

Die Teilproben wurden zu einer Mischprobe vereint, grobe Bestandteile entfernt, vorgesiebt (10 mm) und homogenisiert. Bei hoher Feuchte der Bodenproben und lehmig-tonigen Böden erfolgte eine Vorsiebung und Homogenisierung im Labor. Anschließend wurde die Mischprobe in verschleißbaren Metallbehälter gekühlt bei 6- 9°C ins Aufbereitungslabor (Fraunhofer IME) überführt. War keine sofortige Probenaufbereitung im Labor möglich, wurden die Proben bei > -18°C eingefroren.

Auf Standorten, bei denen keine detaillierten Standortbeschreibungen vorlagen, wurde eine vereinfachte Bodenuntersuchung durchgeführt. Dabei erfolgte am zentralen Probenahmepunkt mittels Bohrstockansprache die Ermittlung von Angaben zu Bodenhorizonten, deren Mächtigkeit, Bodenart, Bodenfarbe und dem Gehalt an Carbonaten.

Probenvorbereitung

Im Labor erfolgte eine Bestimmung der Trockensubstanzgehalte der feldfrischen Bodenproben nach DIN EN 15934: 2012-11 und die Siebung der Proben auf die Fraktion < 2mm. Die unmittelbar für die Untersuchung von PFAS vorgesehene Probenmenge (2 kg) wurde bei 40 °C luftgetrocknet und es erfolgte eine erneute Bestimmung der Trockensubstanzgehalte.

Für die Untersuchungen der PFAS-Gehalte im Feststoff wurden die Bodenproben entsprechend DIN 38414-14:2011 behandelt. Auf eine Mahlung und eine Siebung < 200µm wurde verzichtet, da im Rahmen der Normentwicklung die Vergleichbarkeit der gesiebten Proben (<2 mm) und der gemahlenen und anschließend kontrollgesiebten Proben (< 250µm) gezeigt werden konnte.

Für zukünftige Fragestellungen wurden weitere ca. 2 kg Probenmaterial bei < -18 °C als Rückstellprobe feucht eingefroren und am Fraunhofer IME eingelagert.

Bestimmung von Bodenkenngrößen

Zur Charakterisierung der Probenahmestandorte und Interpretation der Schadstoffgehalte wurden der Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff, der Humusgehalt, der pH-Wert, die Bodenart, die Korngrößenverteilung und die Trockenrohdichte nach den in Tabelle 1 genannten Verfahren bestimmt.

Tabelle 1 Methoden zur Bestimmung der Bodenkenngrößen

Kenngröße	Methode	Verfahrenshinweis
gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (TOC)	DIN EN 15936: 2022-09	Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) durch trockene Verbrennung
Humusgehalt	Bodenkundliche Kartieranleitung KA 5 (Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden, 2009)	Berechnet aus dem TOC-Gehalt*1,72 bei Mineralböden bzw. TOC-Gehalt*2 bei organischen Böden.
pH-Wert	DIN EN ISO 10390:2022-08	Suspension der feldfrischen oder luftgetrockneten Bodenprobe in CaCl ₂ -Lösung; Konzentration (CaCl ₂): 0,01 mol/l
Bodenart	Bodenkundliche Kartieranleitung KA 5 (Ad-hoc-Arbeitsgruppe Boden, 2009)	Fingerprobe im Gelände
Korngrößenverteilung	Guideline ASTM D422-63 (2007), Standard Test Method for Particle-Size Analysis of Soils. Diese Norm stellt die aktuelle Entsprechung zu DIN EN ISO 17892-4: 2017-04 dar.	Die Verteilung von Partikelgrößen größer als 75 Mikrometer wird durch Sieben bestimmt, die Verteilung von Partikelgrößen kleiner als 75 Mikrometer wird durch einen Sedimentationsprozess mit einem Aräometer bestimmt wird.
Trockenrohdichte		Bestimmung anhand des Durchmessers des Split-Tube-Samplers, der Probenahmetiefe und des im Labor bestimmten Trockensubstanzgehalts der Bodenproben

2.4 PFAS-Analytik

Die Untersuchungen der Bodenproben zur Bestimmung von PFAS-Gehalten und des TOP Assay in den Bodenproben wurden von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) im Rahmen eines Ressortforschungsprojekts des Bundesumweltministeriums durchgeführt. Detaillierte Informationen zu den Untersuchungsmethoden werden im Abschlussbericht „Bundesweite Hintergrundwerte für per- und polyfluorierte Chemikalien (PFAS) und weitere Schadstoffe in Böden“ (Piechotta, C. et al., 2027) dargestellt.

2.4.1 Untersuchungsspektrum

Tabelle 2 enthält eine Übersicht der in den Bodenproben analysierten PFAS-Verbindungen.

Tabelle 2 Übersicht der untersuchten PFAS-Verbindungen

Substanz	Abkürzung	Summenformel	CAS-Nummer
Perfluorcarbonsäuren			
Trifluoressigsäure	TFA (C2)	C2HF3O2	76-05-01
Perfluorbutansäure	PFBA (C4)	C4HF7O2	375-22-4
Perfluorpentansäure	PFPeA (C5)	C5HF9O2	2706-90-3
Perfluorhexansäure	PFHxA (C6)	C6HF11O2	307-24-4
Perfluorheptansäure	PFHpA (C7)	C7HF13O2	375-85-9
Perfluoroctansäure	PFOA (C8)	C8HF15O2	335-67-1
Perfluornonansäure	PFNA (C9)	C9HF17O2	375-95-1
Perfluordecansäure	PFDA (C10)	C10HF19O2	335-76-2
Perfluorundecansäure	PFUnDA (C11)	C11HF21O2	2058-94-8
Perfluordodecansäure	PFDoDA (C12)	C12HF23O2	307-55-1
Perfluortridecansäure	PFTTrDA (C13)	C13HF25O2	72629-94-8
Perfluortetradecansäure	PFTeDA (C14)	C14HF27O2	376-06-7
Perfluorhexadecansäure	PFHxDA (C16)	C16HF31O2	67905-19-5
Perfluoroctadecansäure	PFODA (C18)	C18HF35O2	16517-11-6
Perfluorsulfonsäuren			
Perfluorbutansulfonsäure	PFBS (C4)	C4HF9O3S	375-73-5
Perfluorhexansulfonsäure	PFHxS (C6)	C6HF13O3S	355-46-4
Perfluorheptansulfonsäure	PFHpS (C7)	C7HF15O3S	375-92-8
Perfluoroctansulfonsäure	PFOS (C8)	C8HF17O3S	1763-23-1
Perfluorundecansulfonsäure	PFDS (C10)	C10HF21O3S	335-77-3
weitere PFAS-Verbindungen (Vorläufer, Ersatzstoffe)			
Perfluoroctansulfonamid	PFOSA	C8H2F17NO2S	754-91-6
N-Methyl-Perfluoroctansulfonamid	N-MeFOSA	C9H4F17NO2S	31506-32-8
N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamid	N-EtFOSA	C10H6F17NO2S	4151-50-2
N-Methyl-Perfluoroctansulfonamidoessigsäure	N-Me-FOSAA	C11H6F17NO4S	2355-31-9
N-Ethyl-Perfluoroctansulfonamidoessigsäure	N-EtFOSAA	C12H8F17NO4S	2991-50-6
6:2 Fluortelomersulfonsäure	6:2 FTS (H4PFOS)	C8H5F13O3S	27619-97-2
8:2 Fluortelomersulfonsäure	8:2 FTS	C10H5F17O3S	39108-34-4
9-Chlorohexade-cafluoro-3-oxanonane-1-sulfonic acid	9Cl-PF3ONS	C8HClF16O4S	756426-58-1
8:2 Ungesättigte Fluortelomersäure	8:2 FTUCA	C10H2F16O2	70887-84-2
8:2 Polyfluoralkylphosphorsäurediester	8:2 diPAP	C20H9F34O4P	678-41-1
Hexafluorpropylenoxiddimersäure	HFPO-DA/ FRD-903/ GenX	C6HF11O3	13252-13-6
Perfluor-4,8-dioxa-3H-nonansäure	ADONA (DONA)	C7H2F12O4	919005-14-4

Neben den Perfluorcarbon- und Perfluorsulfonsäuren wurden auch 10 Vorläufersubstanzen (PFOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, 6-2-FTS, 8-2-FTS, 9Cl-PF3ONS, 8:2 FTUCA, 8:2 diPAP)¹ sowie zwei PFOA-Ersatzstoffe (GenX und ADONA)² untersucht. Die Auswahl entspricht der in ISO 21675:2019-10 gelisteten Verbindungen zzgl. TFA. Bei der Bestimmung der PFAS-Gesamtgehalte und des TOP-Assays wird die Summe aller verzweigten und unverzweigten Isomere der jeweiligen PFAS-Spezies (z.B. PFOS) erfasst.

