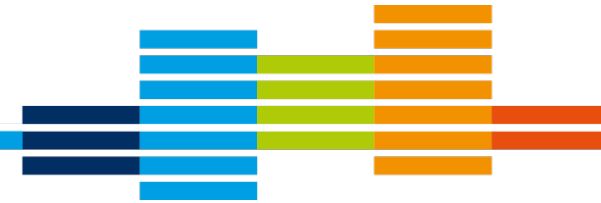


Quelle: LANUV NRW/Oberhäuser



# PFAS in Nordrhein-Westfalen: Hintergrundwerte und punktuelle Belastungen

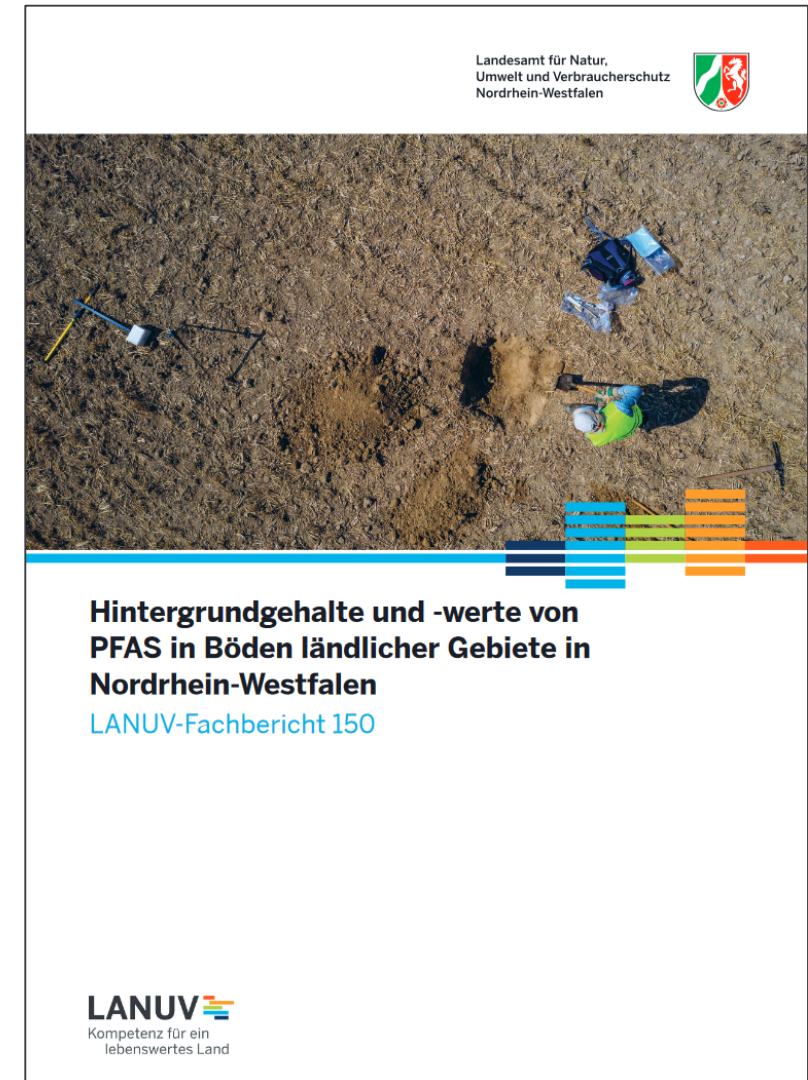
LfU-Tagung „PFAS 2024 – Ubiquitäre Belastung und neue Regulierungsansätze“  
am 09.04.2024 in Augsburg

Mareike Mersmann (LANUV NRW) und Stefan Schroers (MUNV NRW)

# Inhalt

- 1) Einleitung
- 2) Punktuelle Belastungen
- 3) Hintergrundwerte
  - Zielsetzung des Projektes
  - Methodik
  - Hintergrundgehalte
  - Hintergrundwerte
  - Sonstige Untersuchungen
- 4) Zusammenfassung
- 5) Ausblick
- 6) Danksagung

03.05.2024



Link: [LANUV-Fachbericht 150](#)

# 1) Einleitung: punktuelle und diffuse PFAS-Einträge in Böden

## Punktuelle Einträge

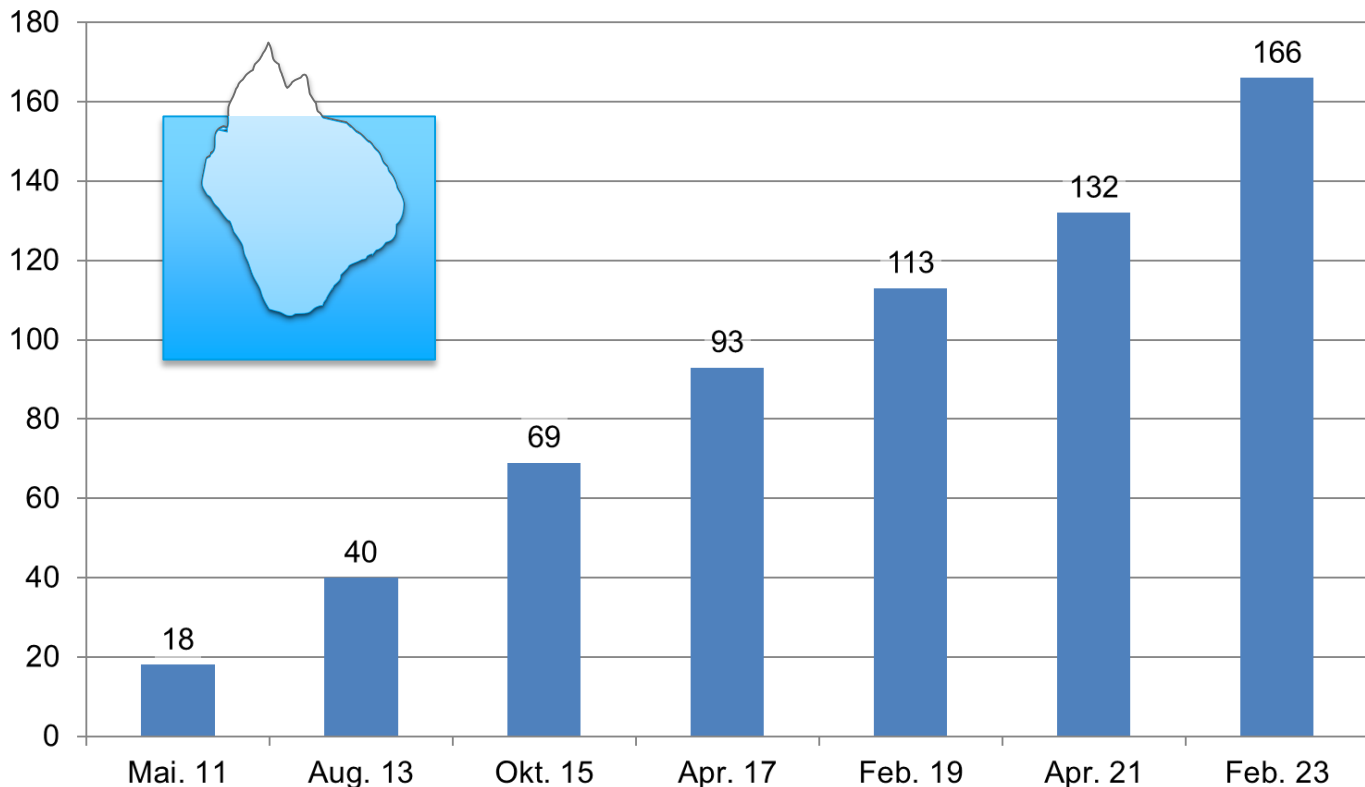
- Fluorhaltige Löschmittel
  - Herstellung, Bevorratung, Feuerwachen,
  - Löschmitteleinsätze (Brände, Übungen, ...),
  - stationäre Löschanlagen, ...
- Betriebliche Anwendungen
  - Fluorchemie, Chemische Industrie, Galvanische Betriebe, Papierindustrie, Textilindustrie, Halbleiterindustrie, Fotoindustrie, Lack- und Farbenherstellung, Öl- und Bergbauindustrie,...
- Deponien, Altlablagerungen
- ...

