung des Verarbeitungsprozesses. In der Textilindustrie werden PFC vor allem zur Veredlung der Oberflächen zur *Durable Water Repellency* (DWR) (dauerhafte Schmutz- und Wasserabweisung) eingesetzt [37]. Dabei werden Stoffbahnen mit Membranen aus PFC-Polymeren (z.B. GoreTex[®])²⁴ versehen.

b) Detaillierte Ablaufschemata. Die Aufbringung der Membran als dünner Film auf die Faseroberfläche erfolgt entweder gelöst in organischen Lösungsmitteln oder in wässriger Dispersion.

Die Applikation erfolgt üblicherweise im Foulard²⁵. Danach wird die Emulsion abgepresst und das Textil thermisch behandelt, um das Polymer, das einen stabilen Film auf der Oberfläche bildet, mit der Stofffaser zu vernetzen (Crosslink) und die Orientierung der Perfluoralkylketten auf der Oberfläche auszurichten [38]. Alternativ können fertiggestellte Textilien mit Imprägniermittel auf PFC-Basis behandelt werden. Zur Anwendung kommt die Oberflächenbehandlung insbesondere bei [39]:

- Outdoor-, Sport- und Arbeitsschutztextilien (Bekleidungstextilien),
- Heimtextilien (z.B. Möbelbezugsstoffe und Teppiche),
- Schuhtextilien und Leder,
- Automobiltextilien, Innenraum und Technik,
- Technische Textilien wie z.B. Filterfilze/-vliese.

Nach Auskunft des Verbandes der Nordwestdeutschen Textil- und Bekleidungsindustrie e.V. werden PFC z.B. für folgende Einsatzbereiche in der Endanwendung der Textilien verwendet:

²³ Oleophobieren bedeutet "Ölabweisend machen" durch das Aufbringen spezieller Flüssigkeiten.

²⁴ Das Konkurrenzprodukt Sympatex enthält keinerlei Fluorverbindungen.

²⁵ Ein Foulard ist eine Maschine, die vor allem in der Färberei Verwendung findet. Bei ihr wird eine Flüssigkeit durch Walzendruck in ein Gewebe gepresst. Sie wird außer zum Färben auch zum Imprägnieren verwendet.

- Schutzbekleidung für die Polizei (Schutz vor z.B. Molotow-Cocktails),
- Kugelsichere Westen für die Polizei und das Militär,
- Schutzbekleidung für Feuerwehrleute,
- Schutzbekleidung für das Militär,
- Schutzbekleidung in der Medizin (blutabweisende Textilien in medizinischen Anwendungen),
- Schutzbekleidung für alle Arbeitnehmer in der chemischen Industrie,
- Luft- und Flüssigkeitsfiltermaterialien,
- Verschiedene Textilien in der Automobil- und der Luftfahrtindustrie (Cabrio-Verdecke in Autos, Bänder, Dichtungen, Isolationsprodukte etc.),
- Markisen und andere Sonnenschutztextilien im Außenbereich (um schmutz- und wasserabweisende Eigenschaften und somit die Langlebigkeit des Produktes zu gewährleisten),
- Dichtungen in der Bauindustrie,
- Zelte (auch für militärische Zwecke),
- Filtermedien für die industrielle Entstaubung,
- Tischwäsche, die mit einem Fleckenschutz ausgerüstet ist,
- Hebe- und Tragegurte (z.B. für Feuerwehrhelme).

Im Rahmen der Nachimprägnierung von Textilien finden PFC-haltige Imprägniermittel (Sprays oder Waschzusätze) auch bei Reinigungen und Wäschereien Einsatz.

Bei einem alternativen Verfahren werden temperaturempfindliche Stoffe im Zuge der Fertigausrüstung mit suspendierten Fluorcarbonharzen einseitig oder zweiseitig mittels Aufschäumen beschichtet oder imprägniert. Das Fluorcarbonharz (sowie verschiedene weitere Additive wie Fixiermittel, Netzmittel und Essigsäure) werden vom Stoff adsorbiert, diffusiv im Innern bzw. chemisch gebunden. Die so behandelten Gewebe werden anschließend auskondensiert. Dies verbessert die Eigenschaften der Stoffe hinsichtlich Waschbarkeit, Schmutzabweisung und Feuerbeständigkeit [39].

Eine Beschichtung der Stoffe kann auch im Rahmen einer Nachimprägnierung in der Textilreinigung aufgebracht werden. Bei der Imprägnierung im Sprühverfahren (Trockenreinigung) wird die Imprägnierung über eine in der Reinigungsmaschine angebrachten Sprühdüse auf schleuderfeuchte oder trockene Ware nach der Reinigung aufgebracht. Bei der Imprägnierung im Badverfahren (Nassreinigung) wird die Ware im Ausrüstungsbad imprägniert [49].

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Die Angaben darüber, welche PFC zum Einsatz kamen, sind zum Teil widersprüchlich. Nach Angaben des Verbandes der Hilfsmittelhersteller²⁶ werden PFOS und PFOA in der Textilindustrie *nicht direkt* eingesetzt [41]; zum Einsatz kommen stattdessen Fluorpolymere (z.B. Polytetrafluorethylen als Membranen in atmungsaktiver Bekleidung) und Fluorcarbonharze auf Basis der FTOH. Als Verunreinigung der Polymere können aber PFOA, andere Fluorcarbonsäuren und FTOH auftreten. Da die Fluorcarbonharze auch nach dem ECF-Verfahren hergestellt wurden, kann als Verunreinigung FOSE auftreten, das zu PFOS abgebaut werden kann [42].

²⁶ TEGEWA (TE =Textilhilfsmittel, GE = Gerbstoffe, WA = Waschrohstoffe). Die Branche wird durch den Verband TEGEWA e.V. (Verband der Hersteller von Textil-, Papier-, Leder- und Pulzhilfs- und -farbmitteln, Tensiden, Komplexbildnern, Antimikrobiellen Mitteln, Polymeren Flockungsmitteln, Kosmetischen Rohstoffen und Pharmazeutischen Hilfsstoffen oder verwandten Produkten) vertreten.

APFO (Ammoniumsalz des PFOA) wurde und wird als Dispergator für teflonartige Beschichtungen (PTFE/HFEP-Formulierungen) verwendet (1 - 5 %), APFO wird heute jedoch weitestgehend vor der Auslieferung der Formulierung extrahiert. Die Fa. Gore hat 2011 die Verwendung von PFOA in DWR-Anwendungen gestoppt und reklamiert, dass bis Ende 2013 nur noch Rohprodukte eingesetzt werden, die PFOA-frei sind [44].

Der Textilhilfsmittelkatalog (Ausgabe 2012) enthält 285 aktuell auf dem Markt erhältliche Phobiermittel²⁷, wovon 202 fluorhaltige Substanzen enthalten [20]. Seit dem Jahr 2002 werden in der Textilindustrie im Wesentlichen telomerbasierte Fluorcarbonharze eingesetzt [85].

Aktuelle Entwicklungen zielen auf eine Verwendung von C₆- und C₄-PFC als chemische Basis der Polymere ab, was aber mit einer aktuellen Untersuchung von Outdoorjacken nicht bestätigt werden konnte. Danach basierten die nachgewiesenen PFC vornehmlich auf C₈-Verbindungen [45]. Wesentlich ist, dass bei der Textilindustrie Formulierungen eingesetzt werden, die hauptsächlich Polymere enthalten. PFC-Monomere treten nur als Verunreinigungen oder Abbauprodukte auf.

Die Untersuchung von Outdoorjacken ergab, dass eine Reihe von PFC (lösemittel)extrahierbar ist. Es wurden vor allem Perfluorcarbonsäuren (C₅ – C₁₄) und FTOH nachgewiesen mit einer Dominanz der C₈-Verbindungen. Perfluorsulfonsäuren und Sulfonamide traten nur in Spuren auf. Die Untersuchung von 5 für den Privathaushalt erwerblichen Imprägniermitteln zeigte, dass zwei vollständig frei von PFC waren, die anderen drei nur Spuren davon (vor allem 8:2-FTOH) aufwiesen [45]. Ältere Studien ergaben einen signifikanten Anteil an FTOH (vor allem 8:2-FTOH) und geringe Gehalte an Perfluorcarbonsäuren [46][47]. Zu den nachweislich PFC-enthaltenden Imprägniermitteln (Haushalt, Industrie) zählen unter anderem folgende Produkte [47]:

- Scotchgard (3M, früheres Produkt) (PFBS-Derivate),
- Zepel (DuPont),
- Oleophobol (Ciba),
- Zonyl TA-N (DuPont) (FTOH, Fluortelomerester),
- Repellan (Pulcra Chemicals).

Die Textilindustrie unternimmt intensive Anstrengungen, um die PFC zu ersetzen [49]. Zunächst wurden anstatt C₈-Verbindungen vielfach kürzerkettige PFC (C₆) eingesetzt. Das Ziel ist es jedoch, schnellst möglich alle PFC in Bekleidungstextilien vollständig zu eliminieren. Dies trifft nicht auf PSA-Ware (persönliche Schutzausrüstung) zu, da mit PFC-freien Beschichtungen keine ausreichend ölabweisende Wirkung erreicht werden kann.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Erste Hinweise auf den Einsatz von Fluorchemikalien in der Textilindustrie datieren in den Beginn der 1960er Jahre [48]. Somit kann für alle vor den 1960er Jahren bereits stillgelegten Textilstandorte, die in Altlastenkatastern erfasst sind, davon ausgegangen werden, dass hier keine PFC-Verunreinigungen vorhanden sind. Derartige Textilstandorte sind als nicht PFC-verdächtig einzustufen. Im Umkehrschluss weisen alle Standorte der Textilproduktion mit Nassausrüstungen zur Oberflächenveredlung, die seit den 1960er Jahren in Betrieb gingen oder seitdem (ggf. bis heute) betrieben wurden, ein Kontaminationspotenzial durch PFC auf.

²⁷ Mittel zur Hydrophobierung von Oberflächen (Herstellung wasserabweisender Oberflächen).

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Der Einsatz der PFC erfolgt erst relativ spät im Produktionsprozess. Zur Anwendung kommen Formulierungen (wässrige Dispersion oder Lösungen in organischen Lösungsmitteln), die in speziellen Maschinen (Foulard) eingesetzt werden. Reste des Substrats werden abgepresst und das Textil nach thermischer Behandlung gereinigt.

Einträge in den Untergrund können entstehen bei der Dosierung der Formulierungen, Undichtigkeiten der Maschinen, Undichtigkeiten der nachfolgenden Reinigungsschritte oder bei unsachgemäßer Aufbereitung der Abwässer. Leckagen im Bereich des Abwassersystems (Kanalsystem, Wasseraufbereitungsanlage) können ebenfalls zu einer Kontamination des Untergrundes beitragen. Eine weitere Eintragsmöglichkeit besteht bei Reinigungsarbeiten (z.B. der Ausrüstungsmaschinen).

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Aufgrund des im gesamten Produktionsprozess vergleichsweise kleinräumigen PFC-Einsatzes ist vor allem mit einer Belastung des Bodens und gegebenenfalls des Grundwassers zu rechnen. Nach einem Rückbau von relevanten Produktionsgebäuden und der Entsiegelung von belasteten Bodenbereichen können die PFC-Verunreinigungen zu einem späteren Zeitpunkt in den Grundwasserbereich hinein mobilisiert werden. Anfängliche Untersuchungen sollten sich auf Bodenanalysen im Bereich der PFC-verwendenden Produktion konzentrieren (Eluate zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden → Grundwasser). Ergibt eine Sickerwasserprognose den Verdacht auf eine Belastung des Grundwassers, ist auch das Grundwasser im nahen Abstrom des Eintragsbereiches zu untersuchen.

Die häufig eingesetzten, zum Teil flüchtigen FTOH können in die Bodenluft ausgasen. Entsprechende validierte Untersuchungsmethoden liegen hierfür jedoch nicht vor.

Altlastenrelevanz. Da bereits durch Textilfabriken verursachte PFC-Schäden bekannt sind und Untersuchungen gezeigt haben, dass PFC im Abwasser auftreten können, ist eine Altlastenrelevanz für diese Branche gegeben. Es liegen bereits Hinweise auf PFC-Schäden (Monomere) im abstromigen Grundwasser von Textilfabriken (NRW) vor. Das im Zeitraum 2006 - 2009 untersuchte Abwasser von zwei Textilherstellern/-veredlern in NRW wies PFOA und PFOS in Konzentrationsbereichen (max. 1,7 µg/L Textilhersteller, max. 1,3 µg/L Wäschereien) auf [2]. Allerdings haben nicht alle Textil- und lederverarbeitenden Firmen eine Oberflächenveredlung betrieben. Auch im Abwasser zweier Wäschereien wurden PFOA und PFOS nachgewiesen. Allerdings liegen zu Wäschereien zu wenige Erkenntnisse vor; diese werden daher im Folgenden nicht weiter betrachtet.

Hinweise zur Analytik. Da FTOH eine wesentliche Rolle spielen und untergeordnet auch Precursor, wird folgende Analytik empfohlen:

- Perfluorierte Alkylcarbon- und -sulfonsäuren erweiterte DIN-Norm
- Flüchtige PFC-Verbindungen GC-MS
- Precursor-Analytik Probenoxidation / erweiterte DIN-Norm

Die nicht genormten Verfahren (GC-MS) sollten erst dann zum Einsatz kommen, wenn das Normverfahren einen positiven Nachweis ergibt.

5.2.2.3 Halbleiterindustrie

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Standorte der Halbleiterindustrie, an denen in relevantem Umfang mit wassergefährdenden Stoffen (beispielsweise Säuren, Laugen, Lösungsmitteln, Schwermetallverbindungen) umgegangen wurde, sind im Regelfall im Altlastenkataster bereits als Altlast bzw. Altlastverdachtsfläche erfasst.

Halbleiter sind Festkörper, die abhängig von ihrer Temperatur elektrischen Strom leiten. Halbleiter können einzelne Feststoffelemente sein (Elementhalbleiter) oder aus Verbindungen (Verbindungshalbleiter) bestehen. Die zur Elektroindustrie zählende Halbleiterindustrie produziert mikroelektronische Bauelemente und Baugruppen, Speichermedien (Festplatten) und vieles mehr [50].

Im Bereich der Fluorchemie gibt es Verbindungen, die als Elementhalbleiter Verwendung finden, so z.B. Perfluorpentacen (Abbildung 2).

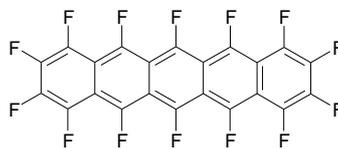


Abbildung 2 Perfluorpentacen (Elementhalbleiter)

Solche inerten Verbindungen ohne funktionale Gruppen sind nicht schädlich und infolgedessen nicht relevant. Der wesentliche Einsatz der PFC in der Elektronikindustrie liegt aber in der Herstellung von Leiterplatten und integrierten Schaltkreisen mit Hilfe der Fotolithographie [38]. Dabei wird ein Isolator mit einem lichtempfindlichen Fotolack überzogen. Das Bild der elektrisch leitfähigen Bereiche wird auf den Fotolack mittels Belichtung übertragen. Der Fotolack ändert dadurch seine chemischen Eigenschaften. Je nach Wahl des Lacks wird er nach Belichtung löslich oder unlöslich gegenüber der eingesetzten Entwicklerlösung. Positive Fotolacke werden nach Belichtung zur Säure umgewandelt, die in basischen Entwicklern löslich ist. Die nach der Belichtung verbliebenen löslichen Anteile werden in der Entwicklerlösung aufgelöst (Entwicklung). Anschließend wird das Bauteil gespült und getrocknet. An den Bereichen, an denen der Fotolack fehlt, kann auf den Isolator durch weitere chemische und physikalische Prozesse eine leitfähige Schicht aufgebracht werden. Alternativ kann eine leitfähige Schicht (die in diesem Fall zuvor zwischen Isolator und Fotolack flächendeckend aufgetragen worden war) an den fotolackfreien Stellen weggeätzt werden. Die gesamte Produktion findet unter Reinraumbedingungen statt.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Von den PFC wird vor allem PFOS in der Fotolithographie verwendet. PFOS wird wegen dessen einzigartigen optischen Eigenschaften und dem hohen säurebildenden Potenzial in diesem Prozess verwendet als [51]:

- Fotosäurebildner (*Photo Acid Generator*; PAG²⁸) (Fotolacke)
- Antireflexbeschichtung (*anti reflective coating*, ARC)
- Tensid (Entwicklerlösungen, Fotolacke, Ätzlösungen)

²⁸ Mit Einführung der Belichtungs-Wellenlänge von 248 nm war es erforderlich, die Art und Weise der Säuregenerierung der Fotolacke zu ändern. Es wird ein (PFOS enthaltender) Photo-Acid-Generator zugegeben, der unter Lichteinfluss zu einer Säure zerfällt, welche weitere, säuregenerierende Reaktionen katalysiert (chemische Verstärkung).

Vor allem im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung der Bauteile war eine Verringerung der in der Fotolithografie genutzten Lichtwellenlängen auf 193 nm und weniger erforderlich [38]. Damit war auch eine Sensibilisierung der Fotolacke unter Verwendung von PFOS notwendig. Ferner wird PFOS in der Antireflexbeschichtung (Konzentration: ca. 3 Gew.-%) verwendet, die auf den Fotolacken aufgetragen wird, sowie als Tensid in Entwicklerlösungen, Fotolacken und Ätzlösungen (Randwallentfernung) [38]. Bislang ist es nicht gelungen, für die Bereiche Antireflexbeschichtung und Fotolacke Ersatzstoffe zu finden. Daher besteht hier eine Ausnahmegenehmigung zur weiteren Verwendung von PFOS. Die PFOS-Einsatzmengen im Gesamtbereich der Industrie sind vergleichsweise gering. In Röntgenfilmen werden auch PFOA in relevanten Mengen gefunden.

Die maximale Lagerungszeit von Fotolacken beträgt 6 Monate, Entwicklerlösungen können nur einen Monat gelagert werden. Mit einer signifikanten Vorratshaltung seitens der Elektronikindustrie ist daher nicht zu rechnen.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Die starke Miniaturisierung, einhergehend mit der Verwendung von PFOS als Fotosäurebildner kann in die Mitte der 1990er Jahre datiert werden [53]. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass PFOS für andere Zwecke auch bereits früher eingesetzt wurde.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Im Wesentlichen entstehen zwei Abfall-Stoffströme: (i) verbrauchte Lösemittel (werden aufgefangen und vermutlich in Sonderabfallbehandlung außerhalb der Halbleiterindustrie bei hohen Temperaturen verbrannt) und (ii) Abwasser von Entwicklungs- und Waschrufen. Potenzielle Eintragsbereiche können vor diesem Hintergrund lediglich im Bereich der Abwasserbehandlung (Leckagen, schadhafte Kanäle) liegen.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Eine sichere Ableitung möglicherweise betroffener Wirkungspfade ist auf Basis der vorhandenen Datenlage nicht möglich. Es empfiehlt sich daher in erster Linie eine integrale Grundwasserbeprobung im nahen Abstrom der Abwasseraufbereitung.