Bis auf TFA wurden alle genannten Analyten in den 605 Bodenproben untersucht; TFA wurde an 93 Proben des ländlichen Raums analysiert. Der TOP-Assay wurde an 48 Proben (Teilmenge der TFA-Proben) durchgeführt, um darzustellen, ob zusätzlich zu den in Tabelle 2 genannte Vorläufersubstanzen weitere Vorläufer in den Böden vorhanden sind. Kriterien für die Auswahl von Proben für diese orientierenden Untersuchungen waren insbesondere: Berücksichtigung verschiedener Regionen, flächenhaft dominierende Humusklassen, Vorkommen von Vorläuferverbindungen und überwiegend mittleres-höheres Belastungsniveau von PFAS-Gesamtgehalten (C4-C10), um die Wahrscheinlichkeit der Quantifizierung der untersuchten Substanzen zu erhöhen.

2.4.2 Bestimmung von PFAS-Gesamtgehalten in Böden

Für die Untersuchungen der kurz- und langkettigen **PFAS-Gesamtgehalte (C4-C18)** im Feststoff wurden Bodenextrakte aus den bei 40 °C luftgetrockneten Proben nach DIN 38414-14: 2011 hergestellt (siehe auch Kapitel 2.3). Die PFAS-Verbindungen wurden nach DIN 38414-14: 2011 mittels LC-MS/MS (Agilent 6495C TQ-MS mit 1290 Infinity II HPLC) identifiziert und mittels der jeweiligen isotope markierten internen Standards quantifiziert.

Die Substanzen wurden aus der trockenen und homogenisierten Probe mit Methanol durch Ultraschall unterstützte Extraktion herausgelöst. Anschließend wurden die Analyten über eine Gradientenelution mittels Flüssigchromatographie (HPLC) separiert und die einzelnen Spezies mittels eines massenselektiven Detektors (Triple-Quadrupol-Massenspektrometer) identifiziert und quantifiziert. Hierzu wurden mindestens 0,5 g bis maximal 5 g einer Probe in einem 15 ml Zentrifugengefäß mit konischer Spitze (PE) mit einem Mix an isotope markierten PFAS dotiert und mit Methanol überschichtet (Menge variiert je nach Bodeneinwaage). Die Proben wurden mit in einem Gestell in das Ultraschallbad bei einer Badtemperatur von 40°C gesetzt und für 30 min mit Hilfe der Ultraschalleinwirkung extrahiert. Danach erfolgt wieder die Durchmischung mittels eines Reagenzglasschüttlers und die nochmalige Extraktion mittels Ultraschallbad für weitere 30 min. Abschließend wurden die Proben kräftig durchmischt und zum Sedimentieren des Probenmaterials für ca. 1 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Ein Aliquot des Probenextraktes von ca. 1 ml wurde über einen Spritzenmembranfilter mit einer Porengröße von 0,45 µm aus regenerierter Cellulose (RC) in ein Vial filtriert. War eine zusätzliche Reinigung von Probenextrakten notwendig, wurden 200 µl Probenextrakt auf 40 ml MilliQ-Wasser verdünnt und analog zur Norm DIN 38407-42: 2011 mittels eines schwachen Anionenaustauschers aufgearbeitet. Die Messlösungen müssen in einem Lösemittelgemisch von Wasser/Methanol 50%/50% (v/v) vorliegen. Dafür wurden 500 µl des gewonnenen Extrakts in ein Messvial, in welches vorher 500 µl Milli-Q Wasser vorgelegt worden sind, gegeben. Die Lösung wurde mittels Reagenzglasschüttler homogenisiert und damit nun für die Analyse mittels LC-MS/MS vorbereitet. Zur Überprüfung der Genauigkeit wurde eine von der Kalibrierung unabhängige Standardlösung hergestellt. Zur weiteren Überprüfung wurde eine Kontrollkarte geführt, in

¹ Vorläufersubstanzen sind unvollständig fluorierte Verbindungen (Polyfluoralkylsubstanzen), die durch biologischen oder chemischen Abbau zu langlebigen Perfluoralkylsäuren (PFAAs) wie Perfluorcarbonsäuren und Perfluorsulfonsäuren transformieren.

² ADONA und GenX wurden ab den späten 2000er-Jahren (ca. 2008/2009) als strukturell modifizierte Ersatzstoffe für die regulierte PFOA in der Fluorpolymer-Herstellung eingeführt.

welcher fünf ausgewählte PFAS-Spezies messtäglich kontrolliert wurden. Die Auftrennung der Analyten in der HPLC erfolgte mit Wasser mit 10 mM Ammoniumacetat (A) und Methanol (B) als Laufmittel. Als Chromatografie-Säule wurde eine Zorbax Eclipse Plus C18 100 mm x 3 mm, 1,8 µm (Agilent) mit optionaler Vorsäule Zorbax Eclipse Plus C18 100 mm x 3 mm, 1,8 µm (Agilent) verwendet. Das Gradientenprogramm ist in Tabelle 3 dargestellt. Das Injektionsvolumen beträgt 50 µl bei einer Flussrate von 0,4 ml/min und einer Säulentemperatur von 40°C.

Tabelle 3 Gradientenprogramm für die LC-Trennung von 30 PFAS-Spezies (C4-C18)

Zeit (min)	A (%)	B (%)
0,00 – 1,00	85	15
1,00 – 1,50	45	55
1,50 – 5,50	30	70
5,50 – 7,00	20	80
7,00 – 12,00	0	100
12,00 – 14,40	0	100
14,40 – 14,50	85	15
14,50 – 17,00	85	15

Zur Qualitätssicherung (QS) der Analysendaten und zur Absicherung der Messverfahren wurde ein zertifiziertes Referenzmaterial in regelmäßigen Intervallen gemessen. Verwendet wurde das zertifizierte Referenzmaterial "ISO 21675 - Native Stock Solution, Wellington Laboratories" (Wellington Laboratories, 2020), welches alle 30 Zielanalyten (C4-C18) in der Konzentration 100 ng/ml enthält. Nach sukzessiver Verdünnung kann dieses ZRM als QS- bzw. Kontrollstandard eingesetzt werden. Darüber hinaus werden sämtliche Reagenzien und Lösemittel regelmäßig auf mögliche Blindwerte getestet.