## Diffuse Einträge

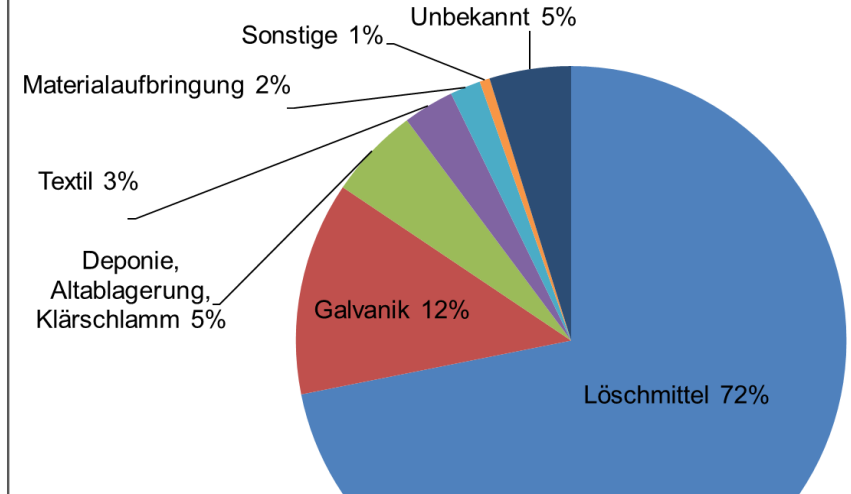
- **Atmosphärische Einträge (nasse & trockene Deposition)**
- ...

## 2) Punktuelle PFAS-Einträge in Böden (LANUV)

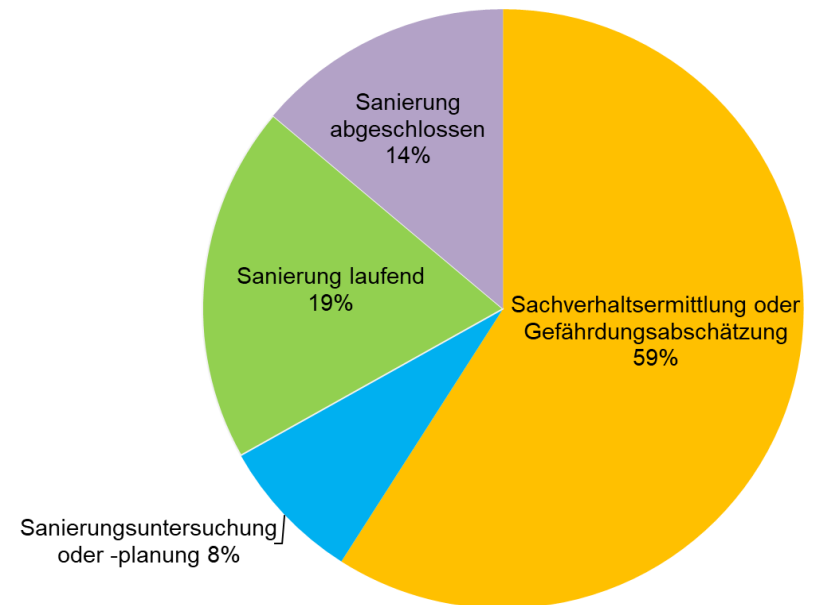
PFAS-Fälle in NRW: Entwicklung der Fallzahlen



PFAS-Fälle in NRW: Ursachen (Feb. 2023)



PFAS-Fälle in NRW: Bearbeitungsstand (Feb. 2023)



### 3) Hintergrundwerte (HGW): Veranlassung und Zielsetzung des Projektes

- **Ziel des Projektes** war der Frage nachzugehen, ob und in welcher Größenordnung diffuse, ubiquitäre PFAS-Einträge in Böden vorliegen. Hierzu sollten Hintergrundgehalte von Böden in Nordrhein-Westfalen ermittelt und statistisch belastbare Hintergrundwerte für PFAS in ländlichen Böden Nordrhein-Westfalens abgeleitet werden.

#### Definitionen ([LABO 2017](#)):

- **Hintergrundgehalte** sind als Schadstoffgehalte eines Bodens definiert, der sich aus dem geogenen (natürlichen) Grundgehalt eines Bodens und der ubiquitären Stoffverteilung als Folge diffuser Einträge in den Boden zusammensetzt.
- **Hintergrundwerte** sind repräsentative, statistisch abgeleitete Werte für allgemein verbreitete Hintergrundgehalte eines Stoffes oder einer Stoffgruppe in Böden.



### 3) HGW: Veranlassung und Zielsetzung des Projektes

- Hintergrundgehalte und -werte werden in der Regel als **Feststoffwerte** beschrieben. Für **PFAS** konnten bislang keine Hintergrundwerte im Feststoff hergeleitet werden, da diese größtenteils unter der üblichen Bestimmungsgrenze von 10 µg/kg liegen.
- Hinweise auf **ubiquitäre PFAS-Gehalte** in Oberböden NRWs konnten bisher nur über Eluatuntersuchungen aufgrund der in der wässrigen Phase gegenüber der Festphase deutlich besseren Bestimmungsgrenze beschrieben werden.
- Daher wurden für **PFAS vorsorgeorientierte Anforderungen** hilfsweise und vorläufig in **Form von Eluatgehalten** formuliert. Hierzu gelten aktuell der in NRW per [Erlass des Umweltministeriums](#) vom 04.03.2022 in den Vollzug zur Anwendung bekannt und mit erläuternden Hinweisen für den Verwaltungsvollzug gegebene [PFAS-Leitfaden](#).