Altlastenrelevanz. Im Wesentlichen beschränkt sich der Einsatz von PFC auf die Herstellung von Leiterplatten und integrierten Schaltkreisen für die Halbleiterindustrie. Die Produktion erfolgt in Reinräumen. Deshalb und wegen der geringen PFC-Einsatzmengen wird das Umweltgefährdungspotenzial als gering eingestuft. Eine Altlastenrelevanz besteht bei einem industriellen Einsatz. Bisherige Untersuchungen zur Emission aus der Elektronikindustrie beschränkten sich im Wesentlichen auf Abwasseruntersuchungen. Das unbehandelte Abwasser kann PFOS, PHHxS und BFBS bis in den mg/L-Bereich sowie weitere perfluorierte Carbonsäuren (bis C₁₂) [52] enthalten. In Taiwan konnten in Flüssen abstromig von Halbleiterindustrien erhöhte Konzentrationen von perfluorierten Carbonsäuren nachgewiesen werden. Dies zeigt zumindest das Potenzial der PFC-Freisetzung aus solchen Bereichen [52].

Hinweise zur Analytik. Da bei der Elektronikindustrie vor allem PFOS und andere perfluorierte Carbonsäuren zur Anwendung kommen, ist die verfügbare DIN-Norm zur Analyse von perfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren ausreichend.

5.2.2.4 Fotoindustrie

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Da in der Fotoindustrie traditionell in großem Umfang mit wassergefährdenden Stoffen (Lösungsmittel, schwermetallhaltige Farbpigmente, weitere organische Substanzen als Entwicklerlösungen) umgegangen wird, ist davon auszugehen, dass die relevanten Standorte bereits in den Bodenschutz- und Altlastenkatastern erfasst wurden.

PFC werden im Bereich der Herstellung von Filmen, Fotopapier und Druckvorlagen zur Herstellung von Beschichtungen eingesetzt. Die PFC haben günstige Eigenschaften im Hinblick auf die Elektrostatik, Reibung, Adhäsion, wirken schmutzabweisend und erlauben die Herstellung hochempfindlicher Filme, vor allem Röntgenfilme [65][38]. In der Summe wird durch den Einsatz von PFC die Prozess- und Arbeitssicherheit gewährleistet und beim Transport der Filme in Kameras, Druckern und Projektoren ungewollte statische Aufladung und elektrostatische Entladungen vermieden.

Durch die Entwicklung der digitalen Techniken in der Mitte der 1990er Jahre sind die Einsatzmengen der PFC in der Fotoindustrie rückläufig. Andererseits werden fotografische Drucke digitaler Quellen in einem Trockenprozess entwickelt, der höhere Ansprüche an die Oberfläche des Materials stellt.

Solche Produkte erfordern wiederum vermehrt den Einsatz von PFOS. Es wird vermutet, dass im Zeitraum 1995 - 2000 der Verbrauch PFOS-haltiger Beschichtungsmittel am höchsten war [38].

In der EU wurden im Jahr 2004 noch etwa 1.000 kg PFC (PFOS und Derivate) in der Fotoindustrie eingesetzt, davon < 50 kg für fotografische Papiere, < 100 kg für Druckplatten und > 850 kg für Filmprodukte. Seit 2000 sind die Zahlen rückläufig und lagen 2010 bei nur noch 270 kg Gesamtmenge (ca. 5 % im Vergleich zu 2000) [60]. Für die Fotoindustrie besteht eine Ausnahmeregelung hinsichtlich der Weiternutzung von PFOS (vgl. Kapitel 3.1.1).

PFC werden heute aber nur noch in einigen wenigen Prozessen verwendet, der Einsatz als Entschäumer, Photosäuregenerator (PAG), und Tensid ist vollständig eingestellt. Der Einsatz von PFOS beschränkt sich heute im Wesentlichen auf Röntgenfilme im medizinischen und technischen Bereich sowie auf Filme (Movies) [65]. Wie in allen Bereichen wird intensiv nach Verbindungen gesucht, um die PFC zu ersetzen.

PFOS-basierte Verbindungen wurden früher auch in Filmentwicklern verwendet. Dies wurde zwischenzeitlich weltweit eingestellt [65].

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Neben PFOS kamen nach [38] hauptsächlich 6 verschiedene Formulierungen zum Einsatz. Bei vier Produkten handelt es sich um PFC-Polymere, zu denen keine weiteren Informationen vorliegen, zwei weitere Produkte (Abbildung 3) sind:

- Perfluoralkylsulfonyl-quaternäre-Ammoniumiodide (CAS-Nr. 1652-63-7, Emulsion zusammen mit anderen PFC zur Herstellung photographische Filme, Papier und Druckformen) und
- Heptadecafluorooctansulfonsäure-tetraethylammoniumsalz (CAS-Nr. 56773-42-3, Emulsion zur Nutzung bei der Filmherstellung).

Unter guten Bedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) können die Produkte Jahre bis Jahrzehnte gelagert werden.

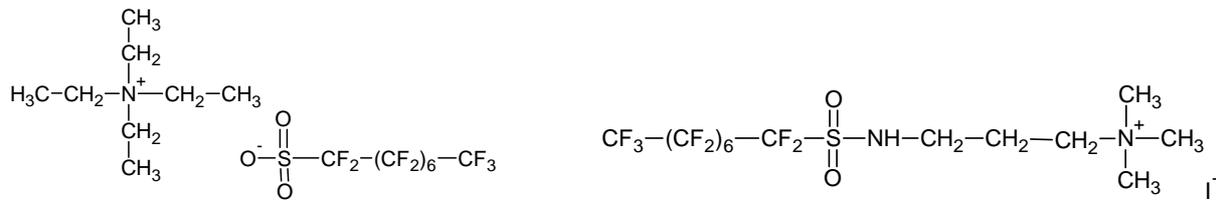


Abbildung 3 Chemische Struktur von in der Fotoindustrie verwendeten PFC

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Es ist davon auszugehen, dass PFC in der Fotoindustrie in Analogie zur Halbleiterindustrie spätestens ab Mitte der 1990er Jahre, vermutlich aber schon deutlich früher eingesetzt wurden. Daten hierzu sind nicht verfügbar. Ein deutlicher Anstieg der PFC-Verwendung als Bestandteil der Beschichtungen erfolgt Mitte der 1990er Jahre [20]. Für die Fotoindustrie besteht derzeit noch eine Ausnahmeregelung hinsichtlich der Weiternutzung von PFOS (vgl. Kapitel 3.1.1).

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Aufgrund des Produktionsprozesses (Reinraumtechnik) dürfte der ungewollte Eintrag in die Umwelt minimal sein. Prinzipiell kann es bei dem Ansetzen der verwendeten Lösungen zu Tropfverlusten kommen, sofern dies außerhalb des eigentlichen Produktionsprozesses geschieht. Abwässer aus der Produktion werden in Abwasserbehandlungsanlagen eingeleitet. Potenzielle Eintragsmöglichkeiten sind daher vor allem in Leckagen im Abwassersystem zu suchen.

Weitere Freisetzungen von PFC können prinzipiell im Bereich des Recyclings von Bild- und Filmmaterial sowie bei Entwicklungslaboren oder Betrieben zur Aufarbeitung von Entwicklerlösungen stattfinden.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Bei laufenden oder stillgelegten Betrieben spielt somit in erster Linie die Belastung des Bodens und im Bereich der Abwasserkanäle auch des Grundwassers eine Rolle. Weitere Wirkungspfade sind derzeit nicht erkennbar.

Altlastenrelevanz. Wegen der Handhabung der PFC in hochtechnisierten Produktionsprozessen (Reinräumen), der vergleichsweise geringen Einsatzmengen und der Tatsache, dass bislang keine Kontaminationen bekannt sind, weist das Fotogewerbe allein im Hinblick auf die PFC eine nur geringe Altlastenrelevanz auf.

Hinweise zur Analytik. Die neben PFOS eingesetzten Verbindungen sind nach derzeitigem Kenntnisstand Precursor (Vorläufersubstanzen) des PFOS und PFOA. Nach entsprechendem Precursor-Abbau wären die vorkommenden Verbindungen mit der verfügbaren Analytik nach DIN-Norm erfassbar. Orientierend könnte der AOF an Wasserproben gemessen werden.

5.2.2.5 Papierindustrie

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. An den Standorten der Papierindustrie (Herstellung) wurde zwar in relevantem Umfang mit wassergefährdenden Stoffen (beispielsweise Säuren, Laugen, früher auch chlorhaltige Bleichmittel) umgegangen. Es ist davon auszugehen, dass diese Standorte bereits als altlastverdächtige Flächen im Altlastenkataster erfasst wurden. Von den Standorten der Papierindustrie sind nur jene Standorte im Hinblick auf die PFC relevant, bei denen zur Erzielung fett-, schmutz- oder wasserabweisender Papiereigenschaften Oberflächen bei Lebensmittelverpackungen, Backpapieren, Einweggeschirr aber auch für weitere, industrielle Verpackungsmaterialien, Selbstdurchschreibepapiere, Abdeckpapiere u.a. [38] mit PFC-haltigen Zubereitungen imprägniert oder anderweitig oberflächenbehandelt wurden.

Die Papier- und Pappe-weiterverarbeitende Verpackungsindustrie weist hingegen kein relevantes Schadstoffpotenzial auf, da hier mechanische Formgebungen stattfinden, bei denen nur minimale Schadstoffmengen in Form von verarbeitungsbedingtem Abrieb oder Verpackungsabfällen anfallen, die in der Regel recyclefähig sind und in den Stoffkreislauf zurückgeführt werden. Zudem sind die meisten weiterverarbeiteten Papiere und Pappen nicht oberflächenbeschichtet und weisen somit keine PFC auf. Die Verpackungsindustrie wird in Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

Relevant dagegen ist die Papierindustrie, die ganz oder teilweise Recyclingpapiere zu neuen Produkten verarbeiten, da beschichtete Papiere bei der Papiersammlung nicht ausgeschlossen werden können.

Um die PFC-Relevanz bereits im Boden- und Altlastenkataster erfasster Standorte der Papierindustrie bewerten zu können, sollte in einer Detailrecherche für ersterfasste Flächen geklärt werden, ob in jenen Betrieben zu früherer Zeit oder aktuell auch ein Einsatz von PFC zur Oberflächenvergiftung möglich war. Alle Standorte, auf die im relevanten Einsatzzeitraum diese Kriterien zutreffen, sollten als Altlastverdachtsflächen mit PFC-Relevanz eingestuft werden.

Die zur Oberflächenbehandlung erforderlichen Fluorchemikalien werden der Nasspresse beigegeben, wo die Zellulosefasern mit den Zusatzstoffen vermischt werden. Eine alternative Methode besteht in der Imprägnierung der Papierbahnen [54]. Die PFC werden überwiegend bei den Papiererzeugern direkt eingesetzt und kaum in der weiterverarbeitenden Industrie [54].

Seit der Einstellung der PFOS-Produktion durch die Fa. 3M im Jahr 2002 bestehen intensive Bestrebungen, die PFC zur Oberflächenbehandlung durch PFC-freie Produkte zu ersetzen.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Im Wesentlichen wurden ab den 1960er Jahren Phosphatester (PAP einschl. N-EtFOSE) als Ausgangsstoffe eingesetzt, die später durch Fluortelomerthiol-basierte Phosphate ersetzt wurden [38] [54]. Die Endprodukte enthalten heute vor allem Polymere wie Fluorcarbonharze und Perfluorpolyethen [56]. PFOS und PFOA werden in der Papierindustrie nicht direkt eingesetzt, sondern treten zusammen mit FTOH als Verunreinigung oder als Umwandlungsprodukte in den Produkten auf. Innerhalb der EU kamen im Jahr 2000 ca. 160 Tonnen PFOS-verwandte Verbindungen in der Papierindustrie zum Einsatz [112].

Nach Auskunft des Verbandes Deutscher Papierfabriken (VDP) [55] werden PFC nur in Lebensmittelkontaktpapieren eingesetzt. Heute kommen nur Stoffe zur Anwendung, die in der Empfehlung des Bundesinstitutes für Risikobewertung (BfR) aufgeführt sind [75] [114]. Dabei handelt es sich um Stoffe der Gruppen:

- Phosphorsäureester von ethoxyliertem Perfluorpolyetherdiol,
- Modifizierte Polyethylenterephthalate,
- Hochkomplexe fluorierte Polymere²⁹,
- Perfluorpolyetherdicarbonsäure, Ammoniumsalz.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. In der Papierindustrie werden seit den frühen 1960er Jahren fluorierte Substanzen genutzt [54]. Entsprechend weisen Standorten der Papierindustrie mit nachfolgender Oberflächenvergütung, die ab den 1960er Jahren (ggf.) bis heute betrieben wurden bzw. werden, ein PFC-Kontaminationspotenzial auf.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Der Eintrag der PFC in Boden und Grundwasser ist durch undichte Becken (Nasspresse) bzw. durch Leckagen in Abwasserleitungen und Abwasserbehandlungsanlagen möglich. Viele Papierwerke besaßen früher eigene Abfalldeponien [20], die eine Quelle für Kontaminationen sein können. Darüber hinaus können Tropfverluste und Handhabungsverluste ursächlich für eine Kontamination sein.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Wegen des Einsatzes vor allem im industriellen Umfeld dürfte im Bereich des Schadensherdes nur der Wirkungspfad Boden → Grundwasser von Belang sein.

Entstehen ausgedehnte PFC-Fahnen im Grundwasser kann auch der Wirkungspfad Boden → Nutzpflanze von Belang sein, wenn das Grundwasser zu Bewässerungszwecken auf landwirtschaftlich genutzten Flächen verwendet wurde.

Altlastenrelevanz. Die Ausbringung von Kompost, der vermutlich mit PFC-haltigen Industrieschlammern mit Anteilen aus der Papierindustrie versetzt war, hat in NRW und Baden-Württemberg zu erheblichen PFC-Belastungen von Boden und Grundwasser geführt. Andererseits sind derzeit von Standorten der Papierindustrie ausgehende Belastungen von Boden und Grundwasser nicht bekannt. Es sind auch nur einzelne der über 190 deutschen Fabrikationsstandorte, die PFC verwenden. Bei Untersuchungen von Abwässern der Papierindustrie (2013) war PFOS in keiner der untersuchten Proben nachweisbar, PFOA und PFHxA wurden teilweise in geringen Konzentrationen vorgefunden [58].

Vor dem Hintergrund der verfügbaren Daten (einschließlich der PFC-Konzentrationen im Abwasser in früheren Jahren) muss von einer uneingeschränkten Altlastenrelevanz ausgegangen werden wenn der betreffende Standort im relevanten Einsatzzeitraum produziert und PFC zur Oberflächenvergütung eingesetzt hat. Betriebe, die die ganz oder teilweise Recyclingpapiere zu neuen Produkten verarbeitet haben, sind uneingeschränkt altlastenrelevant.

Hinweise zur Analytik. Nicht alle Verunreinigungs- und Umwandlungsprodukte können bei der Papierindustrie durch die verfügbare zur Analyse von Perfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren hinreichend erfasst werden (z. B. PAP's können nicht erfasst werden). Andererseits haben aber bisherige Untersuchungen gezeigt, dass an Standorten der Papierindustrie vor allem Perflurcarbonsäuren nachweisbar sind. Eine Analytik entsprechend der DIN-Norm verfügbaren DIN-Norm ist daher ausreichend.

²⁹ Beispielsweise Copolymer aus Acrylsäure-2-methyl-2-(dimethylamino)ethylester und γ,ω -perfluor-(C₈-C₁₄)alkyl-acrylat, N-oxid, Acetat oder Copolymer aus Acrylsäure-2-methyl-2-(dimethylamino)ethylester und γ,ω -perfluor-(C₈-C₁₄)-alkyl-acrylat, N-oxid.

5.2.2.6 Lack- und Farbenherstellung

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. An den Standorten der Lack- und Farbenindustrie wurde traditionell in relevantem Umfang mit wassergefährdenden Stoffen (beispielsweise BTEX-Aromaten und andere organische Lösungsmittel, schwermetallhaltige Farbpigmente) umgegangen. Daher sind diese Flächen im Regelfall im Boden- und Altlastenkataster bereits erfasst worden. Um die Relevanz der bereits im Boden- und Altlastenkataster erfassten Standorte hinsichtlich der Verwendung von PFC bewerten zu können, ist in einer Detailrecherche zu klären, in welchen Betrieben PFC als Zusätze verwendet wurden. Solche Standorte sind vorsorglich als Altlastverdachtsflächen mit PFC-Relevanz einzustufen.

Die Branche wird durch den Verband der deutschen Lack- und Druckfarbenindustrie (VdL) vertreten. In Deutschland gibt es etwa 250 Lack- und Druckfarbenfabriken (wenige große multinationale und eine Vielzahl mittelständischer Unternehmen) mit rund 25.000 Beschäftigten (darunter auch namhafte Hersteller fluorierter Substanzen) mit einem Produktionsvolumen von 2,7 Mio. t (2012). Davon werden 1,5 Mio. t in Deutschland verbraucht (2/3 im Bereich Bautenanstriche und 1/3 im Bereich Industrielacke) [76]. Die Mitgliedsfirmen sind auf der Homepage des VdL aufgelistet.

Nach Auskunft des VdL [86] werden in der Branche heute in der Regel keine PFC eingesetzt. PFC wurden vor allem als "Anti-Krater Additiv" und als Netzmittel verwendet. Dies steht jedoch im Widerspruch zu den recherchierten Literaturangaben (u.a. [111]).

Je nach Zusammensetzung der Produkte unterscheidet man zwischen Lacken (lösemittelhaltig), Wasserlacken, Pulverlacken, Farben, Ölfarben und Druckfarben. Die Lackherstellung umfasst die gleichmäßige Einbringung und Benetzung der Pigmente in das Bindemittelsystem (intensive Vermischung).

Die Vermischung und Vernetzung der Lackbestandteile ist ein komplexer Prozess. Die einzelnen Prozessstufen umfassen beispielsweise bei Flüssiglacken [78]:

- Wiegen
- Umfüllen, Fördern, Dosieren
- Rühren, Lösen, Mischen, Dispergieren
- Abtönen
- Sieben, Filtrieren
- Abfüllen

Große Lackfirmen stellen die Ausgangsstoffe häufig selbst her (vgl. Chemische Industrie; Kapitel 5.2.2.9). PFC wurden sowohl in wasser- als auch in lösemittelbasierenden Farben und Lacken zugesetzt [38][77],

- um die Benetzung von Oberflächen durch Farben und Lacke sowie ihre Ausbreitung durch das Herabsetzen der Oberflächenspannung zu verbessern,
 - um den Glanz und antistatische Eigenschaften zu erhalten,
 - als Hilfen für die Pigmentherstellung (Mahlhilfen),
 - als Hilfsmittel zur Vermeidung von Pigmentfleckenbildung,
 - als Zusatz in Tinte und Färbemitteln, um die Oberflächenspannung herabzusetzen (Verbesserung der Oberflächenbenetzung).
-

PFC wurden vor allem in speziellen Lacken und Farben, deren Oberflächenspannung sehr stark herabgesetzt werden soll, ferner für Tinten und Färbemittel, Tonern und Druckertinten sowie bei der Herstellung von Antigrafitti-Beschichtung verwendet [20]. Da die Verwendung von Fluortensiden verglichen mit nichtfluorierten Tensiden teurer ist, wurde die Anwendung auf solche Bereiche beschränkt, für die es keine günstigeren Alternativen gab [38]. Die Verwendung von PFC in Lacken für die Automobilindustrie hat sich anscheinend nicht durchgesetzt [20].