Für die Bestimmung der **TFA-Gesamtgehalte** wurde die folgende Methode angewandt:

- Die Extraktion von TFA erfolgte unter Verwendung einer wässrigen Natriumcarbonat (Na_2CO_3) -Lösung mit einem Extraktionsmittel-/Feststoff-Verhältnis von 4:1. Dazu wurden zunächst 2 g der zu untersuchenden Probe mit einer $^{13}\text{C}_2$ -TFA internen Standardlösung sowie einer 2%igen wässrigen Natriumcarbonat-Lösung (8 mL) versetzt, mittels Reagenzglasschüttler homogenisiert sowie mittels Ultraschallextraktion (30 min, RT) und nachfolgender Schüttelextraktion (Horizontalschüttler, 30 min, 300 min⁻¹) extrahiert. Der wässrige Extrakt wurde anschließend mit Ethylacetat (EtOAc) überschichtet und mit festem Natriumchlorid (NaCl) ausgesalzt. Für den Übergang von TFA in die organische Phase ist die protonierte TFA-Form erforderlich. Die Protonierung wird durch Ansäuern der Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) auf einen pH-Wert < 1 erreicht. Die Flüssig-Flüssig (L/L) -Extraktion erfolgt durch erneute Schüttelextraktion (Horizontalschüttler, 10 min, 300 min⁻¹). Zur Verbesserung der Phasentrennung wurde abschließend zentrifugiert (4000 rpm (g-Zahl: 3828); 22 °C; 5 min). Die obere EtOAc-Phase wurde nun für die nachfolgende Messung verwendet.
- Die instrumentelle TFA-Messung erfolgt mittels Flüssigchromatographie gekoppelt mit Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS; Agilent 6495C TQ-MS mit Agilent 1290 Infinity II HPLC). Zur chromatographischen Trennung wurde eine HILIC-Säule (Restek Raptor Polar X (2,1 mm × 30 mm, Partikelgröße 2,7 µm)) verwendet. Die Quantifizierung erfolgt auf Basis einer 7-Punkt Kalibrierung unter Verwendung eines zertifizierten nativen TFA-Standards

und eines zertifizierten $^{13}\text{C}_2$ -TFA isotopenmarkierten internen Standards. Die TFA-Identifizierung in den Messlösungen der Bodenproben erfolgt durch Vergleich der Retentionszeit mit dem authentischen TFA-Standard sowie durch Vergleich der Quantifier/Qualifier-Verhältnisse von Probe und Standard. Die zur Identifikation von TFA/ $^{13}\text{C}_2$ -TFA sowie zur Evaluierung der Selektivität und Spezifität des Verfahrens eingesetzten Referenzstandards wurden gemäß den Richtlinien der ISO/IEC 17025 (AT-1339) und ISO 17034 (AR-1463) zertifiziert. Nähere Informationen zur Bestimmung der TFA-Gesamtgehalte in den Bodenproben können Scholl, J. et al. (2025) entnommen werden.

Die Ermittlung der **Nachweis- und Bestimmungsgrenzen** für alle PFAS-Verbindungen erfolgte gemäß der in der DIN 32645:2008 beschriebenen Kalibriergeradenmethode. Die Nachweisgrenze (NWG) definiert den untersten Wert eines Messverfahrens, bis zu dem ein Analyt mit einer hinlänglichen Genauigkeit nachgewiesen werden kann. Die Bestimmungsgrenze (BG) definiert den Mindestgehalt eines Analyten, der unter Berücksichtigung einer festgelegten Präzision quantifiziert werden kann. Zur Quantifizierung von Proben mit geringer Belastung wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gegenüber DIN 38414-14:2011 sehr deutlich abgesenkt. Im Normverfahren liegt der untere Anwendungsbereich für PFAS (ohne TFA) bei $10\ \mu\text{g}/\text{kg}$ Trockenmasse. Die erreichten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die Ermittlung von PFAS-Gesamtgehalten in dem angewendeten Verfahren können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4 Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für PFAS-Gesamtgehalte im Boden

	Nachweisgrenze [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]		Nachweisgrenze [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g}/\text{kg}$ TS]
TFA	0,048	0,162	PFHpS	0,0057	0,018
PFBA	0,0053	0,016	PFOS	0,0042	0,013
PFPeA	0,0043	0,014	PFDS	0,0078	0,024
PFHxA	0,0020	0,007	PFOSA	0,0062	0,020
PFHpA	0,0024	0,008	N-MeFOSA	0,0096	0,030
PFOA	0,0022	0,007	N-EtFOSA	0,0047	0,015
PFNA	0,0052	0,016	N-MeFOSAA	0,005	0,016
PFDA	0,0026	0,008	N-EtFOSAA	0,0079	0,024
PFUnDA	0,0042	0,013	6-2 FTS	0,0037	0,012
PFDoDA	0,0047	0,015	8-2 FTS	0,0039	0,013
PFTTrDA	0,0065	0,020	9CI-PF3ONS	0,0053	0,017
PFTeDA	0,0048	0,015	8-2 FTUCA	0,0037	0,012
PFHxDA	0,0055	0,018	8-2 diPAP	0,0108	0,032
PFODA	0,0112	0,032	HFPO-DA	0,0077	0,023
PFBS	0,0033	0,011	ADONA	0,0018	0,006
PFHxS	0,0058	0,018			

Eine zentrale Verfahrensgröße zur Beurteilung der Präzision und Zuverlässigkeit von Messergebnissen ist die **erweiterte Messunsicherheit**. Sie gibt an, wie stark einzelne Messwerte um den wahren Wert streuen und sollte bei der Beurteilung von Messergebnissen berücksichtigt werden. Die Abschätzung der erweiterten Messunsicherheit (siehe Tabelle 5) erfolgte seitens BAM mittels nachfolgend beschriebener Hausmethode: Die Standard-Messunsicherheit u setzt sich aus einer zufälligen Komponente u_r und einer systematischen Komponente u_{bias} zusammen. Die zufällige Komponente wird aus der Laborpräzision abgeschätzt und die Berechnung für u_{bias} erfolgte aus den Daten für die Richtigkeit des Analyseverfahrens durch Vergleich der dotierten und gemessenen Konzentrationen. Die kombinierte Standard-Messunsicherheit u ergibt sich gemäß folgender Formel als Wurzel der Summe der quadrierten Einzelunsicherheiten:

$u = \sqrt{(u_r^2 + u_{bias}^2)}$. Durch Multiplikation der kombinierten Standardunsicherheit mit einem Erweiterungsfaktor $k=2$ ergibt sich die erweiterte Messunsicherheit U , welche einem Konfidenzniveau von etwa 95% entspricht.

Tabelle 5 **Erweiterte Messunsicherheit der Bestimmung von PFAS-Gesamtgehalten in Böden**

	erweiterte Messunsicherheit [%]		erweiterte Messunsicherheit [%]
TFA	17	PFHpS	15
PFBA	52	PFOS	33
PFPeA	18	PFDS	23
PFHxA	20	PFOSA	14
PFHpA	14	N-MeFOSA	36
PFOA	20	N-EtFOSA	29
PFNA	18	N-MeFOSAA	21
PFDA	34	N-EtFOSAA	18
PFUnDA	14	6-2 FTS	18
PFDoDA	28	8-2 FTS	24
PFTTrDA	24	9CI-PF3ONS	15
PFTeDA	8	8-2 FTUCA	12
PFHxDA	20	8-2 diPAP	25
PFODA	24	HFPO-DA	21
PFBS	14	ADONA	9
PFHxS	19		

2.4.3 TOP Assay

Neben den in Tabelle 2 aufgeführten Vorläuferverbindungen existieren unzählige weitere Vorläufer, die mit der Standardanalytik nicht erfassbar sind. Um das Ausmaß der Belastung mit unbekannten Vorläufern abzuschätzen, kann der TOP-Assay (Total Oxidizable Precursor Assay) von Houtz & Sedlak (2012) angewendet werden. Durch eine alkalische Oxidation mit Peroxodisulfat werden bei Temperaturen von 85 °C (+/- 3 °C) Vorläufer in bestimmbare Perfluorcarbonsäuren (PFCA) umgewandelt. Durch eine Gehaltsbestimmung der PFCA vor und nach Oxidation kann der Gehalt an Vorläuferverbindungen (semi-)quantifiziert werden.