# 3) HGW: Methodik - Standortauswahl

## Bezugsgrößen

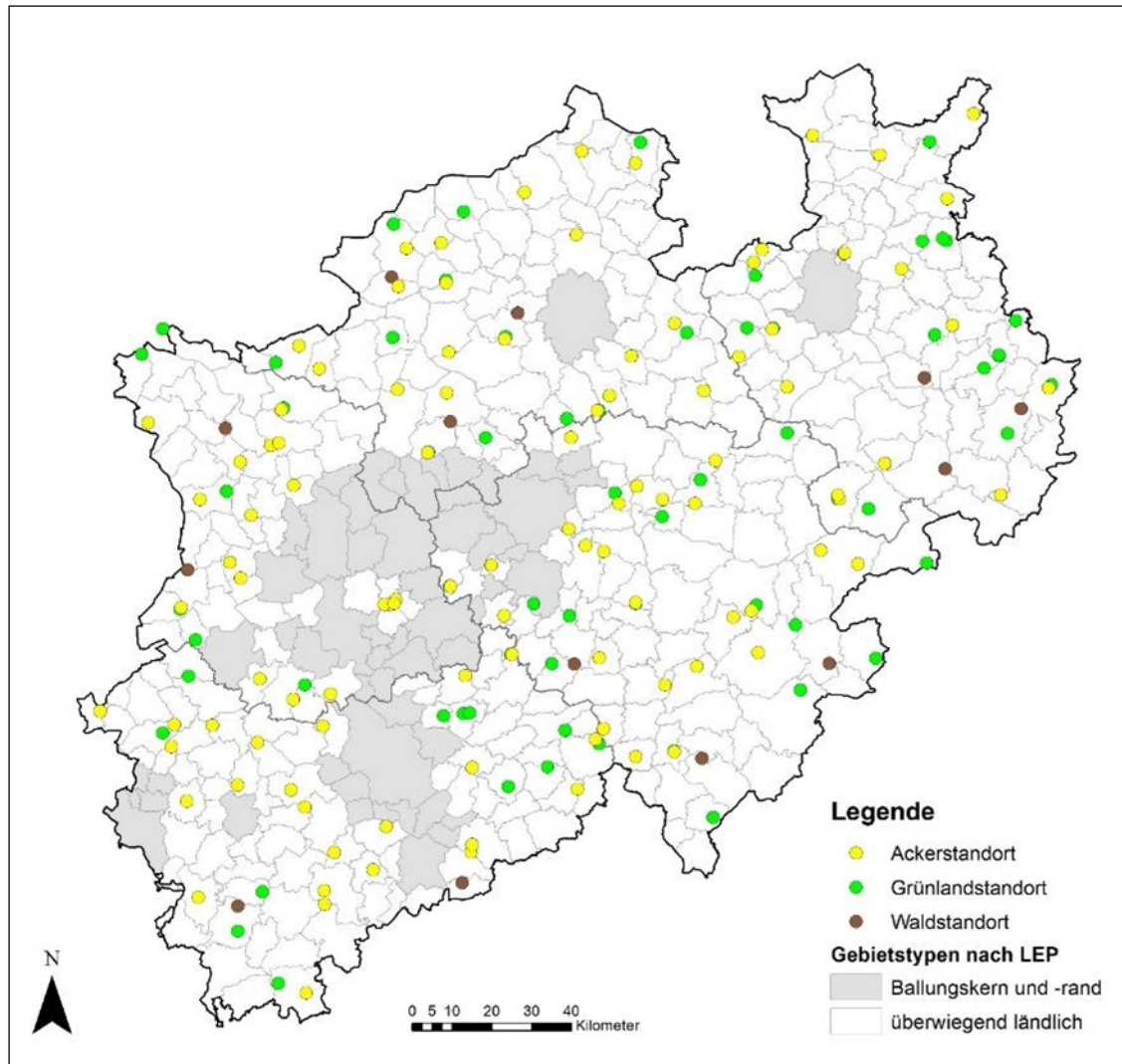
- Nutzung: Acker, Grünland, Wald
- Bodenhorizont: Oberböden und Unterböden sowie falls vorhanden organische Auflagen
- Siedlungsstrukturelle Gebietstypen: Gebiete mit überwiegend ländlicher Struktur, Ballungsrandzonen, Ballungskern (nach LUA 2003)
- Bodenausgangsgestein: Bezugsgröße wird für die Stoffgruppe PFAS nicht differenziert betrachtet, da keine geogenen Gehalte vorhanden

## Ausschlusskriterien

- Lage in Überschwemmungsgebiet oder Altlastverdachtsfläche bzw. Altlast
- Kein Hinweis auf weitere mögliche PFAS-Einträge wie bspw. durch Aufbringung von fluorhaltigen Löschmitteln, Vornutzung als Deponie oder Altablagerungen, Bewässerung mit PFAS-belastetem Grund- oder Oberflächenwasser oder Materialaufbringung (Klärschlamm, Bioabfall, Bodenauftrag mit standortfremden Material, ...).



# 3) HGW: Methodik – Standortauswahl und Probenahme



Nutzung	Standorte	Probenahmetiefen	Anzahl Bodenproben
Acker	107	Oberboden (0 – 30 cm)	107
		Unterboden (30 - 60 cm)	40
Grünland	68	Oberboden (0 – 10 cm)	68
		Unterboden (10 – 30 cm)	27
Wald	13	Oberboden (0 – 10 cm)	13
		Unterboden (10 – 30 cm)	13
		Auflagen	18



# 3) HWG: Methodik – Probenahme und Probenvorbereitung

## Probenahme

- wurde vom Geologischer Dienst NRW durchgeführt
- Mischprobe aus zwei bis drei Schürfen pro Standort
- Beprobung erfolgte ausschließlich mit plastikfreien Materialien
- Beprobungen bei Regen wurden vermieden
- Bodenproben wurden in PP-Beutel aufbewahrt

## Probenvorbereitung

- wurde vom Geologischer Dienst NRW durchgeführt
- alle Bodenproben wurden bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet und < 2 mm gesiebt (auch für die Eluate!)
- Feststoffuntersuchungen: entsprechend der DIN 38414-14 ergänzend gemahlen und auf 250 µm kontrollgesiebt
- Eluatuntersuchungen: abweichend von den Vorgaben in der DIN wurden die bei 40 °C getrockneten, < 2 mm gesiebten Bodenproben eluiert und die Eluate nicht filtriert

# 3) HGW: Methodik - PFAS-Analytik

## Feststoffanalytik:

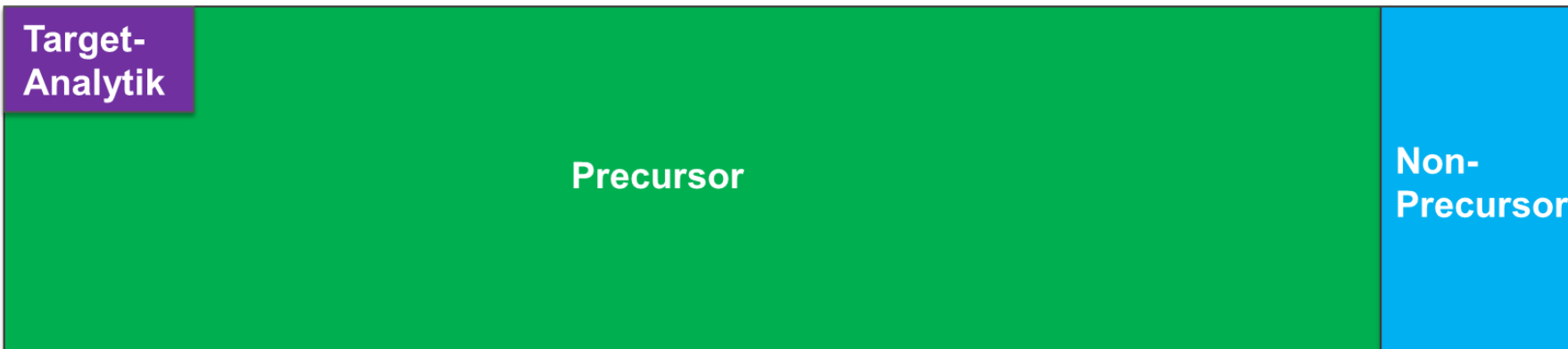
- in Anlehnung an DIN 38414-14
- mit einer um den Faktor 100 abgesenkten Bestimmungsgrenze von 0,1 µg/kg

## Eluatanalytik:

- in Anlehnung an DIN 38407-42
- aber 40 °C getrockneten. < 2 mm gesiebten Bodenproben
- Verzicht auf Filtration der Eluate
- mit einer abgesenkten Bestimmungsgrenze von 1 ng/L

Perfluorierte Carbonsäuren	Perfluorierte Sulfonsäuren	Polyfluorierte Verbindungen
PFBA*	PFBS	H4PFHxS (4:2 FTS)
PFPeA*	PFPeS	H4PFOS (6:2 FTS)
PFHxA	PFHxS	H4PFDS (8:2 FTS)
PFHpA	PFHpS	HFPO-DA (Gen X)
PFOA	PFOS	DONA (ADONA)
PFNA	PFNS	PFOSA
PFDA	PFDS	PFOSAA
PFUnDA		N-EtFOSA
PFDoDA		N-Et-FOSAA
PFTTrDA		