Zu den verwendeten PFC- Mengen in Deutschland liegen keine Daten vor. Die Konzentrationen fluoriierter Tenside in Farben und Lacken liegen bei bis zu 0,01 Gew.-% [65]. Es liegen aber keine Daten vor, wie viele der Farben und Lacke PFC enthalten, somit ist keine Schätzung der verwendeten PFC-Mengen möglich. Für die Verbindung N-Ethyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]perfluorooctan-sulfonamid gibt es Daten; sie wurde global in einer Menge von 1 t/a in Tonern und Druckertinten verwendet, heute vermutlich in geringerer Menge [65].

Wie in allen Branchen, wird auch im Bereich der Lack- und Farbenherstellung PFOS weitgehend durch andere Verbindungen wie PFBS, fluorierte Polyether, auch nichtfluorierten Verbindungen ersetzt.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Im Bereich der Farben- und Lackindustrie wurden PFOS und dessen Derivate eingesetzt [77][38]. Der PFOS-Precursor N-Ethyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]perfluorooctan-sulfonamid (CAS-Nr. 61660-12-6; Abbildung 4) kommt in Tonern und Druckertinten und das Polymer Polyvinylidenfluorid (PVDF) beispielsweise bei Antigrafitti-Beschichtungen und zur Herstellung von sogenannten Coil-Coating-Blechen (aufgerollte beschichtete Bleche) zur Anwendung.

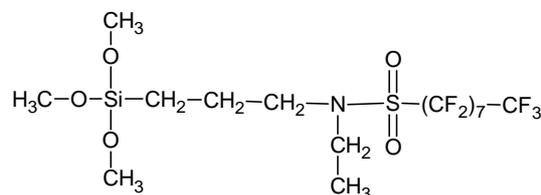


Abbildung 4 Chemische Struktur von N-Ethyl-N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]perfluorooctan-sulfonamid

Die einzelnen Herstellerfirmen listen eine Reihe von PFC-haltigen Produkten auf, die im Bereich Coatings (Farben) oder Tinten eingesetzt werden können, dazu zählen u.a.:

- Novec™ (Fa. 3M, enthält PFBS),
- Capstone® FS-30 und FS-31 (Fa. DuPont™; fluorierte Ethoxylate),
- Capstone® FS-61, FS-63 und FS-91 (Fa. DuPont™; fluorierte Phosphate),
- Capstone® FS-22, FS-34, FS, 35, FS-65 und FS-83 (Fa. DuPont™, Fluorpolymere) [80].

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Es liegen Indizien vor, dass PFC schon früh für Farben und Lacke eingesetzt wurden [79]. Da PFC in Deutschland erst in der 1970er Jahren vermehrt eingesetzt wurden, kann der Zeitpunkt als Untergrenze der Anwendung genommen werden. Auch wenn PFOS und dessen Derivate heute nicht mehr verwendet werden, sind noch immer PFC im Einsatz, so dass eine obere zeitliche Beschränkung entfällt.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Mögliche Eintragsstellen können im Bereich der Bevorratung und Zudosierung der PFC sowie im Bereich sämtlicher Misch tanks liegen. Durch Leckagen oder Handhabungsverluste können PFC-haltige Flüssigkeiten austreten und über Undichtigkeiten im Boden der Industrieanlage oder über undichte Abwasserkanäle in den Untergrund gelangen.

Der Einsatz PFC-haltiger Lacke im Rahmen der Oberflächenbeschichtung (Streichen, Rollen, Spritzen, Tauchen) kann ebenfalls zu einer PFC-Freisetzung führen.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Wegen des Einsatzes vor allem im industriellen Umfeld dürfte im Bereich des Schadensherdes der Wirkungspfad Boden → Grundwasser von Belang sein. Zur Relevanz weiterer Wirkungspfade liegen derzeit keine Hinweise vor.

Altlastenrelevanz. PFC-Belastungen von Boden und Grundwasser sind im Bereich der Lack- und Farbenherstellung bisher nicht bekannt. Die geringe Datenbasis erschwert allerdings die Einstufung der Branche hinsichtlich der PFC-Altlastenrelevanz. Industrielle Lack- und Farbenhersteller, die PFC eingesetzt haben, sind als altlastenrelevant einzustufen. Inwieweit dies auch auf Lackierereien und Lackieranlagen zutrifft, die PFC-haltige Produkte eingesetzt haben, ließ sich nicht abschließend klären und muss im Einzelfall geklärt werden.

Hinweise zur Analytik. Die meisten Verunreinigungs- und Umwandlungsprodukte bei der Lack- und Farbenherstellung können durch die verfügbare DIN-Norm zur Analyse von perfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren hinreichend erfasst werden.

5.2.2.7 Herstellung und Lagerung von luftfahrtspezifischen Hydraulikflüssigkeiten

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Die Herstellung von luftfahrtspezifischen Hydraulikflüssigkeiten ist der Branche der chemischen Industrie zuzuordnen und in deren Sparte Petrochemie angesiedelt (Kapitel 5.2.2.9). Produktionsstandorte in Deutschland für Hydraulikflüssigkeiten konnten nicht recherchiert werden.

Eine Verwendung von luftfahrtspezifischen Hydraulikflüssigkeiten erfolgt in zwei Bereichen: (i) als Erstbefüllung in den Endfertigungsbetrieben der Luftfahrtindustrie (Fabrikationsstandorte für Flugzeuge, Drohnen und Hubschrauber) sowie (ii) als Nachbefüllungen im Rahmen des Servicebetriebes (Wartungs- und Reparaturstandorte für Flugtechnik, in der Regel auf den zivilen und militärischen Flugplätzen) (Kapitel 5.2.3.2). Im weiteren Sinne sind in umweltbezogener Hinsicht auch Flächen hinzuzurechnen, auf denen leakage- bzw. störfallbedingt Austritte von Hydraulikflüssigkeiten erfolgten. Derartige Leckagen bzw. Störfälle beschränken sich angesichts der besonderen technischen Sensibilität der Hydrauliksysteme in der Luftfahrt in den meisten Fällen auf Flugplatz- und Notlandeplatzareale. In Deutschland umfasst die Luftfahrtindustrie vornehmlich folgende Unternehmen [59]:

- Airbus (Hersteller großer ziviler Flugzeuge),
- EADS³⁰ Deutschland GmbH (Hersteller militärischer Flugzeuge),
- Airbus Helicopters (bis 2013 Eurocopter) (Hersteller von Hubschraubern),
- Lufthansa-Technik (Dienstleister im Bereich der Wartung von Flugzeugen).

³⁰ EADS ist mittlerweile in der Airbus Group aufgegangen.

An den Fabrikationsstandorten für Flugzeuge, Drohnen und Hubschrauber wird schon bisher mit wassergefährdenden Stoffen (beispielsweise Schmierstoffe, Kerosin, Lösemitteln, schwermetallhaltige Farbpigmente etc.) in relevantem Umfang umgegangen. Sie sollten, sofern es sich nicht um noch aktive Flächen handelt, bereits im Altlastenkataster erfasst sein.

Für das Jahr 2004 wurde für die EU ein Einsatz von 730 kg PFC in Hydraulikflüssigkeiten (global 2,2 t) geschätzt. Da PFOS-Konzentrationen < 0,1 % in den Produkt-Sicherheitsdatenblättern nicht angegeben werden müssen, besteht die Möglichkeit, dass die tatsächliche PFOS-Menge größer ist. ExxonMobil und die Fa. Solutia erklärten 2011, PFOS aktuell in keiner ihrer Hydraulikflüssigkeiten einzusetzen [59].

Es wird geschätzt, dass 2 % der Hydraulikflüssigkeiten während ihrer Nutzungsdauer in die Umwelt gelangen (ca. 10 kg/a PFC in den Boden und 4,3 kg/a PFC in das Wasser), der Rest wird in Sondermüllverbrennungsanlagen entsorgt [60]. Für Deutschland (Jahr 2010) wird geschätzt, dass die PFOS-Menge in aktuell eingesetzten Hydraulikflüssigkeiten im Bereich 33 bis 67 kg liegt. Davon gelangen ca. 22 bis 34 kg PFOS in die Entsorgung [59].

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Hydraulikflüssigkeiten werden in Flugzeugen zur Kraftübertragung eingesetzt [59]. Dies führt zu einer erheblichen Belastung der Flüssigkeit, die daher besondere Eigenschaften (z.B. wegen der Hitzeentwicklung) aufweisen muss. Da ein Verlust der Flüssigkeit zu einem Verlust an Wirkung führen würde, sind diese Systeme auf eine maximale Dichtigkeit ausgelegt. Wegen hoher Sicherheitsbestimmungen der Luftfahrtindustrie sind Ausfälle in Hydrauliksystemen besonders selten.

Wegen der besonderen Eigenschaften der PFC-enhaltenden Hydrauliköle werden sie in Bereichen eingesetzt, in denen vor allem die thermische Stabilität und die chemische Inertheit von Vorteil sind, wie beispielsweise als:

- Steuerflüssigkeiten für Flugzeugtriebwerke
- Steuerung der Fahrwerke, Bugradlenkung, Schubumkehrung der Triebwerke etc.
- Vakuumpumpen,
- Druckerhöhungspumpen und Zentrifugen für Uranhexafluorid
- Sauerstoff-Kompressoren (Schmieröl)

Der Zusatz von PFOS zur Hydraulikflüssigkeit führt zu hoher Temperaturbeständigkeit, vermindert die Erosion und Korrosion mechanischer Teile und macht die Hydrauliköle schwer entflammbar und druckstabil. Hydrauliköle auf PFC-Basis sind zudem chemisch inert und weisen eine gute Wärmeübertragung auf.

Anstatt PFOS wurde teilweise auch Perfluorethylcyclohexylsulfonat (CAS 67584-42-3) (Abbildung 5) eingesetzt. Die Einsatzmengen an PFOS sind als gering zu bezeichnen. 3M hat die Produktion mangels Nachfrage eingestellt [61].

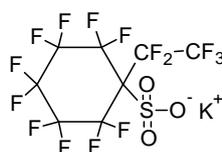


Abbildung 5 Chemische Struktur von Perfluorethylcyclohexylsulfonat

Im Jahr 1986 wurde bei der NASA an dem Einsatz verschiedener Perfluorpolyether (PFPE) in Hydraulikölen geforscht. Da die Produkteigenschaften im Wesentlichen von der Molekülarchitektur abhängen, kamen verschiedene Perfluorpolyether zum Einsatz (s.u.) [63].

Für den zivilen Bereich werden zu über 95% die folgenden Produkte eingesetzt [59]. Für beide gibt es keine Hinweise darauf, dass sie PFC enthalten:

- HYJET IV-A Plus (Fa. ExxonMobil) (Phosphatester),
- SKYDROL® 500B-4 des Herstellers Solutia Europe SA.

Weitere eingesetzte Produkte mit fluorierten Inhaltsstoffen sind:

- Demnum™ (Fa. Daikin) (Perfluorpolyether, $(F-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_3)$),
- Krytox® (Fa. DuPont™) (Perfluorpolyether, $(F-(CF(CF_3)CF_2O)_n-CF_2CF_3)$, $n = 10 - 60$) [62],
- Fomblin®, (FA. Solvay Solexis) (Perfluorpolyether) $(CF_3-(OCF(CF_3)CF_2)_n-(OCF_2)_mF)$, $n, m = 20 - 40$).

Derzeit gibt es Unsicherheiten hinsichtlich der Anwendbarkeit von Alternativstoffen in diesem Bereich. Auch wenn derzeit auf PFOS in Hochleistungs-Hydraulikölen nicht verzichtet werden kann, bieten schon einige Firmen PFC-freie Hydrauliköle (Phosphatester) für den Einsatz im Bereich der Luftfahrt an [60][64].

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Zum Beginn des Einsatzes der PFC in Hydraulikflüssigkeiten der Luftfahrtindustrie liegen keine Daten vor. Patente zum Einsatz von PFC datieren mindestens auf die frühen 1970er Jahre (Kapitel A. 8.2.2). Daher kann dies als untere Zeitgrenze angenommen werden [64]. Die Verwendung von PFOS in Hydraulikflüssigkeiten der Luftfahrt ist heute noch zulässig (Kapitel 3.1.1).

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Potenzielle Eintragsstellen sind Werkshallen oder Notlandeplätze. An solchen Notlandeplätzen kommen im Notfall auch Löschschäume zum Einsatz (Kapitel 5.2.1.2).

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Wegen der allenfalls geringen Mengen an pro Ereignis freisetzbaren PFC-Mengen ist davon auszugehen, dass allenfalls die oberen Bodenschichten kontaminiert sein könnten (Eluate für den Wirkungspfad Boden → Grundwasser). Eine Beschränkung auf die Untersuchung des Oberbodens ist ausreichend.

Altlastenrelevanz. Da der Neubau sowie die Wartung von Flugzeugen in speziellen Werkshallen erfolgt, die gegen einen Eintrag von austretenden Flüssigkeiten in den Boden gesichert sein sollten, ist in diesen Fällen keine Verunreinigung des Schutzguts Boden durch PFC in Hydraulikflüssigkeiten zu erwarten [59]. Der Eintrag von Hydraulikflüssigkeiten bei älteren Anlagen ist davon abzugrenzen. PFC-Belastungen von Boden und Grundwasser, die aus der unbeabsichtigten Freisetzung von Hydraulikölen stammen sind derzeit nicht bekannt. In allen Bereichen findet der Einsatz der Hydrauliköle in der Regel auf versiegelten und überdachten Flächen statt, so dass bei möglichen Handhabungsverlusten kaum eine Untergrundbelastung wahrscheinlich ist [59]. Ferner sind die eingesetzten Mengen gering. In Summe ist der Einsatz von Hydraulikölen gering altlastenrelevant.

Hinweise zur Analytik. Da PFOS die hauptsächlich eingesetzte PFC-Verbindung ist und die Perfluoropolyether in der Umwelt vermutlich zu Perfluorcarbonsäuren abgebaut werden, ist die chemische Analytik nach DIN ausreichend.

5.2.2.8 Reinigungsmittel und Kosmetikartikel

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Die Branche Reinigungsmittel- und Kosmetikindustrie wird durch den Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e. V. (IKW), Frankfurt vertreten. Der IKW hat rund 400 Mitglieder (Stand: 04/15), davon 320 Hersteller von Schönheitspflegeprodukten und 126 Hersteller von Haushaltspflegemitteln, rund 45 Firmen stellen Produkte beider Bereiche her. Mehr als 95 Prozent der IKW-Mitgliedsfirmen sind kleine und mittelständische Unternehmen. Die vom IKW vertretenen Firmen beschäftigen insgesamt mehr als 40.000 Arbeitnehmer und decken mit ihren Produkten mehr als 90 Prozent des deutschen Marktes ab. Die Mitgliederliste findet sich auf der Website, unter <http://www.ikw.org/ikw/wer-wir-sind/unsere-mitglieder/>. Als Wirtschaftszweig wird die Kosmetikindustrie zur Chemischen Industrie (Kapitel 5.2.2.9) gezählt, aber an dieser Stelle separat betrachtet.

Da die Reinigungsmittel- und Kosmetikindustrie teilweise in relevantem Umfang mit wassergefährdenden Stoffen (beispielsweise Lösungsmittel und andere wasserlösliche Organika, für Reinigungsmittel teilweise auch mit Säuren und Laugen) umgegangen ist, sind diese Standorte teilweise in den Bodenschutz- und Altlastenkatastern erfasst.

Wegen der Produktbreite und der unterschiedlichen Anforderungen an die Produkte wurden die Kompetenzbereiche Schönheitspflege und Haushaltspflege definiert. Zu den *Schönheitspflegeprodukten* (Körperpflegeprodukten) zählen Haarpflegemittel, Haut- und Gesichtspflegemittel, Mund- und Zahnpflegemittel, dekorative Kosmetik, Düfte, Bade- und Duschzusätze, Deodorantien, Seifen, Aftershave, Rasierpflegemittel, Fußpflegemittel, Enthaarungsmittel und Babypflegemittel. Der Umsatz in Deutschland im Bereich Körperpflegeproduktemarkt im Jahr 2012 beträgt > 8,6 Mrd. Euro [69]. Die Haushaltspflege steht für Tätigkeiten wie Waschen, Spülen und Reinigen. Zu den *Haushaltspflegemitteln* zählen: Waschmittel (einschl. Hilfsmittel wie Fleckenmittel, Imprägniermittel usw.), Weichspüler, Geschirrspülmittel, Reinigungsmittel (Bad, Sanitär, Fenster, Haushalt, Abfluss, WC), Wohnraumpflegemittel (Reinigungs- und Pflegemittel für Fußböden, Steine, Möbel und Polituren), Lederpflegemittel, Raumdüfte und Autopflegemittel. Der Einsatz der PFC erfolgt im Rahmen der Herstellung von Formulierungen.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Aufgrund der lipophoben und hydrophoben Eigenschaften der PFC eignen sich die Produkte gut, um emulgierte Formulierungen, zum Teil auch um Puder herzustellen. Sie führen u.a. auch dazu, dass die Anwendung auf der Haut als angenehm empfunden wird. Einige der in der Branche verwendeten Produkte sind (Abbildung 6):

- DEA-C8-18 (Perfluoralkylethylphosphat, Diethanolaminsalz, C₁₀₋₂₀, CAS-Nr. 223239-91-6),
- Fomblin[®] HC Classic (Fa. Solvay Solexis) (Perfluoropolyether³¹ (PFPE), CAS-Nr. 69991-61-3) (vgl. Kapitel 0) [72],
- FC-128 (N-ethyl-N-[(heptadecafluorooctyl)sulfonyl]glycinat, CAS-Nr. 2991-51-7) [65]

³¹

Auch als Polyperfluormethylisopropylether bzw. Poly(perfluorpropylenoxid-co-perfluorformaldehyd) bezeichnet.

- Flutec PC 6 (Perfluorodecalin) (Fa. F2 Chemicals Ltd, CAS-Nr.306-94-5),
- Flutec PC11 (Perfluoroperhydrophenanthren) (Fa. F2 Chemicals Ltd, CAS-Nr.306-91-2)

Fomblin wird in drei verschiedenen Kettenlängen angeboten. Mit zunehmender Kettenlänge wird das Produkt auch zunehmend viskoser.