Durchführung des Top-Assays:

Die Bodenextraktion erfolgt gemäß DIN 38141-14:2011. Dabei wurde eine definierte Probenmenge eingewogen und mit 10 ml Methanol komplett überschichtet, 30 Sekunden lang manuell geschüttelt, 30 Minuten bei 40 °C in ein Ultraschallwasserbad gestellt, anschließend homogenisiert und erneut in das Ultraschallbad gestellt. Nach Zentrifugation der so gewonnenen Boden-Methanol-Suspension wurde der Überstand dekantiert und bis zur weiteren Verwendung oder Messung bei 4 °C gelagert.

Zur Durchführung des TOP-Assays wurde ein Aliquot des Extrakts zunächst unter einem Stickstoffstrom bis zur Trocknung eingeeengt und anschließend in einer Kaliumperoxodisulfat-Lösung rekonstituiert. Durch die Zugabe von Natriumhydroxid wurde ein pH-Wert von mindestens 13 eingestellt. Die Proben wurden dann für 24 Stunden bei 80 °C gelagert und nach Abschluss der Oxidationsreaktion zum Abkühlen bei +4°C gelagert.

Nach der Oxidation erfolgte die Neutralisation der Proben durch Zugabe von Ameisensäure. Um die hohe Salzfracht abzutrennen, schloss sich eine Festphasenextraktion an. Der daraus resultierende organische Extrakt wurde unter einem Stickstoffstrom bei 40 °C eingeeengt und der Rückstand in jeweils 500 µl Methanol sowie MilliQ-Wasser rekonstituiert. Die finale Analyse der Lösung erfolgte mittels LC-MS/MS.

Zur Qualitätssicherung des TOP-Assays wurde die Probe mit der isotopenmarkierten Vorläuferverbindung $^{13}\text{C}_8$ -PFOSA dotiert, welche während des Oxidationsprozesses zu $^{13}\text{C}_8$ -PFOA reagiert. Eine quantitative Umsetzung dieses Standards gilt dabei als Indikator für die erfolgreiche Durchführung des Assays.

2.5 Datenauswertung

Bereinigung des Datensatzes

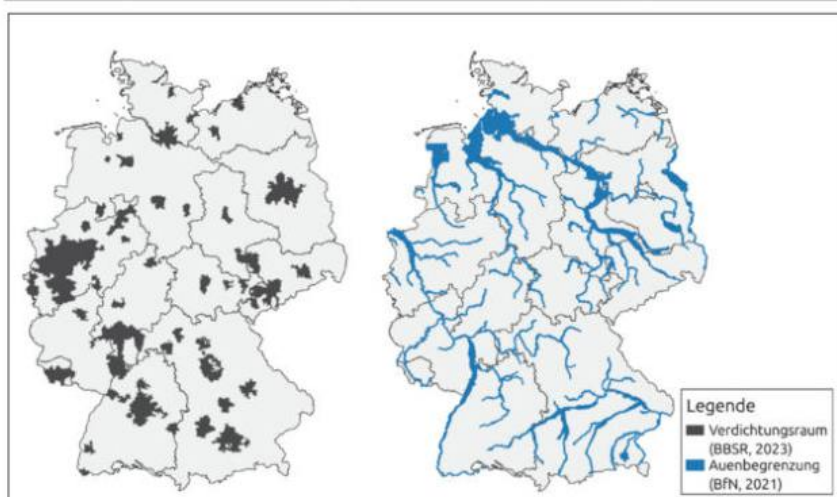
In einem ersten Schritt war zu prüfen, ob beprobte Standorte auf Grund ihrer Lage in Verdichtungsräumen oder rezenten Auen von der Datenauswertung auszuschließen sind (siehe Kapitel 2.2). Grundlage für diese Prüfung waren (a) die Karte der Verdichtungsräume des *Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung* (BBSR, 2023) und (b) die interaktive Karte „Flussauen in Deutschland“ des *Bundesamtes für Naturschutz* (BfN, 2021):

- a) Die Karte der Verdichtungsräume des BBSR basiert auf einem Beschluss des Hauptausschusses der Ministerkonferenz für Raumordnung (MKRO) vom 07.09.1993. Bei der aktuellen Ausweisung wurden die ursprünglichen Festlegungen an die nachfolgenden Gebietsänderungen angepasst (Stand 2023).
- b) Die Abgrenzung von Flussauen nach BfN erfolgt über die Definition von Überflutungsflächen, die durch den Einfluss des Gewässers (Grundwasserstand, Hochwasserereignisse) geprägt sind, wie im "Auenzustandsbericht 2021" (Koenzen, U. et al., 2021) dargelegt. Die Abgrenzung wird für die großen Flüsse Deutschlands (Rhein, Elbe, Donau, Weser, Ems, Oder) sowie deren direkte Zuflüsse durchgeführt. Erfasst werden die Auen von 79 Flüssen auf einer Länge von rund 10.000 Flusskilometern – unterschieden nach rezenter Aue und Altaue.

Abbildung 2 enthält eine räumliche Darstellung der Lage von Verdichtungsräumen und rezenten Auen. Lag ein Standort innerhalb eines Verdichtungsraumes, aber die Grenze zum ländlichen Raum war weniger als 1 km entfernt, so wurden diese Standorte bei der Auswertung berücksichtigt. Dieses Vorgehen wurde gewählt, um der Problematik der Ungenauigkeiten bei der Koordinatenaufnahme mittels GPS-Gerät zu begegnen. Außerdem dient es dazu, Acker- und Grünlandstandorte, die aufgrund ihrer Ausdehnung sowohl im als auch außerhalb des definierten Verdichtungsraumes liegen können, in die weitere Analyse aufzunehmen.

Als Ergebnis der hier durchgeführten Prüfung wurden 31 Standorte aus Verdichtungsräumen und zwei Standorte in rezenten Auen von den Datenauswertungen ausgeschlossen.

Abbildung 2 Verdichtungsräume und Abgrenzung von Flussauen



Datenbasis Verdichtungsräume: Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR), *Laufende Raumbbeobachtung des BBSR*, Stand 2023

Geometrische Grundlagen: Bundesamt für Kartografie und Geodäsie (BKG), *Verwaltungsgebiete VG250*, Stand 2024

Datenbasis Auenbegrenzungen: Bundesamt für Naturschutz (BfN), *Auenzustand – rezente Flussauen*, Stand 2021

Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

Umgang mit Messwerten unterhalb von Bestimmungs- und Nachweisgrenzen

Für die statistische Datenanalyse und Berechnung von Hintergrundwerten wurden Analyseergebnissen, die (a) unterhalb der substanzspezifischen Bestimmungsgrenze aber oberhalb der Nachweisgrenzen liegen durch die halbe Bestimmungsgrenze ersetzt oder (b) nicht nachweisbar waren auf „null“ gesetzt. Analog wurde bei der Bildung von PFAS-Summenwerten vorgegangen.

Ermittlung von Differenzierungskriterien

Die räumliche Verteilung der Hintergrundgehalte für organische Schadstoffe in Böden spiegelt häufig regionale Immissionssituationen wider, welche die Höhe der Stoffgehalte maßgeblich bestimmen. Da diese regionstypischen Einflüsse dazu führen können, dass ein bundesweit gewonnener Datensatz unter Umständen keine homogene Grundgesamtheit darstellt, müssen die Messergebnisse für die Auswertung gegebenenfalls geclustert werden. Des Weiteren können standortspezifische Parameter – zum Beispiel Lagerungsdichten oder Humusgehalte – einen signifikanten Einfluss auf die Verteilung der Gehalte von Schadstoffen in Böden haben.

Anhand der ermittelten PFAS-Gesamtgehalte (C4-C18) und separat für TFA wurde mit Hilfe statistischer Methoden untersucht, ob (a) eine räumliche Clusterung der PFAS-Gehalte vorzunehmen ist und (b) mit welchen Bodenkenngößen und sonstigen Standortparametern die Analyseergebnisse korrelieren.