\*gelbe Markierung: 7 GFS-Werte  
 \*orange Markierung: 6 GOW-Werte



## Summenanalytik:

TOP-Assay des wässrigen Eluates und des Methanolextraktes



### 3) HGW: Methodik – Statistik Hintergrundwerte

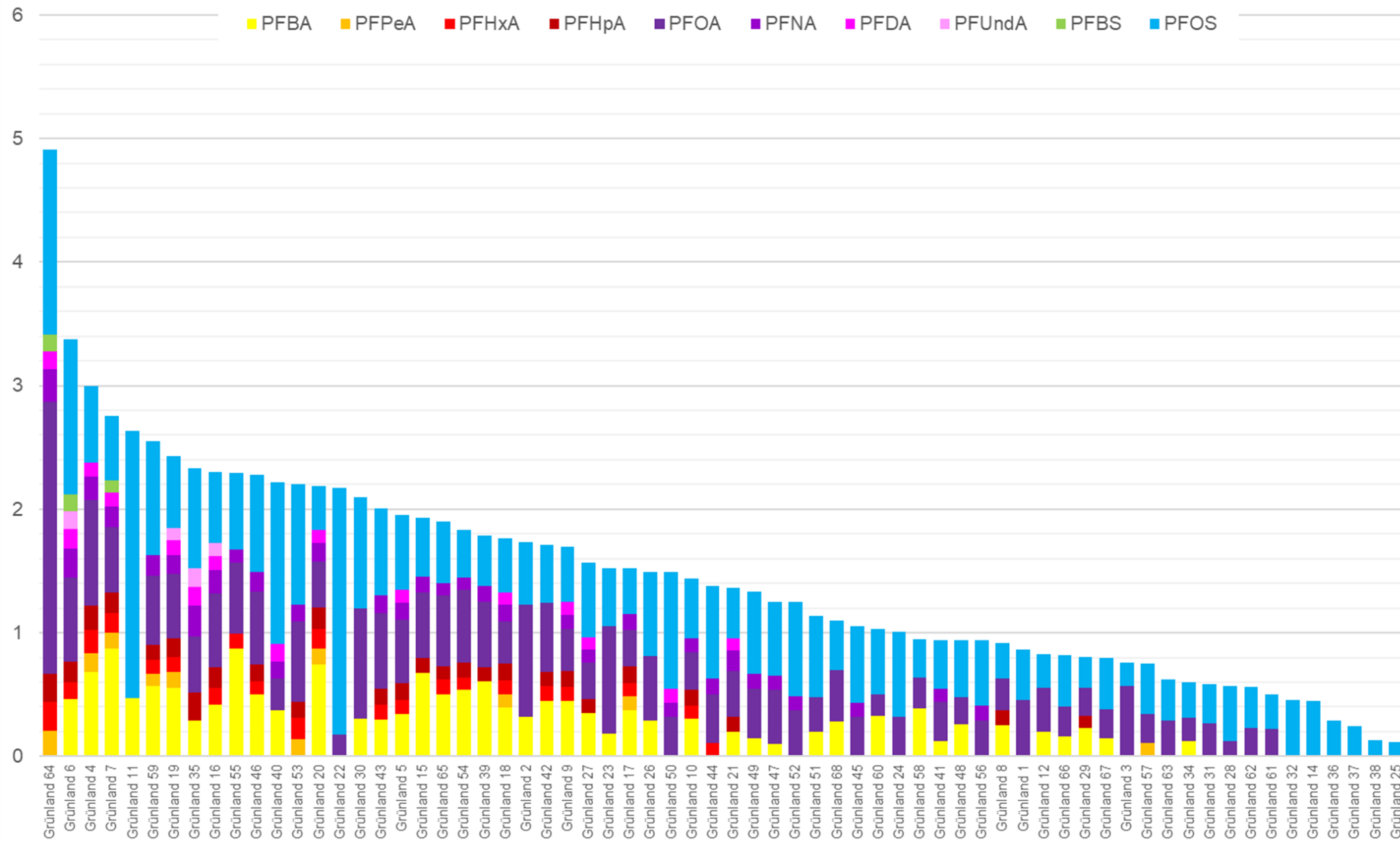
Fachliche Grundlage für die Ableitung der Hintergrundwerte war der Bericht „Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden“ der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz von 2017 (LABO 2017).

- Vorbereitend zur Ableitung von Hintergrundwerten für Einzelsubstanzen wurde die Verteilung der Daten geprüft, da die Methode zur Ausreißerbereinigung eine Normalverteilung voraussetzt.
- Waren die Daten nicht normalverteilt, so wurden sie zunächst logarithmisch transformiert, bevor dann eine Ausreißerbereinigung vorgenommen wurde. Durch die Transformation konnte jedoch nicht für alle Substanzen eine Normalverteilung erreicht werden. Da in den meisten Fällen aber mindestens eine Verbesserung der Verteilung eintrat, wurden keine weiteren Maßnahmen zur Korrektur vorgenommen. Normalverteilte Daten wurden ohne vorherige Transformation einer Ausreißer-Bereinigung unterzogen.

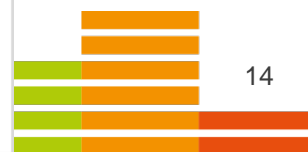
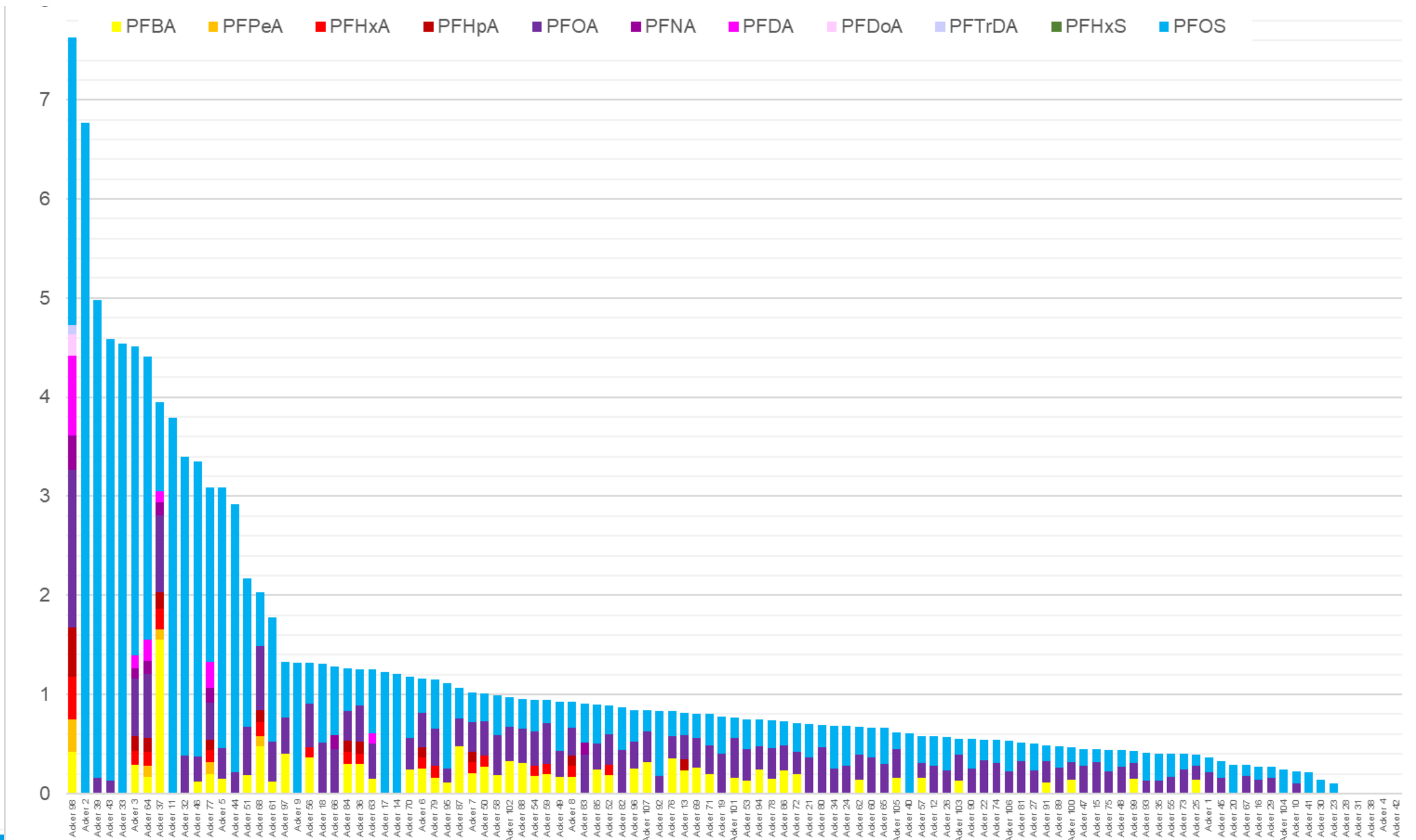
### 3) HGW: Methodik – Statistik Hintergrundwerte