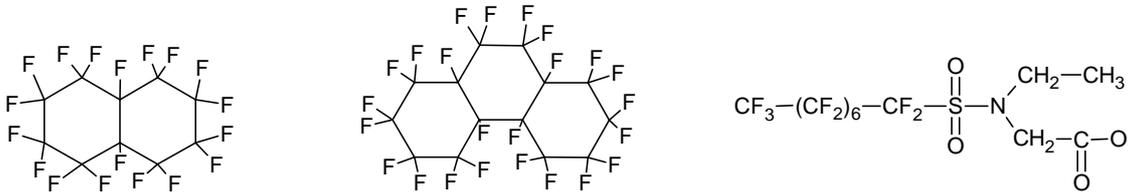


Abbildung 6 Chemische Struktur von Flutec PC 6 (links) und PC 11 (Mitte) und FC-128 (rechts)

Perfluorodecalin hat die Eigenschaft, Gase (hier vor allem Sauerstoff) in hohen Konzentrationen zu lösen. Deshalb wird es in vielen kosmetischen Produkten und Hautpflegeprodukten in Konzentrationen von 5 – 20 %, aber auch in synthetischem Blut (Produktname Fluosol) verwendet. Andere in der Branche verwendete fluorierte Verbindungen (keine PFC im engeren Sinne) sind [70]:

- Perfluormethylcyclopentan,
- Perfluor-1,3-dimethylcyclohexan,
- Perfluoroperhydrobenzyltetralin
- Perfluorperhydrophenanthren,
- Perfluoromethyldecalin und

Nach [71] wurden auch PFOS-basierte Verbindungen (u.a. verschiedene PFOS-Salze) in Reinigern, Polituren, Autowachs, Zahnreinigern, Kosmetik und Shampoos verwendet [65] [38]. FC-128 wurde oft in Reinigungsmitteln, Boden- und Auto-Polituren verwendet. Die Konzentration dieser PFOS-Vorläufersubstanzen im Endprodukt wird mit 0,005 - 0,01 % angegeben, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass es 10-fach höher konzentriert eingesetzt wurde [73].

Im Handbuch zur *Chemie der Wasch- und Reinigungsmittel* (2006) [92] wird der Einsatz von Perfluoralkanen zur Erzeugung von Oberflächen mit Lotus-Effekt (wasser- und schmutzabweisende superhydrophobe Oberflächen) genannt. Bodenpflegemittel können bis zu 0,01 % nicht näher bezeichnete Fluorortenside als Netzmittel zur Verminderung der Oberflächenspannung enthalten. Das Handbuch der *Reinigungs- und Pflegemittel* (2007) [93] weist vor allem die Verwendung von Fluorcarbonharzen (in Imprägnierungsspray, z.T. auch in flüssiger oder pastöser Form) zur Grundimprägnierung von Schuhen und Leder bzw. Teppichen, Textilien aus. Die Konzentrationen der Fluorcarbonharze liegen in Imprägniersprays bei 0 - 1 % bzw. bei 1 - 2 % in Rauledersprays, da hier Öle und Fette nicht angewendet werden können. Bei synthetischen Teppichen wird mitunter die Faser im Herstellungsprozess mit Fluorverbindungen behandelt (Herstellung sogenannter Sauberfaser). Neben der Imprägnierung von Stoffen werden Fluorcarbonharze auch in Polituren verwendet. Universelle Bodenpflegemittel und Polymerdispersionen für Linoleum weisen keine Fluorverbindungen auf. Dagegen enthalten auspolierbare Selbstglanzemulsionen rund 1 % Fluorcarbonharze. Die Fluorcarbonharze bestehen aus C_4 - C_8 -perfluorierten Seitenketten mit folgendem Rückgrat: $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COO-PFC})_x-\text{R}$. Nach Auskunft des IKW werden derzeit nur Fluorcarbonharze mit Seitenketten der Länge C_4 - C_6 eingesetzt.

Die Liste der Bestandteile kosmetischer Mittel aus 2006 [74] (wie auch aus dem Jahr 1996) enthält eine große Anzahl von organischen fluorierten Verbindungen (Tabelle 4).

Tabelle 4 Liste der Bestandteile kosmetischer Mittel

INCI-Bezeichnung*	CAS-Nr.	PFC-Gruppe / IUPAC-Bezeichnung	Funktion	PFC ?
5-Amino-4-fluor-2-methylphenolsulfate	163183-01-5		Haarfärbend	ja
PFNS, Ammoniumsalz			Tensid	ja
PFDS, Ammoniumsalz			Tensid	ja
Fluoralkoholphosphate (C9 - C15)	223239-92-7	Phosphorsäureester	Hautpflegend	ja
Cetylamin-hydrofluoride	3151-59-5	Hexadecylaminhydrofluorid	Mundpflege/zahnbelagshemmend	nein
Cloflucarban Halocarban	369-77-7	1-(4-Chlorphenyl)-3-(4-chlor- <i>o</i> , <i>o</i> , <i>o</i> -trifluor-m-tolyl)harnstoff	Antimikrobiell/desodorierend	nein
Fluoralkyldimethicon (C2-C8)			Emulgierend	nein
Flusalan	4776-06-1	3,5-Dibrom-2-hydroxy-N-(3-(trifluormethyl)phenyl)benzamid	Antimikrobiell	nein
HC Yellow NO. 6	104333-00-8	4-(2,3'-Dihydroxypropyl)amino-3-nitro-trifluormethylbenzol	Haarfärbend	nein
HC Yellow NO. 13	10442-83- 8	4-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3-nitro-trifluoromethyl-benzol	Haarfärbend	nein
Nicomethanol Hydrofluorid	62756-44-9	Hydroxymethylpyridiniumfluorid	Mundpflege/zahnbelagshemmend	nein
Octadecenyl-Ammoniumfluorid	2782-81-2		Mundpflege/zahnbelagshemmend	nein
Olafur	6818-37-7	N-(N,N-Bis-(hydroxyethyl)-aminopropyl)- N-hydroxyethyl-octadecylamin-dihydrofluorid	Haarfixierend	nein
Palmityl-Trihydroxyethyl-PpropylendiaminDihydrofluorid			Mundpflege/zahnbelagshemmend	nein
Perfluordimethylcyclohexan	335-27-3		Lösemittel	nein
Perfluordimethylcyclopentan	1805-22-7		Hautpflegend/Lösemittel	nein
Perfluorperhydrobenzyltetralin	116265-66-8		Hautpflegend/Lösemittel	nein
Perfluorperhydrophenanthren	306-91-2		Hautpflegend/Lösemittel	nein
Polyperfluoroethoxymethoxy-PRG-2-phosphat	162567-74-0		Stabilisierend	nein
Perfluortetralin	2342-07-6		Kämmberkeitsverbessemd	nein
Polyperfluoroisopropylether		Trifluoro(trifluoromethyl)-, Homopolymer	Hautpflegend	nein
Polyperfluorperhydrophenanthren			Filmbildend/haarfixierend/hautpflegend	nein
Polytetrafluorethylen-acetoxypropyl-betain	123171-68-6		Haarkonditionierend	ja
Trifluormethyl-C1-4-Alkyl-Dimeticon			Feuchthaltend/haarkonditionierend	nein

Sie beinhaltet neben den klassischen PFC-Verbindungen auch solche, die nicht dazu zählen. Basierend auf dem Verbot von PFOS dürfte dies heute in Reinigungsmittel und Kosmetikartikel nicht mehr angewendet werden. Daten über die jährlich verwendeten PFC-Mengen sind außer für Schweden nicht bekannt. Dort wurden in 2002 rund 66 kg PFOS (einschl. Derivate) für Reinigungsmittel verwendet [65].

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Daten zum Einsatz von PFC bei der Herstellung von Reinigungsmittel und Kosmetikartikel liegen nicht vor. Sicherheitshalber sollte daher der Zeitraum des Haupteinsatzes der PFC (1970 bis dato) zugrunde gelegt werden.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Das Herstellungsverfahren beruht im Wesentlichen auf der Mischung von als Rohstoffen bezogenen Lösungen oder Emulsionen. Mögliche Eintragsstellen könnten im Bereich der Bevorratung, der Zudosierung der PFC sowie im Bereich sämtlicher Misch tanks liegen. Durch Leckagen oder Handhabungsverluste können PFC-haltige Flüssigkeiten austreten und über Undichtigkeiten im Boden der Industrieanlage oder über undichte Abwasserkanäle in den Untergrund gelangen.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Wegen des Einsatzes vor allem im industriellen Umfeld dürfte im Bereich des Schadensherdes nur der Wirkungspfad Boden → Grundwasser von Belang sein. Zur Relevanz weiterer Wirkungspfade liegen derzeit keine Hinweise vor.

Altlastenrelevanz. PFC-Belastungen von Boden und Grundwasser sind im Bereich der Branche Reinigungsmittel und Kosmetikartikel bisher nicht bekannt. Aus den vorliegenden Daten lässt sich nur schwer ableiten, wie verbreitet die PFC in den einzelnen Produkten der Branche sind.

Ebenso liegen keine hinreichenden Daten zur Menge der verwendeten PFC vor, vor allem vor dem Hintergrund, dass ein großer Teil der verwendeten fluorierten Verbindungen nicht zu den klassischen PFC zählen und hinsichtlich der Mengen vermutlich am häufigsten Polymere verwendet wurden. Insofern werden Flächen, auf denen im beschriebenen Einsatzzeitraum Kosmetika oder Reinigungsmittel in industriellem Maßstab hergestellt wurden, wegen der geringen Datenlage als potenziell altlastenrelevant eingestuft.

Hinweise zur Analytik. Nur ein kleiner Anteil der in der Branche der Reinigungsmittel und Kosmetikartikel verwendeten PFC lässt sich durch die verfügbare DIN-Norm zur Analyse von Perfluorierten Alkylcarbon- und -sulfonsäuren hinreichend erfassen.

5.2.2.9 Chemische Industrie

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Die chemische Industrie ist in zahlreichen Branchen und damit auch Produktketten verbreitet. Die Bereiche, in denen PFC in größeren Mengen eingesetzt wurden, wurden bereits in den vorangegangenen Kapiteln betrachtet.

Für die verbliebenen Einsatzbereiche, die im Folgenden beschrieben werden, liegen nur sehr spärliche Daten vor. Es gibt keinerlei Informationen zu Einsatzmengen und Einsatzzeiträumen, in der Regel nicht einmal dazu, ob der jeweilige Einsatzbereich für Deutschland überhaupt relevant ist. Aufgrund der geringen Informationsdichte ist zu vermuten, dass die verwendeten PFC-Mengen eher gering waren. Dennoch sollen auch diese möglichen Quellen für PFC-Belastungen nicht unerwähnt bleiben.

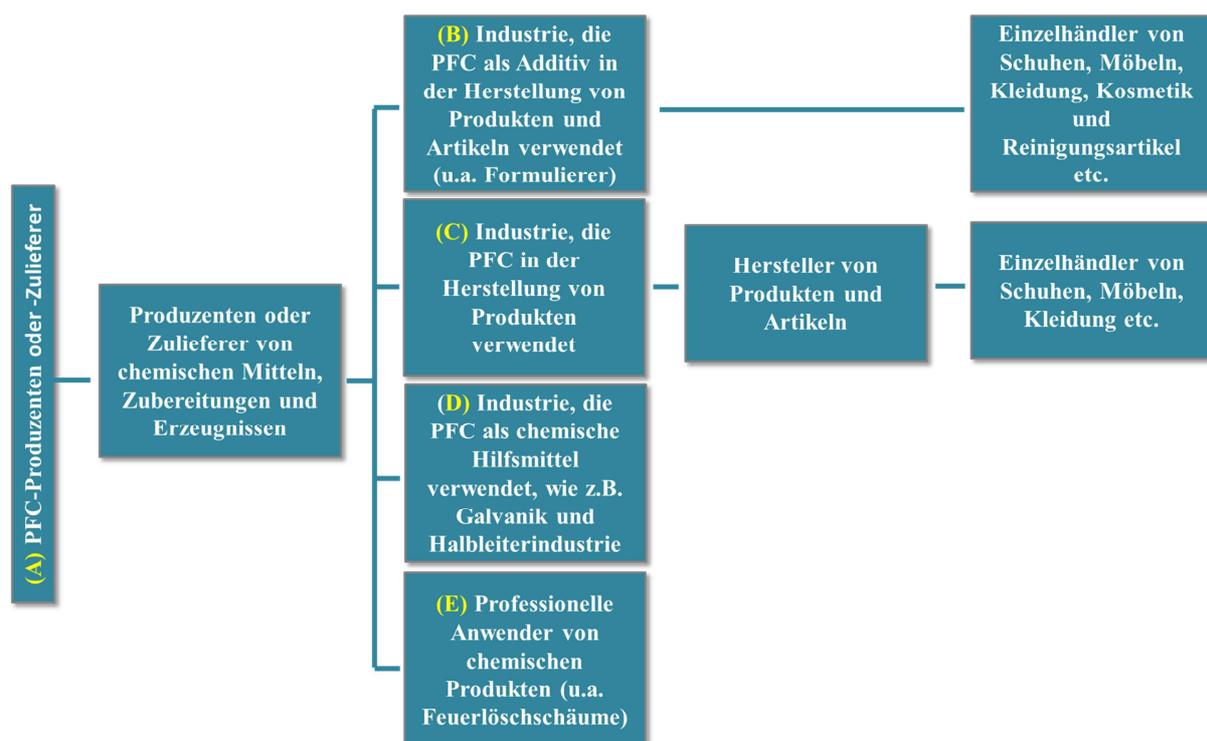


Abbildung 7 PFC-Lieferkette

Generell kann beim PFC-Einsatz in der chemischen Industrie in folgende Produktionen und Verwendungen unterschieden werden (Abbildung 7):

- Produktion der PFC und der Polymere bzw. Herstellung von Formulierungen,
- Verwendung von PFC (als Prozesschemikalie bzw. als Hilfsmittel bei Synthesen) in der Herstellung von Produkten, die letztlich keine PFC mehr enthalten,
- Verwendung von PFC zur Herstellung PFC-haltiger Produkte.

Im Verband der Chemischen Industrie (VCI) existiert ein für die Untergruppe der Fluorchemie geschaffener Arbeitskreis „Fluor“, der sich allerdings nur mit der besonderen Thematik der sicheren Handhabung von Fluorwasserstoffsäure (HF) auseinandersetzt.

(A) Hersteller. Wahrscheinlich wurden PFOS und verwandte Substanzen auch in Deutschland hergestellt. Nach [38] gab es zum Untersuchungszeitpunkt (2004) mindestens zwei (kleinere) Firmen, die PFOS-verwandte Verbindungen für die Galvanik herstellten und auslieferten. Darüber hinaus ist bekannt, dass im Industriepark Werk Gendorf Fluorpolymere hergestellt wurden. PFOA wurde bis 2008 (später lediglich ADONA) als Produktionshilfsstoff (Emulgator) verwendet.

Der Großteil der globalen Produktion von PFC und Fluorpolymeren erfolgt durch 8 größere Unternehmen. Diese repräsentieren mehr als 90 % der Weltjahresproduktion. Sechs dieser Unternehmen Arkema (Frankreich), Asahi Glass Co. Ltd., Clariant International Ltd. (Schweiz), Daikin Industries Ltd., DuPont Company und Solvay Specialty Polymers (USA) sind in dem Verband FluoroCouncil (<http://fluorocouncil.com>) organisiert. Zwei weitere Unternehmen, 3M/Dyneon und BASF Corporation (Deutschland), sind kein Mitglied [67]. Nach [95] lag in Deutschland die Gesamtproduktionsmenge für PFOS und verwandte Verbindungen im Zeitraum 2003 - 2008 noch bei ca. 25 Tonnen.

Zur gezielten Suche nach Herstellern von Chemikalien und chemischen Rohstoffen sind im Internet Datenbanken verfügbar (teilweise anmeldepflichtig): Die Suche kann über den chemischen Namen oder sehr komfortabel über die CAS-Nummer der Chemikalie erfolgen. Die Suche kann u. a. auf ein Land eingeschränkt werden, was die gezielte Recherche nach nationalen Herstellern ermöglicht. Beispielhaft seien genannt:

- Anmeldepflichtig: Directory of World Chemical Producers (DWCP), <http://chemicalinfo.com/services/dwcp>,
- Anmeldepflichtig: Chemical Catalogs Online (CHEMCATS), <http://www.cas.org/content/chemical-suppliers>,
- WWW Chemicals, <http://chem.com>,
- Chemical Register, <http://www.chemicalregister.com>,
- BuyersGuideChem, <http://www.buyersguidechem.com>,
- ChemBuyersGuide, <http://www.chembuyersguide.com>.

Darüber hinaus müssen alle Hersteller und Importeure chemischer Stoffe mit einem Volumen von > 1 t/Jahr je Stoff und je Unternehmen ihre Chemikalien bei der Europäischen Chemikalienagentur

(ECHA) registrieren. Am 01.12.2008 lief die Frist für die Vorregistrierung von produzierten oder in der angegebenen Menge in die EU eingeführten Stoffen ab. Für vorregistrierte Chemikalien gelten folgende gestaffelte Fristen für die Hauptregistrierung:

- 30.11.2010 Registrierung von Stoffen (produziert oder importiert) von > 1000 t/a, von krebserzeugenden, erbgutverändernden oder fortpflanzungsgefährdenden Stoffen > 1 t/a und von für Wasserorganismen und die Umwelt schädlichen Stoffe von > 100 t/a,
- 31.05.2013: Registrierung von Stoffen (produziert oder importiert) von 100 - 1000 t/a,
- 31.05.2018: Registrierung von Stoffen (produziert oder importiert) von 1 - 100 t/a.

PFOS und verwandte Stoffe gelten nach ECHA als krebserregend³² und fortpflanzungsgefährdend und sollten nach der REACH-Verordnung [13] registriert werden, wenn die produzierten oder importierten Mengen 1 t/a überschreiten. Die restlichen PFC müssen nur bei Mengen (produziert oder importiert) von > 1.000 t/a vor dem 30.11.2010, bei Mengen von 100 – 1.000 Tonnen pro Jahr vor dem 31.05.2013 registriert werden. In Anbetracht der verwendeten PFC-Mengen dürfte dies nur für die wenigsten Stoffe der Fall sein. Zudem sind Polymere von der Registrierung ausgenommen. Die Ausnahme gilt jedoch nicht für die zur Herstellung der Polymere benötigten Monomere. Da PFC eher in kleinen Mengen zum Einsatz kommen, bedeutet für die Erfassung, dass erst ab Mitte 2018 die bei der ECHA geführten Listen ausreichend Informationen über die (auch schon in der Vergangenheit) produzierten und importierten PFC erhalten werden. Für die Recherche nach Herstellern oder Verwendern von fluorenthaltenden Polymeren gibt diese Registrierung keine Auskunft.