(a) Prüfung regionaler Abhängigkeiten der Messergebnisse

Durch optische Analyse der Verteilung der Analyseergebnisse mittels GIS und der Verwendung von Tukey-Tests, Withney-Mann-Tests und einer Principal Component Analysis (PCA) wurde geprüft, ob eine räumliche Clusterung der PFAS-Gehalte vorliegt. Tukey-Test und Whitney-Mann-Test setzen nicht das Vorliegen normalverteilter Zufallsvariablen voraus. Die PCA ist mit nicht normalverteilten Variablen möglich, wird für diese aber nicht als optimales Verfahren angesehen. Um eine regionale Clusterung statistisch zu prüfen, wurde die Abhängigkeit der Lage der Untersuchungsstandorte in den folgenden naturräumlichen Großlandschaften (BfN, 2022) untersucht (siehe ergänzend Abbildung 3):

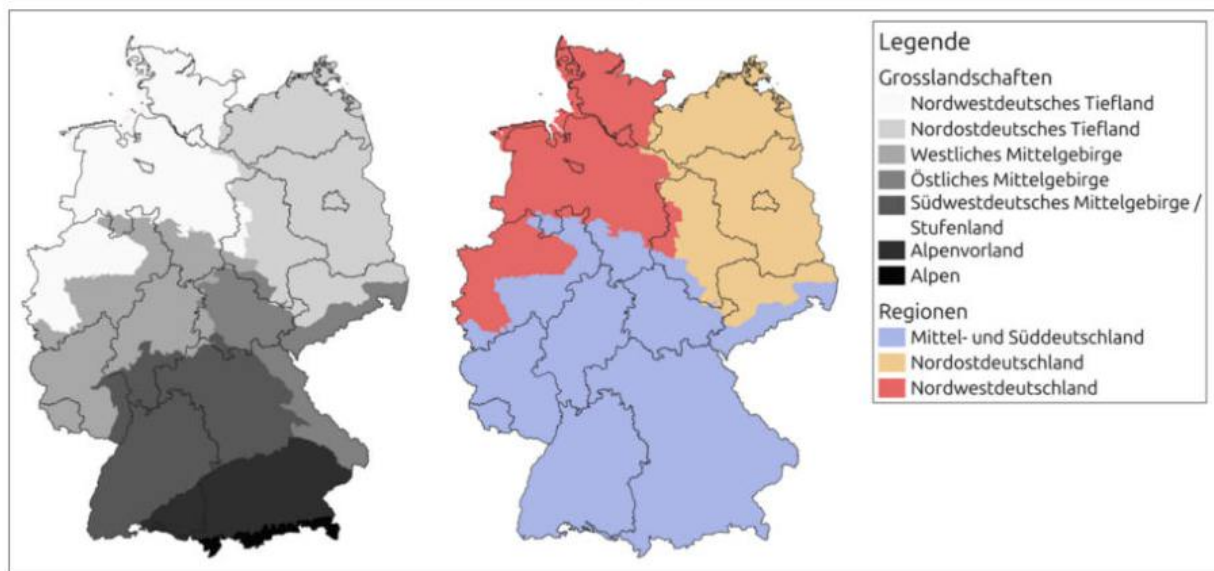
- ▶ Nordostdeutsches Tiefland
- ▶ Nordwestdeutsches Tiefland
- ▶ Westliche Mittelgebirge
- ▶ Östliche Mittelgebirge
- ▶ Südwestdeutsches Mittelgebirge / Stufenland
- ▶ Alpenvorland
- ▶ Alpen

Die räumliche Zuordnung der Probenpunkte erfolgte mittels Geografischen Informationssystem (GIS) über die Lage der Großlandschaften aus dem WMS-Kartendienst der "Naturräumlichen Gliederung Deutschlands" des BfN (BfN, 2022).

In der Ausgangsvariante wurde geprüft, inwiefern die Ergebnisse innerhalb der Großlandschaften geclustert werden können. Die Ergebnisse sprachen dafür, die fünf Großlandschaften Westliche Mittelgebirge, Östliche Mittelgebirge, Südwestdeutsches Mittelgebirge/Stufenland, Alpenvorland und Alpen zu einer Einheit „Mittel-/Süddeutschland“ zusammenzufassen. Die Analyse der regionalen Clusterung wurde anschließend für die drei

Regionen Nordostdeutsches Tiefland, Nordwestdeutsches Tiefland und die zusammengefasste Region Mittel-/Süddeutschland wiederholt (siehe Abbildung 3).

Abbildung 3 Naturräumliche Großlandschaften des BfN und zusammengefasste regionale Cluster für die Ableitung von Hintergrundwerten



Datenbasis Großlandschaften: BfN, *Biogeografische Regionen und naturräumliche Haupteinheiten Deutschlands*, Stand 2011
 Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

Nach der regionalen Clusterung wurden anhand von Histogrammen der Rohdaten aller Einzelsubstanzen sowie zugehörigen Quantil-Quantil-Diagramme (Q-Q-Plots) eingeschätzt, ob die Gültigkeit für die Annahme einer Normalverteilung gegeben ist. Dieses Vorgehen wurde für logarithmisch-transformierte Daten für alle Substanzen wiederholt. Im Ergebnis wurden fortan alle Analysen an den logarithmierten Daten vorgenommen, da die Abweichung von einer Normalverteilung für die unlogarithmierten Daten zu gravierend ausfiel.

(b) Abhängigkeiten der Messergebnisse von Standortparametern / Bodenkenngößen

Mit Hilfe eines Kendall-Tau-Tests wurde der Datensatz auf Korrelationen zwischen den Analyseergebnissen und Standortparametern / Bodenkenngößen untersucht. Zu letzteren gehören die mittleren Niederschläge auf Basis der 1-km-Rasterdaten des Deutschen Wetterdienstes (DWD, 2025) am Ort der Probennahme, die Geländehöhe, Bodenart, Humusgehalt, pH-Wert, Trockenrohdichte, Trockensubstanz (frisch/trocken). Die Erkenntnisse dieser Untersuchung wurden genutzt, um anschließend mit Hilfe von multiplen linearen Modellen die erklärenden Variablen für die Verteilung von PFAS-Gehalten in Böden zu bestimmen.

Identifizierung und Eliminierung von untypisch belasteten Bodenproben

Die Identifizierung und Eliminierung von untypisch belasteten Bodenproben erfolgte anhand von logarithmierten PFAS-Gehalten nach der Bildung von Stichproben entsprechend den Ergebnissen der o.g. Untersuchung von Differenzierungskriterien. Die Bestimmung der Ausreißer und Extremwerte wurde entsprechend den Vorgaben der LABO durchgeführt (LABO, 2017). Extremwerte sind demnach Werte, die außerhalb des 3fachen Interquartilabstandes (IQR) unterhalb oder oberhalb des 25. bzw. 75. Perzentils liegen. Ausreißer sind als Werte definiert, die lediglich den 1,5fachen IQR von diesen Grenzen entfernt liegen. Ausreißer und Extremwerte in Richtung unteren Rand der Verteilung wurden nicht ausgeschlossen, weil es

durch den Umgang mit Messwerten kleiner der Nachweis- und Bestimmungsgrenze zu Diskontinuitäten in den Datenreihen kommt (Sprünge auf „Null“ oder die halbe Bestimmungsgrenze).

Die technische Definition von Ausreißern und Extremwerten deckt sich sehr gut mit der zusätzlich durchgeführten optischen Analyse auffälliger Einzelpunkte und der Lage von Beprobungspunkten in der Nähe bekannter Quellen. Den IQR, der die Streuung des jeweiligen Datensatzes berücksichtigt, als Lagemaß zu verwenden, hat sich als robustes Werkzeug erwiesen, um auffällige Belastungen zu identifizieren. Die Bereinigung erfolgte für die jeweiligen Stichproben separat. Bei der Zusammenlegung von Stichproben für die Auswertung in Hinblick auf stichprobenübergreifende Hintergrundwerte wurde die Bereinigung separiert für die Humusklassen mit mindestens 10 Analysenergebnissen und humusklassenübergreifend durchgeführt.