- Die Identifikation und Elimination von Ausreißern aus den Datensätzen erfolgte in Excel 2016 nach der im LABO-Bericht „Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden“ (2017) empfohlenen Methodik, welche sich an der DIN EN ISO 19258 orientiert.
- Zuerst wurden dabei solche Messwerte, die unterhalb der Bestimmungsgrenze ( $< 0,1 \mu\text{g}/\text{kg}$  im Feststoff,  $< 1 \text{ ng}/\text{l}$  im Eluat) lagen, durch den Wert der halben Bestimmungsgrenze ( $0,05 \mu\text{g}/\text{kg}$  im Feststoff,  $0,5 \text{ ng}/\text{l}$  im Eluat) ersetzt.
- Anschließend wurden für jede Substanz das 25. und das 75. Perzentil, der Interquartilsabstand sowie der 1,5-fache Interquartilsabstand berechnet.
- Über die Subtraktion des 1,5-fachen Interquartilsabstandes vom 25. Perzentil bzw. die Addition zum 75. Perzentil wurden dann die Ausreißergrenzen definiert.
- Messwerte, die oberhalb der oberen Ausreißergrenze lagen, wurden entfernt. Werte unterhalb der unteren Ausreißergrenze wurden aus Plausibilitätsgründen (Messwerte generell sehr nah an der Bestimmungsgrenze) im Datensatz belassen.

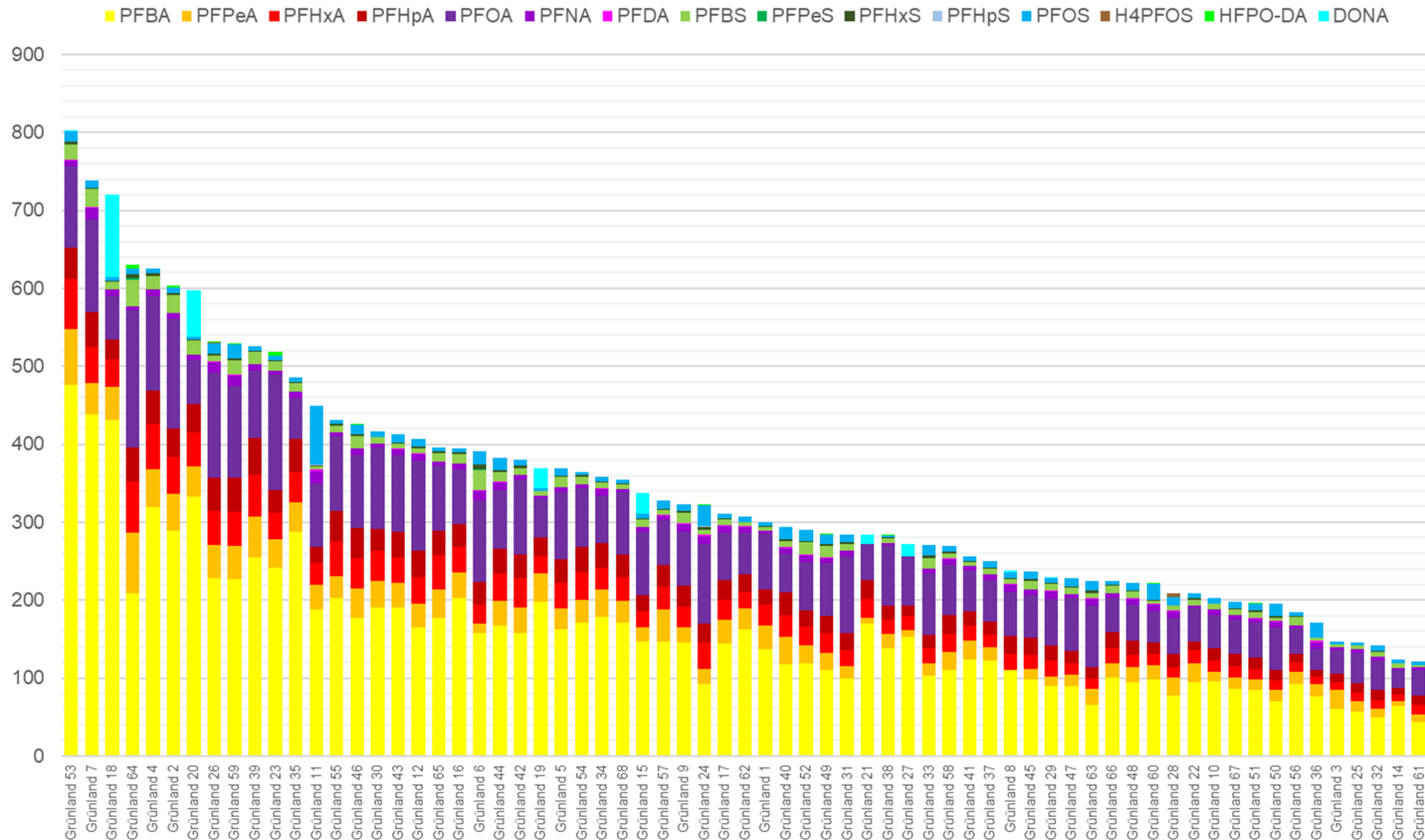
# 3) Hintergrundgehalte: Grünland-Oberböden Feststoff [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]