In der Liste „*REACH Registered Substances & Published Dossiers*“ (disseminated_substances_en.xls, Stand: 25.04.2015)³³ sind 14.796 Stoffe, davon wenige PFC registriert (Tabelle 5). Die entsprechenden Dossiers enthalten teilweise auch Angaben zur anmeldenden Firma.

Tabelle 5 Auswahl der vorregistrierten PFC [67]

³² Dementgegen liegen Erkenntnisse vor, dass ein Zusammenhang der Exposition gegenüber PFOA und PFOS mit einer krebserregenden Wirkung nicht herzustellen sei (s. Kapitel A 7.5).

³³ <https://echa.europa.eu>.

CAS-Nr.	Substanz	Verwendung	Registrierte Tonnage [t/a]	Registrant
56773-42-3	Tetraethylammonium-heptadecafluorooctansulfonat	Vollchemikalie	0 - 10	Vertraulich
307-35-7	Heptadecafluor-octansulphonylfluorid	Intermediat	Intermediat	Miteni S.p.A. , Trissino (VI), Italien
85995-91-1	Alkylidide, C ₈₋₁₄ , γ - ω -perfluor	Intermediat	Intermediat	Archroma Germany GmbH, Sulzbach am Taunus, Germany
90622-71-2	Alkylidide, C ₆₋₁₈ , γ - ω -perfluor	Intermediat	Intermediat	Archroma Germany GmbH, Sulzbach am Taunus, Germany
52299-25-9	Bis(nonafluorbutyl)phosphinsäure	Vollchemikalie	0 - 10	Vertraulich
62037-80-3	Ammonium-2,3,3,3-tetrafluor-2-(heptafluorpropoxy)propanoat	Vollchemikalie	10 - 100	Chemours Netherlands B.V., Dordrecht, Niederlande

Eine Auswahl der Verbindungen von PFOS und verwandten Stoffen gelten nach ECHA krebserregend und fortpflanzungsgefährdend und sollten nach der REACH-Verordnung vom November 2010 registriert werden, wenn die produzierten oder importierten Mengen 1 t/a überschreiten. Die restlichen PFC müssen nur bei Mengen (produziert oder importiert) von > 1.000 t/a vor dem 30.11.2010, bei Mengen von 100 – 1.000 t/a vor dem 31.05.2013 registriert werden. In Anbetracht der verwendeten PFC-Mengen dürfte dies nur für die wenigsten Stoffe der Fall sein. Zu-dem sind Polymere von der Registrierung ausgenommen. Die Ausnahme gilt jedoch nicht für die zur Herstellung der Polymere benötigten Monomere.

Ferner ist z.B. die Verbindung Gen X (Fa. DuPont, CAS-Nr. 62037-80-3; Kap. A. 8.2.2) in REACH mit einem Produktionsvolumen von 10 - 100 t/a registriert. Tetraethylammonium-perfluorbutylsulfonate (CAS-Nr. 25628-08-4) ist zur Verwendung im Bereich Galvanik mit einem Produktionsvolumen von 1–10 t/a registriert. Ein deutscher Hersteller hat die Produktion von 20 - 50 t/a eines PFBS-Derivats ($[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_2\text{P}(\text{O})\text{OH}$, CAS-Nr. 120945-47-3) als Entschäumer für die Galvanik registrieren lassen. Das Kaliumsalz von PFBS (CAS-Nr. 29420-49-3) wurde im Jahr 2003 in einer Menge von 30 - 50 t/a produziert und als Flammenschutzmittel für Polycarbonatharze in Deutschland verwendet [96]. Einige der Substanzen finden sich in der aktuellen Liste der ECHA nicht mehr wieder. Diese Liste wird mit fortschreitender Registrierung erweitert und wird voraussichtlich weitere PFC enthalten, so dass eine Suche nach deren Hersteller/Verwender möglich wird.

Bezüglich der Produktion und des Verbrauchs von Fluortelomeren und Fluortelomer-basierenden Polymeren stehen nahezu keine Informationen zur Verfügung. Keiner der registrierten Stoffe gehört zu dieser Gruppe.

Mögliche Hersteller in Deutschland sind somit lediglich über die ECHA-Homepage zu finden. Hier besteht die Möglichkeit, den betrachteten Stoff einzugeben, worauf die Information über die registrierende Firma sowie gegebenenfalls den Hersteller abrufbar sind.

Im weitesten Sinn können an dieser Stelle auch Betriebe betrachtet werden, die Hand-Feuerlöscher im Rahmen der regelmäßigen Überprüfung zerlegt haben.

(B) Formulierer. Wesentlich bedeutender als die Herstellung ist in Deutschland die Verwendung von gelieferten PFC (als Lösung, Feststoff oder Emulsion) zur Produktion von Formulierungen PFC-haltiger Chemikalien bzw. Gemische. Formulierer sind vielfach in der Chemiebranche angesiedelt, vor allem bei den in den vorangegangenen Kapiteln näher betrachteten Herstellern von Reinigungsmitteln und Kosmetikartikeln, Herstellern PFC-haltiger Feuerlöschschäume (AFFF), Herstellern von PFC-haltigen Zusätzen zu Galvanischen Bädern, Herstellern von Imprägniermitteln und Herstellern von Hydraulikflüssigkeiten. Ferner zählt dazu die Herstellung von Bioziden (Herbizide, Insektizide) (s.u.). Die Hersteller von Formulierungen können auch gleichzeitig Produzenten der PFC sein. So stellte beispielsweise 3M eine Reihe verschiedener PFC her, war aber auch ein Formulierer für Feuerlöschschäume.

In Deutschland gibt es mindestens vier Hersteller von PFC-haltigen Feuerlöschmitteln [38]. Der japanische Hersteller Mitsubishi Materials Electronic Chemicals Co., Ltd. produziert derzeit eine Reihe von Formulierungen, die möglicherweise auch in Deutschland für eine weitere Produktion eingesetzt werden (Tabelle 6).

Tabelle 6 PFC-haltige Formulierungen [97]

Produktname	Chemische Formel	Chemical name	Form	Anwendung
EF-11	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Trifluormetansulfonsäure (Triflate)	Farblose Flüssigkeit	Säurekatalysator, Rohstoff für ionische Flüssigkeiten, synthetischer Rohstoff
EF-15	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$	Lithium-trifluormethansulfonat	Weißes Pulver	Additiv für Lithium-Batterien
EF-18	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$	Trifluormethansulfonsäure-anhydrid	Farblose Flüssigkeit	Mittel zur Herstellung von Zwischenprodukten im Bereich Pharm- und Agrochemie, synthetischer Rohstoff
FBSA	$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{H}$	Nonafluorbutansulfonsäure	Farblose Flüssigkeit	Säurekatalysator, Rohstoff für ionische Flüssigkeiten, synthetischer Rohstoff, Rohstoff für Photosäuregenerator
KFBS	$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{SO}_3\text{K}$	Nonafluorbutansulfonsäure, Kaliumsalz	Weißes Pulver	Flammschutzmittel für PC-Harz, Rohstoff für Photosäuregenerator (PAG)
EF-N111S-30	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NH}$	Bis(trifluormethansulfonyl)imid	Farblose Flüssigkeit	Säurekatalysator, Rohstoff für ionische Flüssigkeiten
EF-N115	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$	Lithium-bis(trifluormethansulfonyl)imid	Weißes Pulver	Leitfähiges Material, Elektrolyt, Rohstoff für ionische Flüssigkeiten
EF-N441S-30	$(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2\text{NH}$	Bis(nonafluorbutansulfonyl)imid	Farblose Flüssigkeit	Tensid, Säurekatalysator, Rohstoff für ionische Flüssigkeiten

Zu den Formulierungen zählen auch Mittel, die als *Pestizide und Insektizide* eingesetzt werden. So werden PFC zur Herstellung von Bioziden verwendet. Die Verwendung kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen. Zum einen werden sie als aktive Wirkstoffe eingesetzt. Beispielsweise dienen kurzket-tige Perfluorsulfonamide direkt als Regulatoren des Pflanzenwachstums (Herbizide). N-Ethylperfluorooctan-sulfonamide (n-EtFOS), ein PFOS-Precursor ist als Wirkstoff in Ameisenköder verwendet worden, um Blatt-schneiderameisen, rote Feuerameisen und Termiten abzuwehren. Zum anderen wurden PFC auch als inerte Bestandteile (*Enhancer*) der Pestizid-Formulierungen verwendet [94]. Nach [38] wurden PFC in Bioziden (Li-PFOSA) vermutlich nur in Italien eingesetzt. Nach Auskunft von 3M wurden diese Produkte vor allem im kommerziellen und industriellen Umfeld eingesetzt, können aber auch Eingang in die Anwendung im privaten Haushalt gefunden haben.

(C) Industrie, die PFC bei der Herstellung von Produkten verwendet. Hierbei werden PFC in kleinen Mengen in geschlossenen Systemen als Hilfsmittel bei Synthesen, z. B. als Emulgatoren, verwendet

und sind (bis auf geringe Reste) nicht im endgültigen Endprodukte enthalten. Da die Reaktionsgeschwindigkeit und der Syntheseverlauf von der Kontaktfläche der miteinander reagierenden Stoffe abhängen, sind oberflächenaktive und zudem reaktionsinerte Substanzen wie die PFC oft wichtige Hilfsmittel der Synthese. Der genaue Umfang dieses Einsatzes ist kaum zu beziffern, da die Hilfsstoffe in der Regel nur in spezifischen Verfahrensbeschreibungen benannt und als verfahrensrelevante Komponenten zudem oft als Betriebsgeheimnis behandelt werden.

Neben den in 5.2.1.1 bis 5.2.1.8 aufgeführten Branchen wie beispielsweise Galvanik zählt die *Herstellung von Kunststoff- und Kautschukerzeugnissen* zu den Industrien, bei denen PFC in der Herstellung von Produkten verwendet wurde. Aufgrund der Eigenschaften der PFC (Tenside, sehr stabil, nicht reaktiv) wurden PFC einschließlich PFOS in Trennmitteln im Rahmen der Herstellung von Kunststoffen und Kautschukprodukten verwendet. Ein Trennmittel ist eine Chemikalie, die die Trennung des gegossenen Produktes von seiner Form ermöglicht. Es gleicht vor allem auch Fehler in der Formoberfläche aus. PFCs wurden jedoch nur in sehr geringer Konzentration als Additiv den Trennmitteln zugesetzt, die im Wesentlichen Wachs, Kohlenwasserstoffe und organische Silikonverbindungen enthalten. Alternativ zu PFOS wurden PFBS-Derivate verwendet.

(D) Industrie, die Endprodukte herstellt, welche PFC enthalten. Hierzu zählen die bereits diskutierten Branchen Textil, Papier (Imprägnierung) und Kosmetik- und Reinigungsartikel. Am Beispiel der Branchen der Kosmetik- und Reinigungsprodukte ist die vereinfachte Produktkette in Abbildung 8 dargestellt.

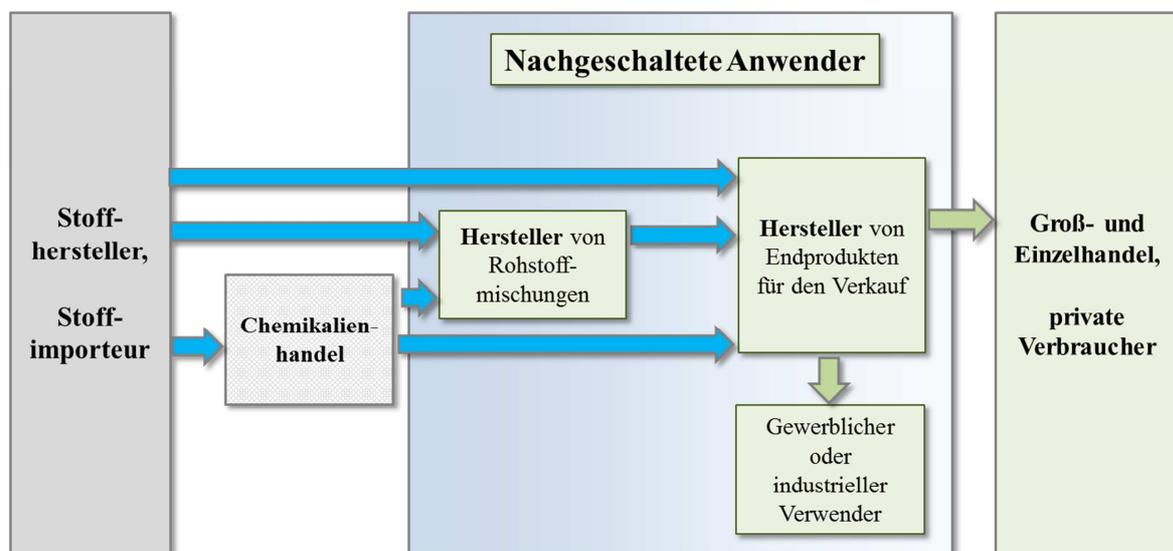


Abbildung 8 PFC-Produktkette am Beispiel der Kosmetik- und Reinigungsprodukte³⁴ [99]

Zur Industrie, die PFC-haltige Endprodukte herstellt, gehören auch *medizinische Anwendungen* [102]. Vermutlich wurden PFOS-Oxazolidinone zur Abdichtung und zum Wundverband verwendet.

Andere Anwendungen umfassen chirurgische Artikel (Handschuhe, Masken, OP-Kittel etc.) [38] oder die Verwendung in Blutersatzstoffen [101], was jedoch für die vorliegende Studie nicht relevant ist.

³⁴ Formulierer, die Produkte wie zum Beispiel kosmetische Mittel, Wasch-, Pflege- oder Reinigungsmittel oder Hygieneerzeugnisse herstellen, werden in der REACH-Verordnung als „nachgeschaltete Anwender“ bezeichnet.

Rund 70 % der weltweit eingesetzten Video-Endoskope besitzen einen Farbfilter, der eine kleine Menge PFOS (150 ng) enthält. Obwohl es technisch möglich ist, PFOS-freie Filter herzustellen, werden in den bestehenden Endoskopen stets nur PFOS-haltige Filter verwendet. Erst der Austausch der Geräte erlaubt die Verwendung von PFOS-freien Filtern.

PFOS ist auch als ein effektives Dispergiermittel zum Einbau von Kontrastmitteln in eine Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE)-Copolymer-Schicht bekannt. PFOS spielt eine wesentliche Rolle bei der strahlenundurchlässigen ETFE-Produktion, so dass verschiedene medizinische Geräte (z. B. strahlenundurchlässige Katheter zur Angiographie) mit der erforderlichen Genauigkeit und Präzision hergestellt werden können. PFOS wird nur als ein Mittel in der Herstellung verwendet und ist normalerweise im Endprodukt nicht vorhanden.

Darüber hinaus werden PFC sogar als Medikamente eingesetzt. So findet beispielsweise Perfluorpolyether (Fomblin HC) Anwendung in der Behandlung chronischer Dermatitis [98].

Zur Frage, inwieweit derartige medizinische Produkte in Deutschland hergestellt wurden, liegen keine Daten vor.

Ferner gibt es Hinweise, dass PFOS-basierte Substanzen als *Flammschutzmittel* in der Textilindustrie vor allem in den 1980er und frühen 1990er Jahren eingesetzt wurden. Jedoch sind die PFC selbst nicht als Flammschutzmittel geeignet. Sie dienen in den entsprechenden (Spray-)Formulierungen eher zur Vermittlung anderer Eigenschaften wie wasser-/schmutzabweisend. Darüber hinaus führt die Anwendung als Spray nicht zu den gewünschten Eigenschaften. Daher kann angenommen werden, dass für diesen ungeeigneten Prozess allenfalls vernachlässigbare PFC-Mengen zum Einsatz kamen [38].

Mengenmäßig bedeutender, auch wenn hierzu kaum Daten vorliegen, ist vermutlich die Verwendung von PFC-haltigen Ölen und Fetten als Dicht- und Schmiermittel. Fette werden durch Mischen eines Basisöls mit einem Verdickungsmittel hergestellt. Die Verwendung von niedermolekularem PTFE mit sehr kleinen Partikelgrößen als Verdickungsmittel verleiht den Fetten eine hohe chemische und thermische Stabilität sowie eine hohe Langlebigkeit. Das Endprodukt ist somit eher eine Paste als ein Fett. Ein Anwendungsbeispiel ist Skiwachs. Hier kommen anscheinend fluorhaltige Produkte zum Einsatz wie beispielsweise High Fluor RacingMix WET. Welche Fluorverbindung dieses Produkt enthält, konnte jedoch nicht recherchiert werden [113]. Das Produkt Cera F Rennwachs Pulver FC8X enthält anscheinend ausschließlich Fluorcarbone (Polymere).

Vor 1981 waren nur Krytox[®]-Schmierstoffe für die Raumfahrt kommerziell erhältlich. Seitdem sind Perfluorpolyether(PFPE)-basierte Schmierstoffe in weiten Bereichen der Industrie zur Anwendung gekommen. Hierzu zählen PFPE-Produkte zur Anwendung in Vakuumpumpenflüssigkeiten, Textil- und Wellpappe-Anlagen, Halbleiterproduktion, KFZ-Technik, Feinwerktechnik, Luft- und Raumfahrt, Transportindustrie, Sauerstoff-Überdruck-Anlagen, Anlagen mit reaktiven Gasen und vielen anderen. Neben PFPE wurden auch Perfluoralkylether (PFAE) und Perfluorpolyalkylether (PFPAE) verwendet.

Weitere kommerzielle PFPE-Produkte (Fa. Solvay Solexis) sind Fomblin[®], Galden[®] und Fluorolink[®]. Bei den Galden-Produkten handelt es sich um PFPE mit geringem Molekulargewicht, welche hauptsächlich zur Wärmeübertragung, für elektronische Tests und in Lösungsmittelanwendungen verwendet werden. Die PFPE dieser Produktgruppe sind flüssige Oligomere von mittlerer bis hoher Viskosität. Sie unterscheiden sich voneinander lediglich im Molekulargewicht (und damit in allen davon abhängigen physikalischen Eigenschaften) und in der Breite der Molekulargewichtsverteilung. Das Produkt H-Galden[®] besteht aus Hydrofluorether. Dabei handelt es sich um niedermolekulare, nicht

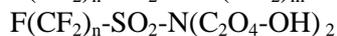
voll fluorierte PFPE, die beidseitig von wasserstoffsubstituierten Kohlenstoffen umgeben sind. Sie werden als Wärmeübertragungsmedien eingesetzt. Fomblin[®]-Fette sind Schmierfette, die mit stark korrodierenden oder oxidierenden Stoffen in Kontakt kommen können oder hohen Temperaturen ausgesetzt sind.