Die Identifizierung von Ausreißern und Extremwerten für die Summe der Gehalte ausgewählter PFAS-Verbindungen erfolgte nach denselben statistischen Kriterien. Zunächst wurden die Ausreißer und Extremwerte der Einzelverbindungen unter Berücksichtigung der Humusklassen eliminiert. Aus den verbliebenen Messergebnissen wurden die Summenparameter berechnet. Anschließend erfolgte erneut eine Ausreißer- und Extremwertbereinigung des Summenparameters nach denselben Vorgaben. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass auffällige Einzelproben bei der Summierung nicht überdeckt werden und damit die folgende Perzentilberechnung nicht fälschlich erhöhen.

Berechnung von Hintergrundwerten

Aus dem bereinigten Datensatz wurden das 50., 75. und 90. Perzentil für die jeweiligen Stichproben errechnet. Für die Ermittlung von Hintergrundwerten ist entsprechend LABO (2017) eine Mindestprobenzahl von $n=20$ erforderlich. Bei kleineren Datensätzen (15-19 Messwerten) kann zur Orientierung über die Höhe der Belastung der Median (50. Perzentil) angegeben werden.

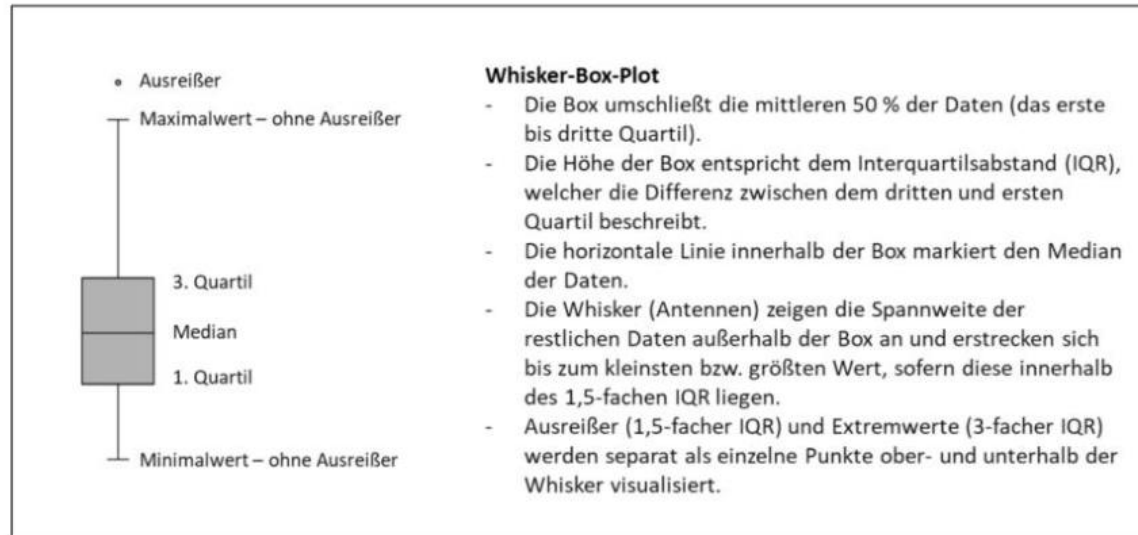
Die Perzentilberechnungen für die Nutzungsarten Acker und Grünland erfolgten einerseits für Gesamtdeutschland (bundesweit), andererseits für die drei Regionen Nordost-Deutschland, Nordwest-Deutschland und Mittel- /Süddeutschland. Dabei wurden sowohl Perzentile für die einzelnen Humusklassen h1 bis h5 und humusklassenübergreifend berechnet (auch hier ohne Berücksichtigung der Humusklassen h6 und h7). Lagen mehr als 20 Probenpunkte vor, wurden alle Perzentile angegeben. Lagen 15 bis 19 Probenpunkte vor, wurde lediglich das 50. Perzentil berechnet. Bei weniger als 15 Probenpunkten wurde keine Perzentilberechnung durchgeführt.

Visualisierung der bundesweiten Verteilung der PFAS-Gehalte

(a) Box-Whisker-Plot

Zur Visualisierung der Verteilung und Streuung der Messergebnisse wurden Box-Whisker-Plots erstellt.

Abbildung 4 schematische Darstellung und Erläuterung von Whisker-Box-Plots



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

(b) Kartendarstellungen

Bundesweiten Karten zur Verteilung der PFAS-Gehalte in Böden sind in Anhang B dargestellt. Zur Erstellung der Karten wurden die Messergebnisse für jede Verbindung anhand der zuvor abgeleiteten bundesweiten Perzentile in eine der folgenden Klassen zugeordnet:

- ▶ Messergebnis kleiner oder gleich dem 25. Perzentil,
- ▶ Messergebnis größer als das 25. Perzentil aber kleiner oder gleich dem 50. Perzentil,
- ▶ Messergebnis größer als das 50. Perzentil aber kleiner oder gleich dem 75. Perzentil und
- ▶ Messergebnis größer als das 75. Perzentil.

Dieses Vorgehen bietet sich an, um (a) Acker- und Grünlanddaten mittels Perzentilklassen zu normieren und gemeinsam darstellen zu können sowie (b) regionale Effekte direkt sichtbar zu machen. Regionen mit höheren Hintergrundgehalten heben sich direkt von Regionen mit niedrigen Hintergrundgehalten ab.

- ▶ Für perfluorierte Carbon- und Sulfonsäuren, deren Messwerte überwiegend unterhalb der Bestimmungs- oder Nachweisgrenzen liegen, wurde eine Kartendarstellung (siehe Anhang C) gewählt, in der die Messergebnisse wie folgt differenziert werden:
- ▶ Substanz nicht nachweisbar,
- ▶ Messergebnis kleiner Bestimmungsgrenze und
- ▶ Messergebnis größer Bestimmungsgrenze.

Bei PFAS-Verbindungen, die nur in seltenen Fällen detektiert oder quantifiziert werden konnten, wurde auf eine Kartendarstellung verzichtet.

3 Untersuchungsergebnisse

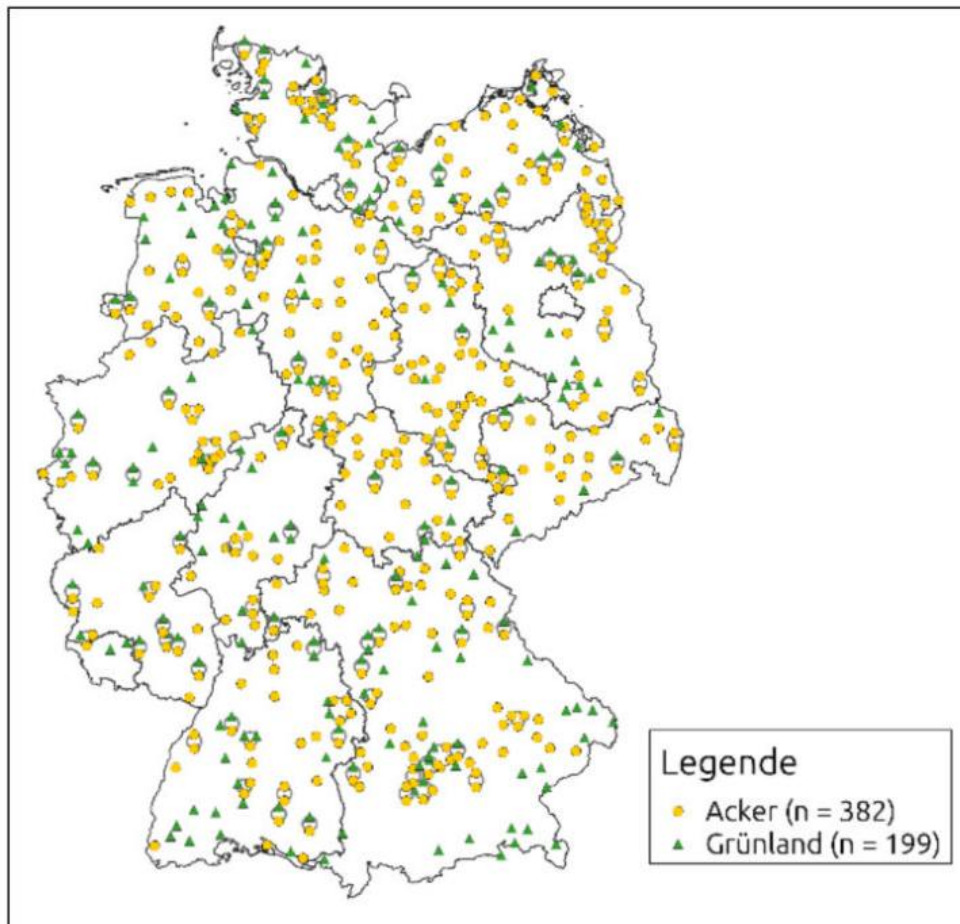
3.1 Untersuchungsstandorte und Differenzierungskriterien