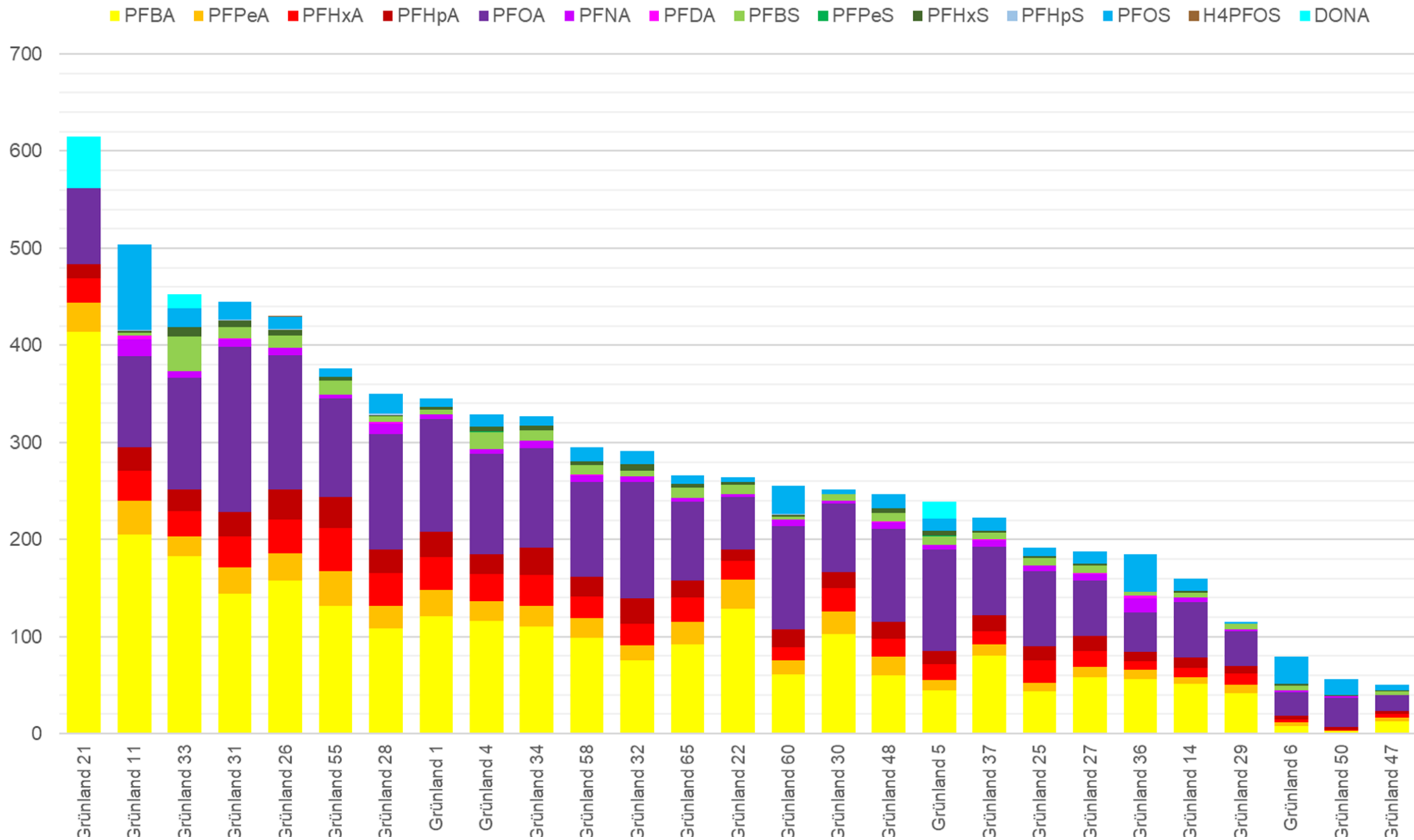
# 3) Hintergrundgehalte: Acker-Oberböden Feststoff [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]



### 3) Hintergrundgehalte: Grünland-Oberböden 2:1 Eluat [ng/L]

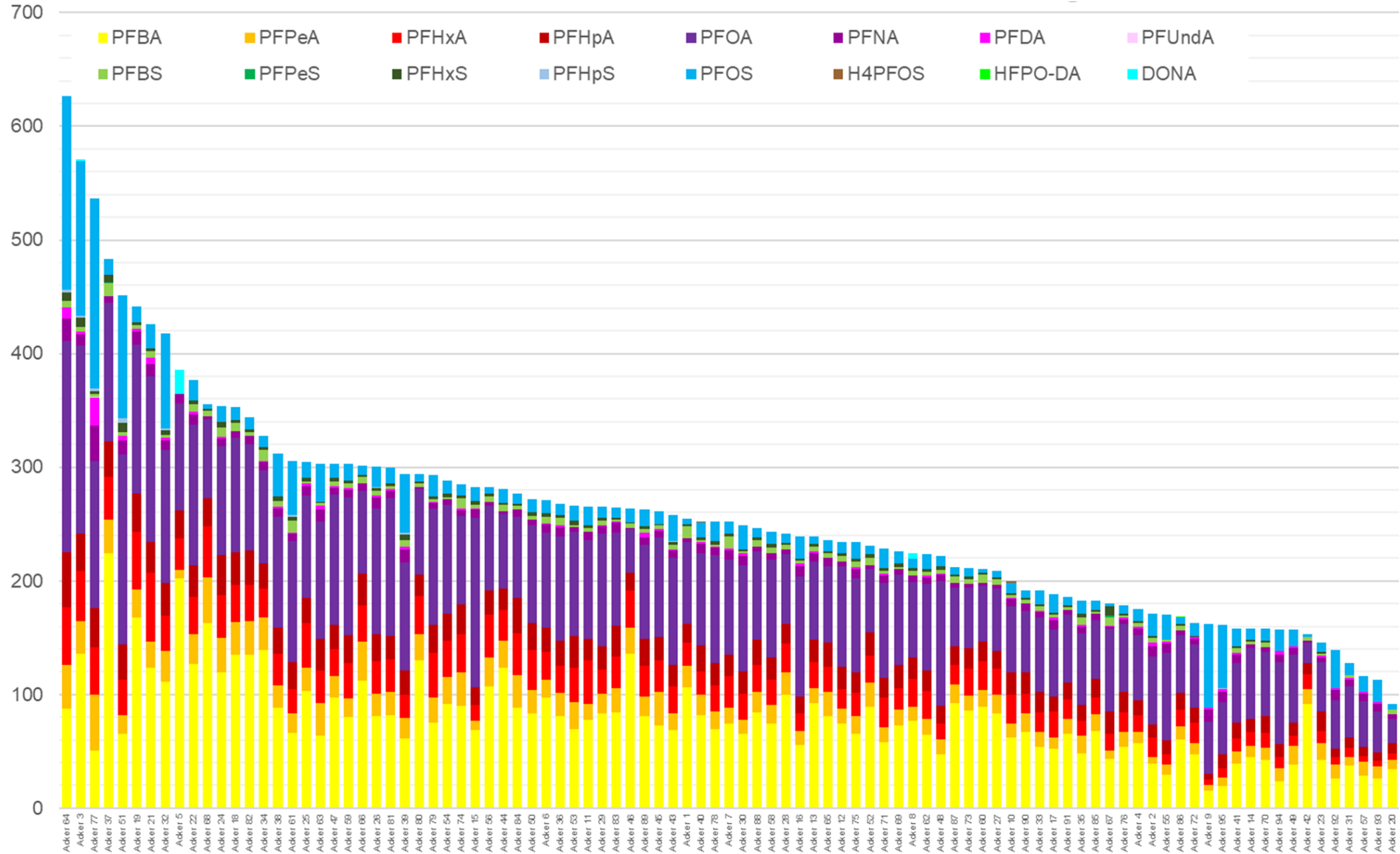


### 3) Hintergrundgehalte: Grünland-Unterböden 2:1 Eluat [ng/L]





# 3) Hintergrundgehalte: Acker-Oberböden 2:1 Eluat [ng/L]



### 3) Hintergrundwerte Feststoff (Einzelstoffe)

Fachliche Grundlage für die Ableitung der Hintergrundwerte war der Bericht „Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden“ der Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz von 2017.