Die Kalrez[®]-Perfluorelastomere (DuPont) weisen zudem eine gummiartige Dichtungsfähigkeit auf und werden bevorzugt in der Pharmaindustrie in Pumpen, Ventilen und Gleitringdichtungen eingesetzt. Hierzu zählt auch das Fluorkautschuk. Alle Fluorkautschuke weisen Vinyliden(di)fluorid (VDF) als eines ihrer Monomere auf. Fluorkautschuke wurden in den 1950er Jahren von DuPont (Viton) entwickelt. Gegenwärtig vertreiben auch andere Firmen wie Lanxess (Levatherm F), Solvay-Solexis (Tecnoflon), Dyneon (Dyneon[™] Fluoroelastomers) und Daikin Chemical (Dai-EI) diese Produkte. Neben den Fluorkautschuken existieren noch weitere Gruppen fluoriertes Elastomere (z.B. Perfluorkautschuk, Tetrafluorethylen/Propylen-Kautschuke und fluoriertes Silikonkautschuk). Die beiden wichtigsten Typen von Fluorkautschuken sind Copolymere von Vinylidenfluorid (VDF) und Hexafluorpropylen (HFP) und Polymere von VDF, HFP und Tetrafluorethylen (TFE) [104].

Perfluorsulfonsäure-Membranen (z.B. Nafion) werden häufig in Brennstoffzellen verwendet. Nafion ist ein sulfoniertes Tetrafluorethylen-Polymer (PTFE). Eine Recherche in Chemical Abstracts ergab einige deutsche Veröffentlichungen, u.a. [103].

(E) Professionelle Anwender von chemischen Produkten. Neben dem Einsatz von Feuerlöschschäumen gehört hierzu auch der mögliche Einsatz im Bereich *Bergbau und Mineralölförderung*. Es gibt Hinweise darauf, dass gelegentlich PFOS-Derivate (Tetraethylammonium-perfluorooctansulfonat) als Tensid in der Mineralölförderung eingesetzt wurden. Die PFC fördern die Benetzung durch Schwefelsäure, welche zur Minerallaugung verwendet wird und erhöhen die Metalllaugung bei Kupfer- und Goldminen.

Im Rahmen der Mineralölförderung dienen die PFC (PFOS, PFBS, Fluortelomer-Derivate, Perfluoralkyl-substituierte Amine) in einigen Ländern noch mindestens bis 2009 in einer komplexen Injektionslösung zur Erhöhung der Öl- oder Gasgewinnung. Nach einer Recherche in Chemical Abstracts geht die Verwendung vor allem auf chinesische Patente zurück [100]. PFC werden in einer Konzentration von 5 – 10 Gew.-% eingesetzt. Zur Anwendung kommen:



mit $\text{R} = \text{C}_{1-4}$ -Alkylrest, $n = 4 - 8$, $m = 2 - 4$.

Zur Zeit der Verwendung von PFC wurde die Öl- und Gasförderung sowie der Bergbau in anderen Ländern ohne die Verwendung von PFC durchgeführt. Das zeigt, dass die Prozesse nicht notwendigerweise den Einsatz von PFC erfordern [65]. PFC wurde auch als Tracer zur Charakterisierung der Ölvorkommen eingesetzt.

Darüber hinaus wurden PFC als filmförmiger Verdampfungsinhibitor für Benzin, Flugtreibstoffe u. a. verwendet.

Ob diese o.g. Anwendungen auf die deutsche Industrie zutreffen, lässt sich nicht beurteilen, da hierzu keine Daten vorliegen. Eine Prüfung in England ergab, dass dort kein derartiger Einsatz erfolgte [65] [38].

Es ist davon auszugehen, dass die in Deutschland vorhandenen Standorte der PFC-Produktion, die zur Branche Chemische Industrie gehören, aufgrund ihres generellen Umgangs mit wassergefährdenden Stoffen (diverse Chemikalien) bereits derzeit in den Altlastenkatastern geführt sind. Sollten die Katasterdaten bereits Hinweise auf Synthesen fluororganischer Verbindungen enthalten, sollte für den betreffenden Standort vorsorglich ein PFC-Verdacht angenommen werden.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Die eingesetzten Chemikalien umfassen die gesamte PFC-Produktpalette.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Wie für andere Branchen muss bei der chemischen Industrie von einem Einsatzbeginn der PFC ab 1970 ausgegangen werden.

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Im Rahmen der Produktion und der Produktformulierung gelten die für Altstandorte der chemischen Industrie typischen Kontaminationsrisiken durch Handhabungsverluste, Leckagen an Behältern und Leitungen sowie unsachgemäße Lagerung.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Den Einsatz geringer Produktmengen unterstellt, dürfte in erster Linie der Boden betroffen sein.

Altlastenrelevanz. Aus den geschilderten Bereichen sind bisher keine Einträge in Boden und Grundwasser bekannt. Die Altlastenrelevanz ist im Einzelfall zu beurteilen.

Hinweise zur Analytik. In erster Linie sind die PFC nach der verfügbaren DIN-Analytik zu untersuchen. Kann eine PFC-Belastung nachgewiesen werden und die eingesetzten Stoffe weichen überwiegend von den analysierbaren Verbindungen ab, ist neben den DIN-Verfahren anlassbezogen auch die Analyse des AOF zur Orientierung zu empfehlen.

5.2.3 Sonstige „Einsatzbereiche“ für PFC

5.2.3.1 Altablagerungen und Deponien

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Nach Inkrafttreten der Abfallgesetzgebung im Jahr 1972 erfolgte mit einer Übergangsfrist bis ca. 1975 die Schließung der meisten ehemaligen kommunalen „Müllkippen“; sie werden heute als Altablagerungen oder Altdeponien bezeichnet. Einige der Altdeponien wurden als sogenannte Übergangsdeponien zur Ablagerung von Müll noch bis in die 1980er Jahre weitergeführt. In einigen Fällen fand danach eine weitere Nutzung als Inertstoffdeponie (z. B. Bauschuttdeponie) statt. Mit dem Bau und dem Betrieb neuer geregelter Deponien in den 1980er und 1990er Jahren erfolgte die Einführung neuer Sicherheitsstandards wie geologische Barriere, technische Barrieren (Basis- und Oberflächenabdichtung) sowie Fassung und Behandlung von gegebenenfalls anfallendem Sickerwasser und Deponiegas zur Vermeidung von Schadstoffeinträgen in die Umweltmedien.

Altablagerungen, Altdeponien. Wesentlich bei Altablagerungen oder Altdeponien, welche nicht unter das Abfallrecht sondern als Altlasten unter das Bodenschutzrecht fallen, ist der Zeitpunkt der

Schließung. War diese in den 1970er Jahren, so ist keine PFC-Relevanz anzunehmen, da eine intensive Verwendung der PFC erst danach erfolgte. Für kleine kommunale Altablagerungen (sogenannte Müllplätze oder *-kippen*) ist eine PFC-Relevanz ebenfalls unwahrscheinlich. Ausnahmen sind unter Umständen firmeneigene Deponien sofern PFC in relevanten Mengen produziert oder verwendet wurden und die Schließung deutlich später als in dem oben genannten Zeitraum erfolgte.

Zu den in den Altlastenkatastern erfassten Altablagerungen werden in den allermeisten Fällen keine detaillierten Angaben zu den dort abgelagerten Materialien vorliegen. Daher ist derzeit keine belastbare Aussage möglich, ob in diesen Altablagerungen PFC-haltige Abfälle zur Ablagerung kamen. Indizien zur Abschätzung der PFC-Relevanz wären beispielsweise die Nähe zu PFC-relevanten Produktionsstandorten sowie die Tatsache, dass der Zeitraum der Ablagerung mit dem Zeitraum der intensiven PFC-Produktion bzw. Verwendung näherungsweise übereinstimmt. In diesem Fall und wenn verfügbare Daten eine Ablagerung von Materialien aus potenziell PFC-relevanten Branchen erkennen lassen, sind diese Standorte als potenziell PFC-verdächtige Altablagerungen einzustufen.

Geregelte Deponien werden nach Abfallrecht (weiter-)geführt und besitzen nach [115] eine Basisabdichtung, Deponiegas- und Sickerwasserfassung sowie in den meisten Fällen eine Sickerwasseraufbereitung. Stillgelegte Deponien befinden sich in einer Nachsorgephase, die mit einer analytischen Überwachung einhergeht.

Neben Abfällen aus verschiedenen Produktionsbereichen könnten auch beim Löschen von Deponiebränden PFC-haltige Löschmittel in die Deponien gelangt sein [20]. Das trifft wegen des zeitlichen Einsatzes PFC-haltiger Löschmittel und der Schließung der meisten ehemaligen kommunalen Abfalldeponien vermutlich allenfalls auf die o.g. Übergangsdeponien zu. Diese Art des PFC-Eintrags (auch weil PFC-haltige Löschmittel für Deponiebrände nicht unbedingt erforderlich sind) ist damit wenig wahrscheinlich.

Auf Inertstoffdeponien kann (ebenfalls unter Berücksichtigung der Zeiträume des Einsatzes PFC-haltiger Löschmittel und des Betriebs der Inertstoffdeponien) durch Löscheinsätze verunreinigtes Baumaterial oder Abbruchmaterial, z.B. von ehemaligen Galvanikbetrieben, abgelagert worden sein. Aber auch die Einlagerung von kommunalen Abfällen kann wegen der ubiquitären Verbreitung von PFC-haltigen Produkten bereits zu einer PFC-Belastung der Deponie (vermutlich jedoch nur in sehr geringem Umfang) führen. Im Vergleich zu der Emission von Kläranlagen ist die Freisetzung aus Deponien jedoch als gering einzuschätzen [83].

Deponien, die in den letzten Jahren bzw. in den letzten Jahrzehnten stillgelegt wurden, können als Emittenten von PFC-belastetem Sickerwasser auftreten, wenn keine ausreichende hydraulische Abdichtung des Deponiekörpers mit Fassung und Reinigung des Sickerwasseranfalls vorliegt. Für hydraulisch isolierte Deponiekörper mit Sickerwasserfassung und -reinigung wird die Emission von PFC-belastetem Wasser im Bereich des Ablaufs der betriebseigenen Kläranlage feststellbar sein. Mitunter wird das Sickerwasser auch der kommunalen Kläranlage zugeführt.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte PFC-haltige Abfallgruppen können prinzipiell Abfälle aus den in Kapitel 5.2.2 genannten Branchen sein und sämtliche industriell verwendeten PFC enthalten.

Vorrangig werden jedoch Abfälle aus in der jeweiligen Umgebung angesiedelten Betrieben eingelagert worden sein. Es treten perfluorierte Carbon- und -sulfonsäuren (vor allem PFBA, PFBS), aber auch polyfluorierte Carbon- und -sulfonsäuren und eine Reihe weiterer Precursor auf [83]. Diese Art von Abfällen wurden hauptsächlich auf den Deponien der Klasse II (Siedlungsabfalldeponien, Gewer-

beabfalldeponien) und der Klasse III (Sonderabfalldeponien) [1][81], daneben auch auf Deponien der Klasse I und auf Inertstoffdeponien [82] abgelagert.

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Da die industrielle Anwendung von PFC in größerem Umfang in Deutschland erst in den 1970er Jahren einsetzte, sind nur solche Alt-ablagerungen/Altdeponien als potenziell PFC-verdächtig einzustufen, deren Stilllegung eine ausreichend lange Zeit nach diesem Zeitraum erfolgte. Die Untersuchung einer Reihe von Standorten ergab nur dann signifikante PFC-Gehalte in unbehandeltem oder behandeltem Eluat, wenn der Zeitpunkt der Schließung nach dem Ende der 1970er Jahre erfolgte (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Entsprechend kann gefolgert werden, dass Einlagerungen bis zu diesem Zeitpunkt keine PFC enthielten. Je länger die Einlagerung PFC-haltiger Abfälle anhielt, umso größer ist die PFC-Belastung im Sickerwasser) [83]. Zwar sind insgesamt nur wenige Standorte detailliert untersucht worden, die untere zeitliche Kappungsgrenze stimmt aber gut mit dem bekannten Einsatz der PFC in größeren Mengen überein.

Eine Korrelation mit anderen Parametern wie beispielsweise Deponiegröße konnte nicht gefunden werden [83]. Da Abfälle bis heute PFC enthalten können, entfällt bei bestehenden Deponien eine zeitliche Obergrenze.

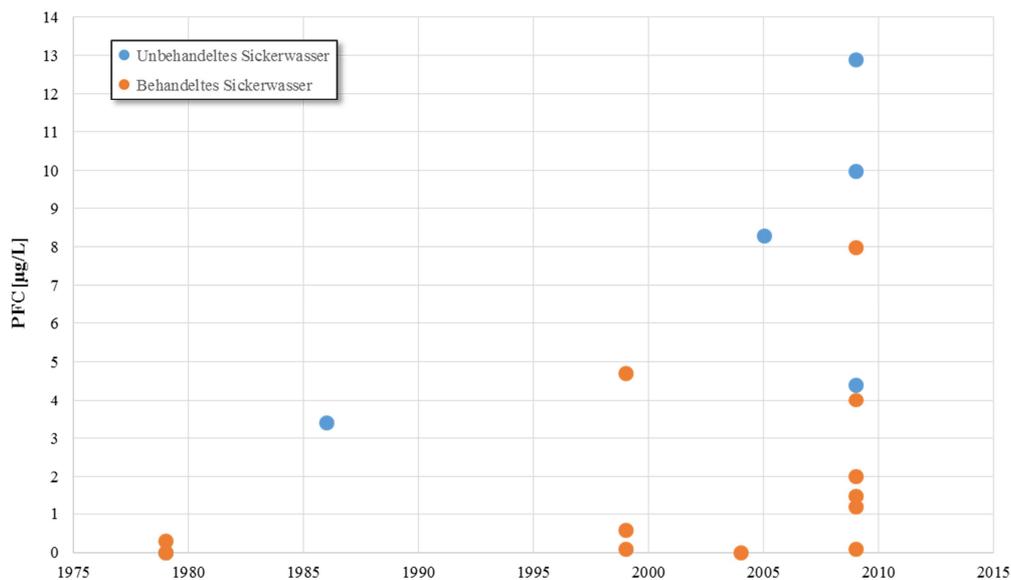


Abbildung 9 Korrelation des Zeitpunkt der Schließung der Deponie mit der PFC-Konzentration im Sickerwasser [83]

Hinweise zu möglichen Eintragsstellen. Der Eintrag von PFC in den Boden und das Grundwasser ergibt sich bei einer Altablagerung oder einer Altdeponie ohne Basisabdichtung und Sickerwasserfassung flächig durch Elution infolge in das Grundwasser versickernder Niederschläge.

Bei Regeldeponien mit funktionierender Basisabdichtung und Sickerwasserfassung werden die PFC in die Abwasserreinigungsanlage (lokal im Bereich der Deponie oder in kommunale Anlagen) verfrachtet. Dort findet in der Regel keine vollständige Eliminierung statt und die PFC werden mit dem „gereinigten“ Wasser in den Vorfluter abgegeben.

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Altablagerungen sind in der Regel nicht standardmäßig überwacht. Ein Grundwassermonitoring erfolgt bislang nur, wenn eine Gefährdung durch andere Schadstoffe als den PFC über den Wirkungspfad Boden → Grundwasser vorliegt. Wenn die Ablagerung ausreichend lang erfolgte (vgl. **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), können PFC in das Grundwasser emittiert werden, sind jedoch üblicherweise nicht im Untersuchungsumfang enthalten.

Geregelte Deponien, die unter das Abfallrecht fallen, unterliegen in der Betriebs- und Nachsorgephase einer systematischen Überwachung. Danach werden Gewässer, die potenziell durch den Betrieb einer Deponie beeinflusst werden können (insbesondere das Grundwasser, aber auch Oberflächengewässer), regelmäßig untersucht (Wirkungspfad Boden → Grundwasser, Oberflächengewässer). Im Rahmen dieser Untersuchung ist zukünftig einfach eine Aufnahme von PFC in den Untersuchungsumfang möglich bzw. zu empfehlen. Weitere Wirkungspfade sind bei Deponien nicht von Relevanz.

Hinweise zur Analytik. Entsprechend den bisherigen Untersuchungen sind in der Regel viele der nach der DIN-Norm analysierbaren Stoffe feststellbar. Dieser Analysenumfang ist daher zur Feststellung von PFC ausreichend.

5.2.3.2 Militärische Anlagen und Flughäfen

Informationen zum PFC-Einsatz und Informationsquellen. Fliegerhorste und andere Militärflugplätze sind im Hinblick auf ihre PFC-Relevanz analog den in Kapitel 5.2.1 geschilderten zivilen Flugplatzarealen einzustufen. Entsprechend erfolgte ein Einsatz von AFFF-Löschschäumen im Rahmen:

- der Vermeidung (Schaumteppiche bei Notlandungen) bzw. der Bekämpfung von Flugzeugbränden,
- von regelmäßigen Löschübungen der Flughafenfeuerwehren,
- von Überprüfungen stationärer Schaumlöscheinrichtungen, vor allem im Bereich des jeweiligen Tankdienstlagers,
- der Bevorratung der Feuerwache(n) der Flughafenfeuerwehr und
- der Reinigung ihrer Löschtechnik von Rückständen derartiger Schäume.

Des Weiteren können der Umgang mit PFC-haltigen Hydraulikölen in den Wartungs- und Reparaturbereichen für Flugtechnik, oder auch Leckagen, Unfällen und anderen Störfällen zu kleinräumigen Freisetzungen führen (Kapitel 5.2.2.7).

Neben den Militärflugplätzen kommt noch weiteren militärischen Nutzungen eine PFC-bezogene Altlastenrelevanz zu. Dazu zählen insbesondere Standorte wie Objekt-Feuerwachen und Löschübungsplätze größerer militärischer Einrichtungen, beispielsweise von Kasernen, Flottenstützpunkten, Truppenübungsplätzen sowie die stationären Schaumlöschanlagen von Tank-, Raketentreibstoff- und Munitionslagern.

Dies trifft nicht nur auf von der deutschen Bundeswehr genutzte Flächen, sondern auch auf die von den alliierten Gaststreitkräften genutzten Militärgelände zu. Es handelt sich hierbei um die von den US-amerikanischen, britischen, französischen, niederländischen, belgischen und kanadischen Truppen

in den westlichen Bundesländern und den früheren Westsektoren Berlins (Altbundesgebiet) mit zugehörigen Flieger- und Hubschrauberkräften und entsprechender Infrastruktur genutzten Gelände.