3.1.1 Standorte für die Ermittlung von bundesweiten Hintergrundwerten für PFAS in landwirtschaftlich genutzten Oberböden des ländlichen Raums

Nach Ausschluss der Analyseergebnisse der Proben von Standorten in Verdichtungsräumen und rezenten Auen bilden die Untersuchungsergebnisse von 382 Acker- und 199 Grünlandstandorten die Datenbasis für die Ermittlung bundesweit typischer PFAS-Gesamtgehalte für Acker- und Grünland-Oberböden des ländlichen Raums.

In Abbildung 5 ist die räumliche Verteilung der Standorte dargestellt. Der Tabelle 6 kann die nach Bundesländern differenzierte Probenanzahl für Acker und Grünland entnommen werden.

Abbildung 5 Lage der Untersuchungsstandorte



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

Tabelle 6 Nach Bundesländern differenzierte Anzahl der im ländlichen Raum untersuchten Acker- und Grünlandstandorte

Land	Probenanzahl			Land	Probenanzahl		
	Acker	Grünland	Summe		Acker	Grünland	Summe
BB	35	16	51	RP	14	10	24
BW	28	22	50	SL	1	2	3
BY	65	45	110	SH	23	16	39
HE	14	13	27	SN	22	5	27
MV	36	12	48	ST	34	7	41
NI	62	30	92	TH	24	7	31
NW	24	14	38	BE, HB, HH	---	---	---

3.1.2 Kriterien für die Differenzierung von PFAS in landwirtschaftlich genutzten Oberböden des ländlichen Raums

PFAS – Gesamtgehalte (C4-C18)

Im Rahmen der Cluster- und Korrelationsanalysen konnten für die Gesamtgehalte der kurz- und langkettigen PFAS (C4-C18) in Oberböden substanzübergreifend drei Kriterien identifiziert werden, nach denen die Messergebnisse differenziert auszuwerten wären: Nutzungsart, regionale Zuordnung und Humusklassen. Die Signifikanz der Unterschiede zwischen den jeweiligen so gebildeten Stichproben ist für die einzelnen PFAS unterschiedlich stark ausgeprägt. Um jedoch eine konsistente Darstellung und Vergleichbarkeit über das gesamte Substanzspektrum zu gewährleisten, wurde die Differenzierung nach diesen drei Kriterien methodisch einheitlich für alle Einzelsubstanzen vorgenommen. Zusätzlich wurden humusklassenübergreifende Hintergrundwerte für (a) die drei Regionen und (b) regionsübergreifend ermittelt.

Die Gehalte von PFAS in Oberböden sind getrennt nach **Nutzungsarten** zu betrachten, da die Art der Bewirtschaftung einen erheblichen Einfluss auf die Stoffverteilung in Böden und der Höhe von Stoffeinträgen hat (siehe Kapitel 2.2).

Die statistische Auswertung mittels GIS, Tukey- und Whitney-Mann-Tests sowie der Principal Component Analysis (PCA) bestätigt eine **räumliche Differenzierung** der PFAS-Gesamtgehalte in Deutschland. Die Ergebnisse belegen, dass eine Zusammenfassung der ursprünglichen sieben Naturräume zu den drei Regionen Nordostdeutsches Tiefland, Nordwestdeutsches Tiefland und Mittel-/Süddeutschland statistisch valide ist. Dabei zeigen sich in Abhängigkeit der betrachteten Einzelsubstanzen jedoch unterschiedliche Signifikanzniveaus (siehe Tabelle 7):

- ▶ Für eine Vielzahl der untersuchten PFAS wurde im Vergleich zwischen Mittel- /Süddeutschland und Nordost-Deutschland für Acker- und Grünlandstandorte ein höchst signifikantes Differenzierungsniveau von $p < 0,001$ erreicht.
- ▶ Im Vergleich zwischen Mittel-/Süddeutschland und Nordwest-Deutschland sowie zwischen den beiden Tieflandregionen NO- / NW-Deutschland variiert die Aussagekraft stark. Während einige PFAS-Verbindungen ebenfalls höchst signifikante Unterschiede (p

< 0,001) aufweisen, konnten für andere Substanzen keine statistisch relevanten Abweichungen zwischen diesen Regionen nachgewiesen werden.

Trotz dieser substanzspezifischen Varianz in der statistischen Trennschärfe wurde aus Gründen der methodischen Konsistenz und einer pragmatischen Handhabbarkeit entschieden, die Auswertungen für alle Einzelsubstanzen einheitlich zu gestalten und durchgehend nach den drei identifizierten Regionen zu differenzieren.

Tabelle 7 Ergebnisse des Signifikanztests für die Clusterung der PFAS-Gehalte nach Regionen

Signifikanztest		PFBA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
		Signifikanzniveau p						
Acker								
Mittel-& Süddeutschland	NO-Deutschland	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mittel-& Süddeutschland	NW-Deutschland	< 0,001	< 0,001	ns	< 0,001	< 0,001	ns	ns
NO-Deutschland	NW-Deutschland	ns	ns	< 0,001	< 0,001	ns	< 0,001	< 0,001
Grünland								
Mittel-& Süddeutschland	NO-Deutschland	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mittel-& Süddeutschland	NW-Deutschland	< 0,05	< 0,001	ns	< 0,001	< 0,001	ns	ns
NO-Deutschland	NW-Deutschland	ns	ns	< 0,001	< 0,01	ns	< 0,01	< 0,001

p < 0,001 – höchst signifikant; p < 0,01 – sehr signifikant; p < 0,05 – signifikant; ns = nicht signifikant (p ≥ 0,05)

Mithilfe linearer Modelle wurde untersucht, inwiefern die bei der Beprobung und im Labor aufgenommenen Bodenparameter Trockenrohdichte, Trockensubstanz, Humusgehalt, pH-Wert und Bodenart des untersuchten Bodens einen Einfluss auf die PFAS-Gesamtgehalte haben. Im Zuge der Untersuchungen stellte sich heraus, dass die linearen Modelle lediglich die Trockenrohdichte und die **Humusgehalte** als signifikante Parameter identifizierten. Aufgrund dessen, wurden bei der nachfolgenden Datenanalyse die Modelle auf diese beiden Parameter reduziert. Die Modelle wurden einzeln für die häufig auffindbaren Substanzen und aufgeteilt nach den zuvor identifizierten Regionen gerechnet. Es ergaben sich für den Einfluss von Humusgehalt und Trockenrohdichte auf die PFAS-Gesamtgehalte der Böden ein gemischtes Bild (siehe Tabelle 8 und Tabelle 9).