Nutzung	n =	PFBA [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]			PFOA [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]			PFOS [ $\mu\text{g}/\text{kg}$ ]		
		50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.
<b>Grünland</b> Oberböden	68	0,23	<b>0,62</b>	1	0,33	<b>0,62</b>	2	0,46	<b>0,91</b>	3
<b>Acker</b> Oberboden	107	< 0,10	<b>0,30</b>	1	0,26	<b>0,42</b>	1	0,28	<b>0,73</b>	12
<b>Grünland</b> Unterboden	27	0,12	<b>0,36</b>	0	0,25	<b>0,57</b>	0	0,31	<b>0,48</b>	3
<b>Acker</b> Unterboden	41	*			< 0,10	<b>0,41</b>	0	< 0,10	<b>0,61</b>	2

### 3) Hintergrundwerte 2:1 Eluat (Einzelstoffe)

Nutzung	n=	PFBA			PFPeA			PFHxA		
		50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.
<b>Grünland</b> Oberboden	67	145	288	0	24	42	2	24	44	2
<b>Acker</b> Oberboden	95	75	126	2	16	29	0	24	38	1
<b>Grünland</b> Unterboden	27	86	165	1	20	31	0	22	34	0
<b>Acker</b> Unterboden	31	39	100	0	7	22	0	12	40	0
Nutzung	n=	PFHpA			PFOA			PFNA		
		50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.
<b>Grünland</b> Oberboden	67	24	42	0	65	118	0	7	9	4
<b>Acker</b> Oberboden	95	20	29	1	77	113	1	6	9	2
<b>Grünland</b> Unterboden	27	17	28	0	94	124	0	5	12	0
<b>Acker</b> Unterboden	31	8	31	0	40	168	0	3	9	0



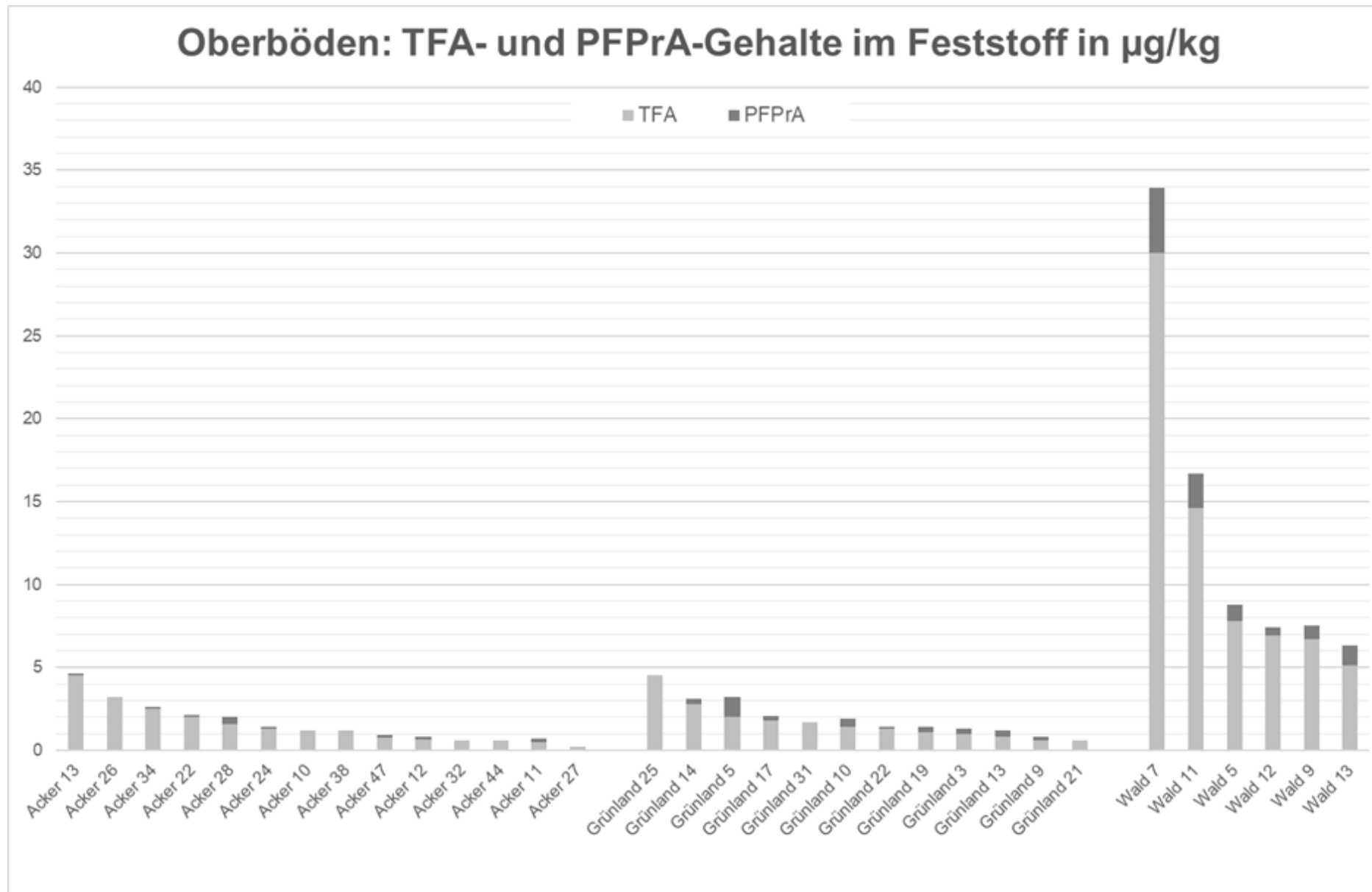
### 3) Hintergrundwerte 2:1 Eluat (Einzelstoffe und Summen)

Nutzung	n=	PFBS			PFHxS			PFOS		
		50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.
<b>Grünland</b> Oberboden	67	8	18	0	2	3	0	8	16	1
<b>Acker</b> Oberboden	95	4	7	0	2	3	3	11	19	9
<b>Grünland</b> Unterboden	27	6	14	1	2	6	0	13	28	1
<b>Acker</b> Unterboden	31	6	12	4	3	9	0	12	35	1