Von 1945 an bis zu ihrem vollständigen Abzug im Jahr 1994 wurden zahlreiche Flächen in den Neuen Bundesländern von sowjetischen Streitkräften genutzt. In den heutigen Bundesländern Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen, Sachsen-Anhalt und Thüringen sowie im Ostteil Berlins betraf dies 1991 (d. h. zwei Jahre nach dem Beginn des Abbaus der sowjetischen Truppenpräsenz auf dem Gebiet der damaligen DDR) noch 777 Kasernenanlagen an 276 Orten, darunter 47 Flugplätze und 116 Übungsplätze. In der damals im Auftrag des Bundes erstellten Erfassung und Erkundung der früheren Liegenschaften der russischen bzw. sowjetischen Westgruppe der Streitkräfte (WGT; vormals Gruppe der Sowjetischen Streitkräfte in Deutschland oder GSSD) wurde auch kurz die Art und Weise der Brandbekämpfung beschrieben [88]. Danach wurde die Brandbekämpfung „mit einfachsten Mitteln (Wasser und Sand sowie Pulverlöcher aus DDR-Produktion)“ durchgeführt. Von einem Einsatz von Löschschäumen wurde nichts berichtet.

Ob im Bereich der besonders brand- und explosionsgefährdeten Militärareale wie den 47 ehemaligen Militärflugplätze, den früheren militärischen Großtanklagern und Groß-Munitionslager der sowjetischen Streitkräfte PFC-haltige Löschmittel vorgehalten und eingesetzt wurden, konnte im Rahmen dieser Studie nicht geklärt werden.

Schaumlöschmittel wurden nicht an jedem militärischen Standort, sondern vor allem auf Liegenschaften mit Flugbetrieb vorgehalten und eingesetzt. Auch Feuerwachen auf Liegenschaften ohne Flugbetrieb haben teilweise geringe Mengen an Schaumlöschmitteln vorgehalten [86].

Wie auch im zivilen Bereich finden sich vor allem in den Bereichen der Feuerwehrübungsplätze (*Fire Training Pits*), im Bereich von alten Brandschadensfällen, bei denen PFC-haltige Feuerlöschschäume eingesetzt wurden und in Wartungshangars mit automatischen Feuerlöschsystemen mögliche Einsatzorte. Mit Kontaminationen ist darüber hinaus dort zu rechnen, wo Gerätschaften und Fahrzeuge der Feuerwehr gewartet wurden, was nicht immer nur im Bereich der Feuerwache geschehen sein muss. Die „ortsfesten“ Einsatzorte, wie Feuerwehrübungsplätze und Wartungshangars, sind den Liegenschaften bekannt und lassen sich im Allgemeinen ohne größere Probleme bestimmen. Bei den Brandschadensfällen gelingt die Lokalisierung der Einsatzorte in der Regel umso schlechter, je länger das Ereignis zurückliegt. Aufzeichnungen über Schadensfälle gibt es ab den späten 1970er Jahren, seit Anfang der 1990er Jahre sollten alle relevanten Schadensereignisse erfasst sein [86].

Im Jahr 2012 wurden US-interne Regularien, welche die Erkundung von Verdachtsflächen in begründeten Fällen vorschreiben veröffentlicht. PFOS und PFOA wurden 2012 vom US-Verteidigungsministerium auf die Liste der sogenannten „*Emerging Contaminants*“ gesetzt. Daraufhin wurde am 17.09.2012 vom *US Department of the Air Force* eine „*Interim Guidance on Perfluorinated Compounds*“ veröffentlicht. Darin ist genau geregelt, welche Einzelparameter an welchen Orten zu erkunden und - falls nötig - zu sanieren sind. Diese Richtlinie ist allerdings auf Liegenschaften außerhalb der USA nicht gültig [86]. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass nach der Veröffentlichung Untersuchungen der militärischen Liegenschaften nach diesem Standard erfolgt sind.

Das Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr empfiehlt in ihrer PFC-Arbeitshilfe zur Bearbeitung von Flächen mit Verdacht auf Kontaminationen mit PFC [108] das Altlastenprogramm der Bundeswehr (Bereichsdienstvorschrift C2035/3) und die Arbeitshilfen Boden- und Grundwasserschutz (AH BoGwS) [109] anzuwenden. Dies gilt entsprechend für die An-

forderungen an die Probenahme und die Laboruntersuchungen. In der Arbeitshilfe des Bundesamtes wird das empfohlene Vorgehen zur Bearbeitung von PFC-Verdachtsflächen auf den von der Bundeswehr genutzten Liegenschaften in drei Phasen beschrieben:

- Phase I: Erfassung von Kontaminationsverdachtsflächen (KVF),
- Phase II: technische Erkundung von Flächen, auf denen ein Eintrag von PFC zu vermuten ist bzw. nachweislich stattgefunden hat,
- Phase III: Gefahrenabwehrmaßnahmen.

In der Phase I wird die Relevanz der Bereiche Feuerwehr und Oberflächen-Entwässerungsanlagen beschrieben. Die Ausführungen sind weitgehend deckungsgleich mit den in den Kapiteln 5.2.1 und 5.2.3.2 getroffenen Aussagen. Ergänzend wird erwähnt, dass auf größeren Liegenschaften (insbesondere Flugplätzen) zusätzlich zur zentralen Lagerung der Löschmittel im Bereich der Feuerwache auch Löschschaummittel zentral in kleineren Gebinden meist in der Nähe des Flugfeldes gelagert werden, um bei größeren Bränden eine zügige Wiederbefüllung der Löschfahrzeuge zu gewährleisten.

Ferner wird vermutet, dass die Reinigung nicht nur im versiegelten Bereich der Feuerwache, sondern mitunter auch an näher gelegenen Hydranten und möglicherweise auf nicht versiegelten Flächen erfolgte.

Für Notlagen ausgelegte Schaumteppiche werden mittels Wasser wieder entfernt. Das Abwasser gelangt teilweise in angrenzende, unbefestigte Bereiche, vor allem aber in die Oberflächenentwässerung, sofern keine entsprechenden Rückhaltesysteme vorhanden sind. Das Löschwasser wird vor der Einleitung zwar gereinigt, aber die PFC nicht entfernt.

Auf versiegelten Verkehrsflächen können PFC-Belastungen aus den genannten Maßnahmen entstehen, welche über Niederschläge ausgetragen werden. Bei der Oberflächenentwässerung kann es zur Ableitung in Entwässerungsgräben, direkt in Regenrückhaltebecken oder die öffentliche Regenwasserkanalisation kommen. In Abhängigkeit der Untergrundabdichtung der jeweiligen Gewerke können PFC-haltige Abwässer versickern.

Eingesetzte Chemikalien / Produkte. Die eingesetzten Verbindungen ergeben sich nach Kapitel 5.2.1 (Löschmittel) und Kapitel 5.2.2.7 (Hydraulikflüssigkeiten).

Anwendungszeitraum der PFC-haltigen Chemikalien / Produkte. Wie auch bei den Löschmitteln sind von Zeiträumen des Einsatzes PFC-haltiger Produkte von den 1970er Jahren bis heute auszugehen.

Hinweise zu Eintragsstellen. Die möglichen Eintragsstellen ergeben sich nach Kapitel 5.2.1 (Löschmittel) und Kapitel 5.2.2.7 (Hydraulikflüssigkeiten).

Mögliche betroffene Wirkungspfade. Die betroffenen Wirkungspfade ergeben sich nach Kapitel 5.2.1 (Löschmittel) und Kapitel 5.2.2.7 (Hydraulikflüssigkeiten).

Altlastenrelevanz. Insbesondere in militärischen Anlagen mit Flugbetrieb ist von einer Altlastenrelevanz auszugehen. Ob dies auch auf das Gebiet der früheren DDR zutrifft, lässt sich nicht abschließend klären.

Hinweise zur Analytik. Mit der verfügbaren Analytik nach DIN-Norm kann ein großer Teil der möglichen PFC-Belastung erfasst werden (Mindestuntersuchungsumfang s. Kapitel 5.1.4). Es ist jedoch empfehlenswert zur Orientierung den nicht abschließend genormten Parameter AOF zu analysieren.

5.2.3.3 Großflächige Materialablagerungen und Depositionen durch Niederschläge

Großflächige Materialaufbringungen oder das großflächige Aufbringen evtl. PFC-haltiger Stoffe sind zunächst als „diffuse Quellen“ einzustufen. Liegt der einzelfallbezogene Verdacht einer PFC-Kontamination vor, wäre die Zuordnung über die Dokumentationen der Klärschlammaufbringung oder Materialaufbringung möglich. In diesem Fall wären diese Flächen als Punktquellen zu erfassen. Derartige Flächen sind dann zunächst als punktuelle Verdachtsflächen (keine altlastverdächtigen Flächen) und bei nachgewiesener Gefahr als schädliche Bodenveränderungen zu betrachten. Eine systematische Erfassung ist nicht vorgesehen; diese Flächen sollten jedoch bei Bekanntwerden der Kontamination in das Altlastenkataster mit aufgenommen werden.

Durch jahrzehntelange Luftemission von PFOA mit anschließender Deposition, vor allem begünstigt durch Niederschläge (Auswaschung), kann es zu einer Belastung des Oberbodens mit anschließender Elution in das Grundwasser kommen. Diese Art der Kontamination ist bereits an einem Industriepark nachgewiesen, in dessen Umkreis (insgesamt ca. 60 km²) es zu einer PFOA-Belastung in der obersten Bodenzone von > 1 µg/L im Eluat kam [87].

Die Bodenkontamination ist zwar auf eine Eintragsquelle zurückzuführen, aber in Anbetracht der Größe der Verunreinigung kann hier von einem diffusen Eintrag gesprochen werden. Die betreffenden Flächen sollen bei Bekanntwerden der Kontamination in das Altlastenkataster als schädliche Bodenveränderung aufgenommen werden.

5.3 Priorisierung

Wegen der vermutlich großen Anzahl an Verdachtsflächen ist eine Priorisierung notwendig, welche Flächen vorrangig einer Orientierenden Untersuchung zu unterziehen sind. Eine hohe Priorität ergibt sich, wenn die Anzahl der Verdachtsmomente für das Vorliegen einer schädlichen Bodenveränderung und die Schutzwürdigkeit des Standortes hoch sind.

Ein signifikantes Verdachtsmoment ist die Nutzung des Standortes. Wie Abbildung 10 zeigt, sind Galvaniken und Brandlösungen häufige Ursachen von PFC-Kontaminationen. Weitere Verdachtsmomente, die zu einer höheren Priorität führen können, sind:

- Hohe umgesetzte PFC-Mengen und
- dokumentierte Schadstofffreisetzungen.

Eine hohes Gefährdungspotenzial des Grundwassers ist gegeben, wenn

- der Grundwasserflurabstand klein ist,
 - die Durchlässigkeit der ungesättigten Bodenzone hoch ist,
-

- die Grundwasserabstandsgeschwindigkeit gering ist und
- die Entfernung des Standortes zu sensiblen Grundwassernutzungen gering ist.

So würde beispielsweise ein Standort mit ungesättigter Bodenzone bestehend aus Kluftgestein, einem Flurabstand von 3 m und einer Trinkwassergewinnung im Abstand von einem km ein außerordentlich hohes Gefährdungspotenzial aufweisen.

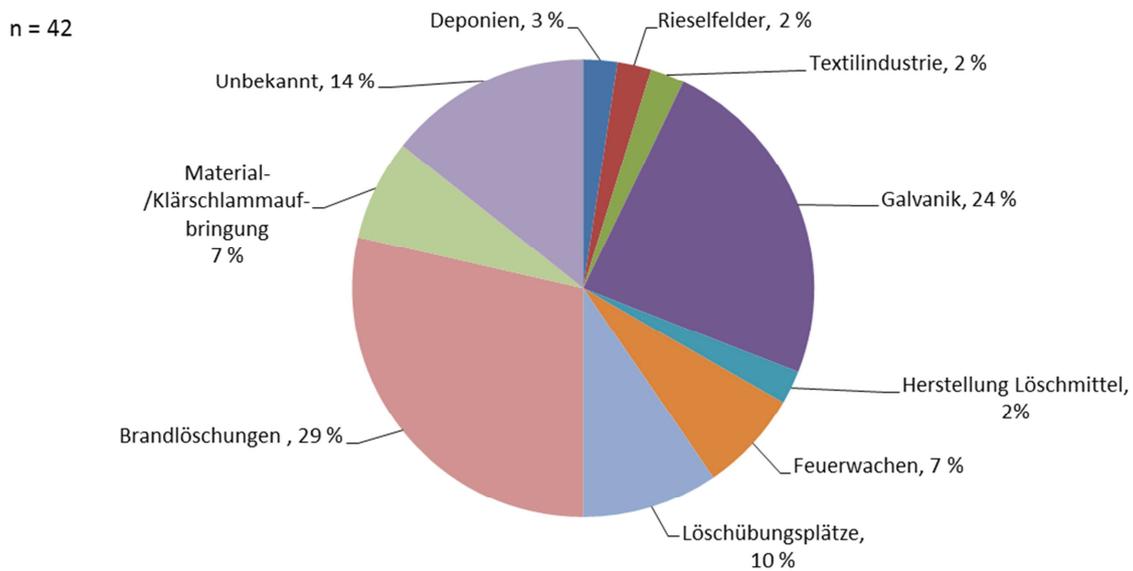


Abbildung 10 Ursachen von PFC-Schäden in einem Bundesland (Stand: 2014) [105]

Sofern im Abstrom von Verdachtsflächen bereits Grundwassermessstellen oder Gartenbrunnen existieren, kann eine Beprobung dieser Brunnen gegebenenfalls eine erste orientierende Information zu einer möglichen Belastung des oberstromig dazu gelegenen Standortes liefern.

Solche Priorisierungen sind im Detail von den einzelnen Bundesländern geregelt.

6 Literatur

- [1] <https://de.wikipedia.org/wiki/CAS-Nummer>
 - [2] NRW (2011): Verbreitung von PFT in der Umwelt: Ursachen – Untersuchungsstrategie – Ergebnisse – Maßnahmen. LANUV-Fachbericht 34. Hrgb.: Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz, Recklinghausen.
 - [3] Verordnung (EU) Nr. 757/2010 der Kommission vom 24. August 2010 zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe hinsichtlich der Anhänge I und III. Amtsblatt der Europäischen Union L 223/29, 25.8.2010.
 - [4] Stockholm Convention (2009): Governments unite to step-up reduction on global DDT reliance and add nine new chemicals under international treaty. Press Release 9 May 2009.
 - [5] Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG. Amtsblatt der Europäischen Union, 24.12.2008, L 348/84 - L 348/95.
 - [6] Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 22.12.2000, L 327/1 - L 327/72.
 - [7] Richtlinie 2013/39/EU des Europäischen Parlaments und des Rates vom 12. August 2013 zur Änderung der Richtlinien 2000/60/EG und 2008/105/EG in Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik. Amtsblatt der Europäischen Union, 24.8.2013, L 226/1.
 - [8] Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer (Oberflächengewässerverordnung – OGewV) vom 20. Juli 2011; Bundesgesetzblatt 2011 Teil I Nr. 37 S. 1429 ff.
 - [9] Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate List (Decision of the European Chemicals Agency), Document ED/69/2013, ECHA, 17.06.2013.
 - [10] Vierke, L., Staude, C., Biegel-Engler, A., Drost, W., Schulte, C. (2012): Perfluorooctanoic acid (PFOA) — main concerns and regulatory developments in Europe from an environmental point of view. Environmental Sciences Europe 24, 16.
 - [11] <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/stewardship/pfoastewardshipbasics.html>.
 - [12] Inclusion of Substances of Very High Concern in the Candidate List (Decision of the European Chemicals Agency), Document ED/169/2012, ECHA, 18.12.2012.
 - [13] Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH), zur Schaffung einer Europäischen Chemikalienagentur, zur Änderung der Richtlinie 1999/45/EG und zur Aufhebung der Verordnung (EWG) Nr. 793/93 des Rates, der Verordnung (EG) Nr. 1488/94 der Kommission, der Richtlinie 76/769/EWG des Rates sowie der Richtlinien 91/155/EWG, 93/67/EWG, 93/105/EG und 2000/21/EG der Kommission. Amtsblatt der Europäischen Union L 396, 30.12.2006.
 - [14] Lud, D. Thelen, H.P., Dieter, H.H. (2010) Bewertung von Wasserbelastungen durch „kurzkettige“ Perfluortenside anhand neuer Bewertungskriterien. Altlasten spektrum 1/2010, 5-9.
 - [15] ECHA proposal to the Member States: Draft Community Rolling Action Plan (CoRAP) update for years 2015-2017. echa.europa.eu/documents/10162/13628/corap_2015_2017_en.pdf
 - [16] Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV) vom 5. Dezember 2012 (BGBl. I S. 2482).
-

-
- [17] Vorläufige Bewertung von Perfluorierten Tensiden (PFT) im Trinkwasser am Beispiel ihrer Leitsubstanzen Perfluorooctansäure (PFOA) und Perfluorooctansulfonsäure (PFOS). Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit (BMG) beim Umweltbundesamt vom 21.06.06, überarbeitet am 13.7.06.
www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/419/dokumente/pft-im-trinkwasser.pdf
- [18] Aktuelle gesundheitliche und gewässerhygienische Bewertung perfluorierter Verbindungen (PFC) Stellungnahme der Trinkwasserkommission des Bundesministeriums für Gesundheit vom 07.08.07
- [19] LAWA (2010): Stoffdatenblatt PFOS CAS 1763-23-1, LAWA Expertenkreis „Stoffe“, Stand: 15.03.2010.
- [20] Berghof (2015): Pilotstudie: Berücksichtigung von Perfluorierten Tensiden in der Altlastenerfassung - Pilotstudie im Landkreis Sigmaringen.
- [21] Bayerisches Landesamt für Umweltschutz (2002): Historische Erkundung von Altlasten und schädlichen Bodenveränderungen – LfU-Merkblatt Altlasten 3, Augsburg.
- [22] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (1998): Historische Erkundung von altlastenverdächtigen Flächen. Materialien zur Altlastenbehandlung, Nr. 4/1998
- [23] Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landesentwicklung (1997): Verdachtsfallerfassung und formale Erstbewertung. Handbuch zur Altlastenbehandlung Teil 2.
- [24] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2014): Erfassung von Altstandorten in Hessen – Ein Leitfaden zur Ersterfassung und Standortprüfung, 2., überarb. Auflage. Handbuch Altlasten, Band 2, Teil 2.
- [25] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2012): Einzelfallrecherche, 2., überarb. Auflage. Handbuch Altlasten, Band 3 Teil 1.
- [26] Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (2013): Arbeitshilfe für flächendeckende Erhebungen über Altstandorte und Altablagerungen, 2., überarbeitete Auflage (MALBO 15). LANUV-Arbeitsblatt 21.
- [27] LfU (1993): Branchenkatalog zur historischen Erhebung von Altstandorten. Hgb.: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 2. Erweiterte Auflage, Karlsruhe.
- [28] Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) - Altlastenausschuss (ALA), Unterausschuss Sickerwasserprognose (2003): Arbeitshilfe Sickerwasserprognose bei Orientierenden Untersuchungen. LABO Arbeitshilfe „Sickerwasserprognose DU“ 10/2006 mit redaktionellen Anpassungen 12/2008.
- [29] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (LfU) (2005): Die Amtsermittlung bei altlastverdächtigen Flächen nach § 9 Abs. 1 BBodSchG (Orientierende Untersuchung).
- [30] Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), Altlastenausschuss (ALA) (2002): Arbeitshilfe Qualitätssicherung.
- [31] Mark, H., Schroers, S., Hädicke, A., 2012: Informationsquellen zur Ermittlung von PFT-Belastungen durch den Einsatz von Löschsäumen. In: AltlastenSpektrum 6/2012, S. 262 - 267
- [32] Pleß, G., Steinbach, K. (1983): Untersuchung der in der DDR handelsüblichen Schaumbildner und Netzmittel. Brandschutz/Explosionsschutz Aus Forschung und Praxis, Berlin 1983, Heft 8, 109-120;
- [33] Pleß, G. (1995): Literaturrecherche Schaummittel im Rahmen der Studie Detoxifikation, Substitution, Löschmittel - Forschungsbericht aus der Wehrtechnik - Ausgabe 334 von Institutsbericht, Institut der Feuerwehr Sachsen-Anhalt.
- [34] Valentin, I. (2015): Fallbeispiele Feuerwachen. PFC in Boden und Grundwasser: Erfassung, Erkundung und Sanierung. BEW, Duisburg, 22.02.2015 (Vortrag).
-

- [35] Albers, M. (2011): Analytik und Elimination von perfluorierten Tensiden aus Prozesswässern der Galvanik, Dissertation, Bergische Universität Wuppertal, Wuppertal.
- [36] Schwarz, R., Schiffer, A., Frischwasser, K (2011): Vermeidung von PFT-Emissionen in der Oberflächenveredelung. Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende – Daten, Trends und neue Erkenntnisse. 24./25.05.2011, LfU, München, Tagungsband.
- [37] Outdoor Industry Association (2012): Backgrounder - Use of DWR treatments in outdoor products. https://outdoorindustry.org/pdf/OIA_Backgrounder_DWR.PDF.
- [38] Department of Environment England and Wales (2004): Risk reduction strategy and analysis of advantages and drawbacks for perfluorooctane sulphonate (PFOS). Hgb.: Department of Environment, Food and Rural Affairs & Environment agency for England and Wales, UK.
- [39] Will, R. (1006): Verfahren zur Veredelung von Textilwaren aus hochwertigen Naturfasern. Patent DE19631735A1 12.02.1998, <http://www.patent-de.com/19980212/DE19631735A1.html>
- [40] Umweltbundesamt (2009) Per- und Polyfluorierte Chemikalien. -Einträge vermeiden, Umwelt schützen. <http://www.umweltbundesamt.de/presse/presseinformationen/per-polyfluorierte-chemikalien-eintraege-vermeiden>.
- [41] Schröder, V. (2008): Wasser, Schmutz und Öl abweisende Ausrüstung mit Fluorcarbonharzen. 5. BfR-Forum Verbraucherschutz „Verbrauchernahe Produkte - Sicherheit trotz Produktvielfalt“, 03.03.2008, Berlin (Vortrag).
- [42] Norwegian Pollution Control Authority (2008): Screening of Polyfluorinated organic Compounds at four fire training facilities in Norway.
- [43] Sedlak, D. (2011): Einsatz fluorierter Stoffe in der Textilindustrie. Fachtagung „Per- und polyfluorierte Verbindungen und kein Ende – Daten, Trends und neue Erkenntnisse“, 24./25. Mai 2011, München.
- [44] W.L. Gore and Associates (2012): Fact Sheet on PFCs.
- [45] Knepper, T.B., Frömel, T., Gremmel, C., van Driezum, I., Weil, H., Vestergren, R., Cousins, I. (2014): Understanding the exposure pathways of per- and polyfluoralkyl substances (PFASs) via use of PFASs-containing products – risk estimation for man and environment. . Project No. (FKZ) 3711 63 418, Report No. (UBA-FB) 001935/E, Hgb.: Umweltbundesamt, Dessau..
- [46] Schulze, P.-E., Norin, H. (2006): Fluorinated pollutants in all-weather clothing. Hgb.: Norwegian Society for the Conservation of Nature / Swedish Society for Nature Conservation.
- [47] Jensen, A.A., Poulsen, P.B., Bossi, R. (2008): Survey and environmental/health assessment of fluorinated substances in impregnated consumer products and impregnating agents. Hgb.: Danish Ministry of the Environment.
- [48] Grajeck, E. J., Petersen, W. H. (1962): Oil and water repellent fluorochemical finishes for cotton. Textile Research Journal 32 (4), 320-331.
- [49] EFIT (2014): Projekt: „Fluorcarbonfreie Imprägnierung in der Textilindustrie bzw. Reinigung“. Protokoll zum 1. Arbeitskreis. http://www.efit-textilpflege.de/fileadmin/user_upload/140716_Protokoll__1.AK_FC-Fr._Imp..pdf
- [50] <http://de.statista.com/statistik/faktenbuch/296/a/branche-industrie-markt/elektronikindustrie/halbleiterindustrie/>
- [51] Tang, C.Y., Fu, Q.S., Robertson, A.P., Criddle, C.S., Leckie, J.O. (2006): Use of reverse osmosis membranes to remove perfluorooctane sulfonate (PFOS) from semiconductor wastewater. Environ Sci. Technol. 40, 7343-7349.
- [52] Lin, A.Y., Panchangam, S.C., Lo, C.C. (2009): The impact of semiconductor, electronics and optoelectronic industries on downstream perfluorinated chemical contamination in Taiwanese rivers. Environ Pollut. 157, 1365-1372.
-

- [53] Halbleiter.org (2014): Halbleitertechnologie von A-Z, <http://www.halbleiter.org/nasschemie/scheibenreinigung/>.
- [54] Posner, S. et. al (2013): Per- and polyfluorinated substances in the Nordic Countries. Use, occurrence and toxicology. Hgb: Nordic Council of Ministers.
- [55] VDP (Verband Deutscher Papierfabriken) (2015). <http://www.vdp-online.de/de/>.
- [56] Reichart, A. (2009): Perfluorierte organische Verbindungen (PFC) in der Papierindustrie sowie Weiterentwicklung des Anhang 28 AbwV. Fachgespräch des MKUNLV und UBA zu PFC, 19.06.2009, Berlin (Vortrag).
- [57] Carloni, D. (2009): Perfluorooctane sulfonate (PFOS) production and use: Past and current evidence. Hgb.: UNIDO. https://www.unido.org/fileadmin/user_media/Services/Environmental_Management/Stockholm_Convention/POPs/DC_Perfluorooctane%20Sulfonate%20Report.PDF.
- [58] Kersten, A., Öller, H.-J., Bierbaum, S. (2014): Untersuchungen zur Reduzierung organischer Spurenstoffe in Abwässern der Papierindustrie mit Hilfe weitergehender Reinigungstechnologien. AiF-Schlußbericht, Vorhaben-Nr. AiF 16552.
- [59] Zangl, S., Blepp, M., Marquardt, M., Moch, K., Wirth, O. (2012): Nationale Umsetzung des Stockholmer Übereinkommens zu persistenten organischen Schadstoffen (POPs)- PBDE und PFOS in Erzeugnissen und im Recyclingkreislauf. Hgb.: UBA, Förderkennzeichen UFOPLAN 3710 63 415.
- [60] Expert Team to Support Waste Implementation / BiPRO (2011): Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs.
- [61] UNIDO (2012): Guidance on best available techniques and best environmental practices for the use of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants.
- [62] DuPont™ Krytox® Performance Lubricants. Product Overview. http://www2.dupont.com/Lubricants/en_US/assets/downloads/H-58505-4_Krytox_Overview_LowRes.pdf
- [63] Jones, Jr. , W.R., Bierschenk, T.R. Juhlke, T.J., Kawa, H., Lagow, R.J. (1986): The Preparation of New Perfluoroether Fluids Exhibiting Excellent Thermal-Oxidative Stabilities. NASA Technical Memorandum 87284.
- [64] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2006): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its second meeting. Addendum: Risk profile on perfluorooctane sulfonate. UNEP/POPs/POPRC.2/17/Add.5.
- [65] UNIDO (2012): Guidance for the inventory of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) and related chemicals listed under the Stockholm convention on Persistent Organic Pollutants.
- [66] Herweg, U. (2015): PFC und Galvanik-Betriebe. PFC in Boden und Grundwasser: Erfassung, Erkundung und Sanierung. BEW, Duisburg, 22.02.2015 (Vortrag).
- [67] Danish Ministry of the Environment (2013): Survey of PFOS, PFOA and other perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances. Environmental Project No. 1475. <http://www.pharosproject.net/uploads/files/sources/1828/1398272495.pdf>
- [68] Dettner, H.W., Elze J. (1963: Handbuch der Galvanotechnik - Band 2. Carl Hansen Verlag, München
- [69] <http://de.statista.com/statistik/faktenbuch/286/a/branche-industrie-markt/chemieindustrie/kosmetikindustrie/>
- [70] <http://www.beautymagonline.com/beauty-articles-4/1090-florinated-oils-2>
- [71] 3M (1999): The Science of organic fluorochemistry. <https://www.fluoridealert.org/wp-content/pesticides/pfos.fr.final.docket.0006.pdf>.
-

- [72] Rigano L., Savonelli S., Bencini P.L. (1989): Use and properties of perfluoropolymethylisopropyl ethers in skin and hair cleaning: system stabilization and interference with sebum redistribution on skin and hair. *Int. J. Cosmet. Sci.* 11, 259-282.
- [73] UNEP (2010): Report of the Persistent Organic Pollutants Review Committee on the work of its sixth meeting, 23 October 2010. Addendum. Guidance on alternatives to perfluorooctane sulfonate and its Derivatives. UNEP/POPs/POPRC.6/13/Add.3.
- [74] Kommission der europäischen Gemeinschaften (2006): Beschluss der Kommission vom 9. Februar 2006 zur Änderung des Beschlusses 96/335/EG der Kommission zur Festlegung einer Liste und einer gemeinsamen Nomenklatur der Bestandteile kosmetischer Mittel (2006/257/EG), Amtsblatt der Europäischen Union (5.4.2006) L 97/1 - L 97/528.
- [75] Bundesinstitut für Risikobewertung (2014): BfR-Empfehlung XXXVI. Papiere, Kartons und Pappen für den Lebensmittelkontakt. Stand vom 01.10.2014 <http://bfr.zadi.de/kse/faces/resources/pdf/360.pdf>.
- [76] <http://www.lackindustrie.de/Seiten/Startseite.aspx>.
- [77] Danish Ministry of the Environment (2005): More environmentally friendly alternatives to PFOS-compound and PFOA. Online-Version: http://www2.mst.dk/common/Udgivramme/Frame.asp?http://www2.mst.dk/udgiv/publications/2005/87-7614-668-5/html/helepubl_eng.htm
- [78] Wilfried Denz Umweltberatung (2009): Leitfaden Gefährliche Abfälle aus der Lackherstellung.
- [79] Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C., Korzeniowski, S.H. (2006): Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ Sci Technol.* 40, 32-44.
- [80] http://www2.dupont.com/Capstone/en_US/uses_apps/fluorosurfactants/fluorosurfactants_ink.html.
- [81] Weber, R., Watson, A., Forter, M., Oliaei, F. (2011): Review Article: Persistent organic pollutants and landfills - a review of past experiences and future challenges. *Waste Manag. Res.* 29, 107-121.
- [82] Amt für Umweltschutz und Energie, Kanton Basel-Landschaft (2013): Untersuchung der Sickerwässer von Inertstoffdeponien und von Bachsedimenten der jeweiligen Vorfluter auf Schadstoffe.
- [83] Busch, J. (2009): Analysis of poly- and perfluorinated compounds (PFCs) in landfill effluent using HPLC-MS/MS, GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH.
- [84] Arcadis Deutschland GmbH (2015): Eigene Daten und Mitarbeiterbefragung.
- [85] Tebert, C., Schafmeister, C. (2011): Beste verfügbare Techniken (BVT) in der Textilindustrie. Endbericht. Umweltbundesamt-Förderkennzeichen: 3706 44 301 9 - Innovative Techniken: Beste verfügbare Techniken (BVT) in ausgewählten industriellen Bereichen - Teilvorhaben 9.
- [86] Interviewergebnisse.
- [87] http://www.lfu.bayern.de/analytik_stoffe/analytik_org_stoffe_perfluorierte_chemikalien/pfoa_gendorf/index.htm.
- [88] Interviewergebnisse (ITVA-Fachausschuss C 4: Rüstungsaltslasten und Kampfmittel).
- [89] Statistisches Bundesamt, Wiesbaden (2008): Klassifikation der Wirtschaftszweige Mit Erläuterungen. www.destatis.de.
- [90] Langer, V. (2010): Determination of indoor air concentrations of polyfluorinated compounds with passive samplers. Hgb: GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH.
- [91] Ericson Jogsten, I., Nadal, M., van Bavel, B., Lindström, G., Domingo, J.L. (2012): Per- and polyfluorinated compounds (PFCs) in house dust and indoor air in Catalonia, Spain: implications for human exposure. *Environ Int.* 39, 172-180.
-

- [92] Henning, K. (2006): *Wasch- und Reinigungsmittel: Inhaltsstoffe, Eigenschaften und Formulierungen*. Verlag für Chemische Industrie H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg.
- [93] Hauthal, H.G. (2007): *Reinigungs- und Pflegemittel im Haushalt: Chemie, Anwendung, Ökologie und Verbrauchersicherheit*. Verlag für Chemische Industrie H. Ziolkowsky GmbH, Augsburg, 2. aktual. Nachdruck.
- [94] Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (2012): *Technical paper on the identification and assessment of alternatives to the use of perfluorooctane sulfonic acid in open applications*. UNEP/POPS/POPRC.8/INF/17.
- [95] Carloni, D. (2009): *Perfluorooctane sulfonate (PFOS) production and use: past and current evidence*. Hgb.: UNIDO (United Nations Industrial Development Organization).
https://www.unido.org/fileadmin/user_media/Services/Environmental_Management/Stockholm_Convention/POPs/DC_Perfluorooctane%20Sulfonate%20Report.PDF.
- [96] Wang, Z., Cousins, I.T., Scheringer, M., Hungerbühler, K. (2013): *Fluorinated alternatives to long-chain perfluoroalkyl carboxylic acids (PFCAs), perfluoroalkane sulfonic acids (PFSA) and their potential precursors*. *Environ Int.* 60, 242 - 248.
- [97] <http://www.mmc-ec.co.jp/eng/product/perflu.html>
- [98] Crosti C., Bencini P.L., Brunetta F., Pantini G., "Perfluoropolyethers (Fomblin HC) for treatment of chronic irritating dermatitis of the hand: a controlled study" *SOFW Journal*, 16, 1020-1023, 1992
- [99] *Industrieverband Körperpflege- und Waschmittel e.V. (IKW), Frankfurt (2010): REACH – Das neue Chemikalienrecht der Europäischen Union - Eine Kurzbeschreibung zur Bedeutung von REACH für kosmetische Mittel, Hygieneerzeugnisse und Wasch-, Pflege- und Reinigungsmittel für die private, institutionelle und professionelle Anwendung (Stand 2.3.03.2010)*
- [100] Han, P., Liu, H., Xu, G., Yang, L., Jiang, D. (2014): *Foam system suitable for profile control and oil displacement of oil wells, and oil displacing method using the same*. Patent CN 102703052.
- [101] Pape, A., Kertscho, H., Meier, J., Zwissler, B., Habler, O. (2006): *Artificial oxygen carriers based on perfluorocarbon (PFC) or Hb (Hb-based oxygen carriers, HBOCs) are attractive alternatives to allogeneic red blood cells*. *ISBT Science Series* 1, 152-160.
- [102] Rudiger, S., Gross, U., Kemnitz, E. (2000): *Perfluorocarbons - useful tools for medicine*. *European Journal of Medical Research* 5, 209-216.
- [103] Maier, G., Meier-Haack, J. (2008): *Sulfonated aromatic polymers for fuel cell membranes*. *Advances in Polymer Science*, 216 (Fuel Cells II), 1-62.
- [104] <http://de.wikipedia.org/wiki/Fluorkautschuk>.
- [105] Schroers, S., Valentin, I. (2014): *Perfluorierte Chemikalien (PFC) – Schadensfälle in NRW, Übersicht und Fallbeispiele*. Altlastenforum Baden-Württemberg e.V., Heidelberg, 04.06.2014 (Vortrag).
- [106] von der Trenck, K.T. (2014): *PFC-Orientierungswerte in Grundwasser und Boden – bisheriger Stand. PFC-Schadensfälle – Fachliche Grundlagen und Einzelfallbearbeitung*. Symposium, Heidelberg, 04.06.2014.
- [107] Bayerisches Landesamt für Umwelt (2015): *Leitlinien zur vorläufigen Bewertung von PFC-Verunreinigungen in Wasser und Boden (Stand: Januar 2015)*.
- [108] Bundesamt für Infrastruktur, Umweltschutz und Dienstleistungen der Bundeswehr (BAIUDBw) (Hrsg.) (2015): *Leitfaden Bearbeitung von Verdachtsbereichen mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC)*, <http://www.iud.bundeswehr.de>.
- [109] BFR Arbeitshilfen (2014): *Boden- und Grundwasserschutz - Planung und Ausführung der Sanierung von schädlichen Bodenveränderungen und Grundwasserverunreinigungen (4. aktual. Auflage)*, <http://www.arbeitshilfen-bogws.de>.
-

- [110] Fachbeirat Bodenuntersuchung (FBU) (2014): Methodensammlung – Boden-/Altlastenuntersuchung. Version 1.0 (Stand: 4. Juni 2014). http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/359/dokumente/methosa_boal_v1.pdf.
- [111] Schellenberger, S., Pahnke, J., Friedrich, R., Jonschker, G. (2013): Fluortenside auf der Überholspur - Verzweigte Fluortenside verbinden Umweltverträglichkeit mit verbesserten technischen Eigenschaften. Farbe und Lacke 119 (3), 92-97.
- [112] Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A. (2004): Environmental Risk Evaluation Report: Perfluorooctanesulfonate (PFOS). Environment Agency. https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/290857/scho1009brbl-e-e.pdf.
- [113] Bund für Umwelt und Naturschutz Deutschland e.V. (BUND) (Hrsg.) (2015): Praktisch, langlebig und giftig - Organische Fluorverbindungen in Alltagsprodukten, in der Umwelt und im menschlichen Körper: Bewertung und Konsequenzen für Politik und VerbraucherInnen. https://www.bund.net/fileadmin/bundnet/publikationen/chemie/150714_bund_chemie_fluor_studie.pdf.
- [114] <http://www.kapp-chemie.de/144.php>
- [115] Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen (Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz) vom 14. Mai 1993. 1993.
- [116] Fath, A. (2008): Minimierung des PFT Eintrags in die Galvanikabwasser. Hansgrohe AG.
- [117] <https://de.wikipedia.org/wiki/Galvanotechnik>.
- [118] Jelinek, T.W (2005): Praktische Galvanotechnik: Ein Lehr- und Handbuch. Leuze Verlag, Bad Saulgau.
-