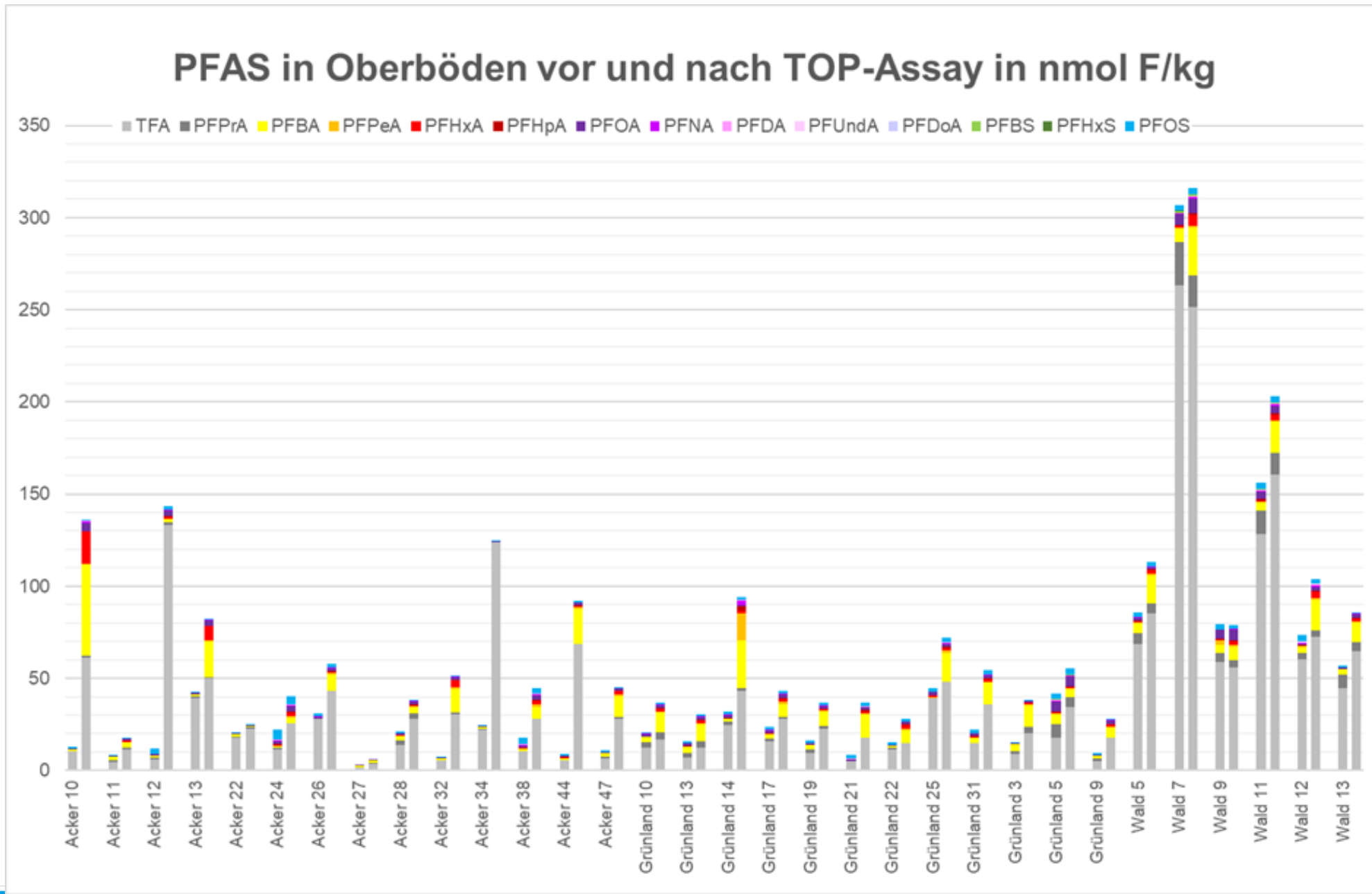
Nutzungsart	n=	Summe EFSA-4			Summe GFS-7			Summe GFS-/GOW-13		
		50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.	50. P.	90. P.	A.
<b>Grünland</b> Oberboden	67	82	145	0	254	470	0	309	552	0
<b>Acker</b> Oberboden	95	99	148	4	209	308	1	252	363	1
<b>Grünland</b> Unterboden	27	117	171	0	223	392	1	267	457	0
<b>Acker</b> Unterboden	31	69	200	0	122	361	0	144	414	0



### 3) HGW: Sonstige Untersuchungen und Befunde



### 3) HGW: Sonstige Untersuchungen und Befunde



# 3) HGW: Sonstige Untersuchungen und Befunde

## Non-Target Analytik / Suspect Screening (Dr. Hanna Joerss, Helmholtz-Zentrum Hereon)

- In den methanolischen Bodenprobenextrakten zehn ausgewählter Standorte wurde im Rahmen eines Teilprojekts ein Target-, Suspect- und Non-Target-Screening durchgeführt.
- Neben den im Projekt bereits bekannten PFAS wurden über Referenzstandards 6:8 PFPiA, PFTeDA, 6:2 FTSA sowie die **fluorierten Pflanzenschutzmittelwirkstoffe Bixafen, Fluopyram und Fluxapyroxad sicher identifiziert.**
- Unter 18 Substanzen mit geringerem Identifizierungsgrad waren sechs weitere fluorierte Pflanzenschutzmittelwirkstoffe und drei Transformationsprodukte, sowie 8:8 PFPiA, diSAmPAP und 6:2 6:2 diPAP sowie die PFPeS und PFNS.
- Aus vier identifizierten Pflanzenschutzmittelwirkstoffen mit mindestens einer C-CF<sub>3</sub>-Gruppe (Fluazinam, Fluopyram, Diflufenican, Flufenacet) kann im TOP-Assay TFA entstehen. Insbesondere der Abbau von Fluazinam ist eine mögliche Erklärung für die hohen TFA-Konzentrationen in den oxidierten Proben von zwei Standorten.

# 4) Zusammenfassung

- In NRW werden derzeit mehr als 160 PFAS-Fälle punktueller Ursachen bei den Bodenschutzbehörden bearbeitet. Weitere Erfassungen laufen.
- Darüber hinaus sind PFAS ubiquitär in den ländlichen Ober- und Unterböden Nordrhein-Westfalens nachweisbar (im 2:1 Eluat und in Feststoffuntersuchungen bei einer BG von 0,1 µg/kg).
- PFAS werden unter allen Nutzungen (Grünland, Acker und Wald) gemessen. Das Spektrum der vorgefundenen Einzelsubstanzen ist vergleichbar. Der Eintrag der PFAS muss demnach über atmosphärische Deposition erfolgt sein.
- Mittels TOP-Assay des Methanolextraktes konnte über Stichproben belegt werden, dass zusätzlich zu den mittels Target-Analytik nachweisbaren PFAS auch Precursor in den Böden vorhanden sind.
- Für ländliche Oberböden unter Acker- und Grünlandnutzung konnten Hintergrundwerte im Feststoff für drei Einzelsubstanzen (PFBA, PFOA und PFOS) errechnet werden.
- Für ländliche Oberböden unter Acker- und Grünlandnutzung konnten Hintergrundwerte im 2:1 Eluat für neun Einzelsubstanzen errechnet werden.



## 5) Ausblick

- Das LANUV hat zu den ländlichen Hintergrundgehalten und –werten an das MUNV berichtet. Die Veröffentlichung eines [LANUV-Fachberichtes 150](#) ist erfolgt.
- Aktuell läuft ein ergänzendes Zielvereinbarungsprojekt zu Hintergrundgehalten im urbanen Raum NRWs. Ergebnisse werden Ende 2024 erwartet.
- Die Eluat-basierten Regelungen für Umlagerungen gelten zunächst weiter.
- Ziel ist es, nach Ermittlung der Hintergrundwerte für den urbanen Raum die Erkenntnisse in den Verwaltungsvollzug umzusetzen und die Eluat-basierten Regelungen für Umlagerungen durch Feststoff-basierte Regelungen abzulösen.



### **Hintergrundgehalten und -werte von PFAS in Böden ländlicher Gebiete in Nordrhein-Westfalen**

LANUV-Fachbericht 150

## 6) Dank an alle UnterstützerInnen:

- Prof. Dr. Jens Utermann (ehem. MUNV NRW); Dora Miskovic, Dr. Heinz Neite, Jörg Leisner, Dr. Chris Bamminger, Phillip Pohlig, ... (LANUV NRW); Dr. Carsten Schilli, Daniel Kaiser und KollegInnen (Geologischer Dienst NRW)
- Dr. Frank Sacher und KollegInnen (TZW Karlsruhe), Dr. Hanna Joerss (Helmholz-Zentrum Hereon)
- an alle LandwirtInnen und FlächeneigentümerInnen, deren Flächen wir beproben durften
- alle KollegInnen der Bodenschutzbehörden NRWs, die uns bei dem Projekt unterstützt haben
- an alle KollegInnen bei der Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen, die uns unterstützt haben; insbesondere Frau Baum, Herr Dr. Heggemann und Frau Dr. Versteeg
- Dr. Anne Biegel-Engler (UBA), Dr. Hanna Ulrich (LfU), Ann-Kathrin Seeger (LUBW) und viele mehr!

## ... und herzlichen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Mareike Mersmann

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW  
Fachbereich Bodenschutz, Altlasten und Ökotoxikologie  
Email: [mareike.mersmann@lanuv.nrw.de](mailto:mareike.mersmann@lanuv.nrw.de)  
Tel. 02361 305 1345

Stefan Schroers

Ministerium für Umwelt, Naturschutz und Verkehr NRW  
Referat Bodenschutz, Altlasten und Deponien  
Email: [stefan.schroers@munv.nrw.de](mailto:stefan.schroers@munv.nrw.de)  
Tel. 0211 4566 307