Tabelle 8 Ergebnisse des Signifikanztests für die Korrelation von PFAS- und Humusgehalten

Signifikanztest	PFBA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
	Signifikanzniveau p						
Acker							
NO-Deutschland	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,01	ns
NW-Deutschland	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Mittel-/Süddeutschland	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Grünland							
NO-Deutschland	< 0,05	ns	< 0,05	< 0,01	ns	ns	ns
NW-Deutschland	ns	ns	0,05	ns	ns	ns	0,01
Mittel-/Süddeutschland	ns	0,05	ns	ns	ns	ns	ns

p < 0,001 – höchst signifikant; p < 0,01 – sehr signifikant; p < 0,05 – signifikant; ns = nicht signifikant (p ≥ 0,05)

Während sich für die Nutzungsart Acker in Nordost-Deutschland ein deutlicher Zusammenhang von Humusgehalt und PFAS-Gesamtgehalt ergab, können diese Zusammenhänge in den beiden anderen Regionen mit dem gewählten Verfahren nicht bestätigt werden. Für Grünland ist der Zusammenhang von Humusgehalt und PFAS-Gesamtgehalt auch in NO-Deutschland weniger signifikant. Durch eine nach Humusklassen differenzierte Darstellung der Verteilung der Messergebnisse in Box-Plots (siehe einschlägige Abbildungen in Kapitel 3.2) wird demgegenüber ersichtlich, dass mit steigendem Humusgehalt die PFAS-Gesamtgehalte tendenziell ebenfalls zunehmen. Vor diesem Hintergrund wurde entschieden, die Daten sowohl humusklassenübergreifend als auch nach Humusklassen differenziert auszuwerten.

Tabelle 9 Ergebnisse des Signifikanztests für die Korrelation von PFAS-Gehalten und der Trockenrohdichte

Signifikanztest	PFBA	PFHxA	PFOA	PFNA	PFBS	PFHxS	PFOS
	Signifikanzniveau p						
Acker							
NO-Deutschland	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
NW-Deutschland	ns	ns	< 0,05	< 0,05	ns	< 0,05	ns
Mittel-/Süddeutschland	< 0,001	ns	< 0,001	< 0,001	ns	< 0,001	< 0,001
Grünland							
NO-Deutschland	ns	ns	ns	< 0,05	ns	< 0,05	< 0,05
NW-Deutschland	ns	ns	< 0,05	< 0,01	ns	ns	< 0,01
Mittel-/Süddeutschland	< 0,001	ns	< 0,05	< 0,001	< 0,05	< 0,001	< 0,05

p < 0,001 – höchst signifikant; p < 0,01 – sehr signifikant; p < 0,05 – signifikant; ns = nicht signifikant (p ≥ 0,05)

Für die Trockenrohdichte (TRD) ergab sich in den linearen Modellen vor allem für Mittel- /Süddeutschland eine stark signifikante Abhängigkeit. Für einige Verbindungen ist vor allem in Nordwest-Deutschland eine schwache Abhängigkeit nachgewiesen. Die TRD des Oberbodens, vor allem bei Acker, hängt stark vom Probennahme-Zeitpunkt, aber auch von der Probennahme selbst ab. Nach TRD differenzierte Hintergrundwerte erscheinen deshalb für die Interpretation und Bewertung der Ergebnisse einzelner Standortuntersuchungen nicht zielführend. Daher wird auf eine derartige Auswertung verzichtet.

Den mit steigendem Humusgehalt in der Regel abnehmenden Trockenrohdichten und der starken Bindung von insbesondere langkettigen PFAS an die organische Bodensubstanz kann durch eine Differenzierung der Hintergrundwerte für PFAS nach Humusgehalten Rechnung getragen werden.

Bei humusklassenübergreifenden Auswertungen müssen Mineralböden (h1–h5) und organische Böden (h7) getrennt betrachtet werden. Proben der Humusklasse h6 (sehr stark humose Mineralböden) nehmen eine Sonderstellung ein: Im Datenkollektiv weisen sie häufig Humusgehalte über 20 Masse-% sowie niedrige Trockenrohdichten zwischen 0,6 und 0,9 g/cm³ auf. Da Grünlandböden der Klassen h1–h5 in der Regel deutlich höhere Trockenrohdichten besitzen, ist eine gemeinsame Auswertung aufgrund der mangelnden Vergleichbarkeit der PFAS-Gehalte nicht zulässig. Obwohl Ackerböden der Klasse h6 ähnliche Trockenrohdichten wie die Klassen h1–h5 zeigen können, wird zugunsten einer methodischen Einheitlichkeit auf eine gemeinsame Auswertung verzichtet.

Für die Differenzierung der Messergebnisse nach Nutzungsart, Regionen und Humusklassen stehen für die einzelnen, so gebildeten Raumeinheiten hinreichende Probenanzahlen für 9 Raumeinheiten zur Verfügung (Mindestprobenzahl n≥20). Bei drei Raumeinheiten ist entsprechend der LABO-Vorgaben die Berechnung von Medianwerten möglich (Mindestprobenzahl n=15-<20), während bei 30 Raumeinheiten der Mindest-Probenumfang unterschritten wird (siehe Tabelle 10). Der Schwerpunkt bei der Auswahl von zu beprobenden Standorten lagen auf einer bundesweit möglichst guten flächenhaften Abdeckung und das auf

dieser Ebene für die dominierenden Humusklassen der Nutzungsarten Acker und Grünland hinreichende Stichprobenumfänge zur Verfügung stehen. Dies konnte für Mineralböden gut umgesetzt werden. Bei zukünftigen bundesweiten Erhebungen zur Ermittlung von Hintergrundgehalten für PFAS-Gesamtgehalten in Böden und die Ableitung entsprechender Hintergrundwerte sollte die Probenzahl erhöht werden, um eine bessere regionale Abdeckung zu gewährleisten.

Tabelle 10 Nach Regionen und Humusklassen differenzierten Anzahl der im ländlichen Raum untersuchten Acker- und Grünlandstandort

Region	Nutzung	h1	h2	h3	h4	h5	h6	h7
		Probenanzahl						
NO-Deutschland	Acker	4	54	51	7	-	-	-
	Grünland	-	4	15	9	5	1	7
NW-Deutschland	Acker	-	16	51	15	3	2	-
	Grünland	-	-	10	22	6	4	4
Mittel-/Süddeutschland	Acker	1	25	119	30	3	1	-
	Grünland	-	1	13	63	29	4	1
bundesweit	Acker	5	95	221	52	6	3	-
	Grünland	-	5	38	94	40	9	12

h1= < 1 Ma-% Humus, h2= 1 - < 2 Ma-% Humus, h3= 2 - < 4 Ma-% Humus, h4= 4 - < 8 Ma-% Humus, h5= 8 - < 15 Ma-% Humus, h6= 15 - < 30 Ma-% Humus, h7= > 30 Ma-% Humus

Die flächenhaft dominierenden Humusklassen sind bei Ackerböden h2–h4 (mit h3 als Schwerpunkt) und bei Grünland h3–h5 (mit h4 als Schwerpunkt). Für diese Klassen liegen für eine bundesweite statistische Auswertung hinreichende Stichprobenumfänge vor. Im Gegensatz dazu konnte für die bei Grünland ebenfalls relevanten Anteile der Humusklasse h7 kein hinreichender Stichprobenumfang bzw. keine regional repräsentative Verteilung erzielt werden. Gleiches gilt für die Humusklasse h6 bei Grünland, für die ebenfalls ausreichender Stichprobenumfang vorliegt. Insgesamt ist aufgrund der geringen Probenzahlen für die Humusklassen h1, h6 und h7 weder eine regionale noch bundesweite statistische Auswertung möglich. Ebenso kann bei Acker die Humusklasse h5 und bei Grünland die Humusklasse h2 nicht sinnvoll statistisch ausgewertet werden.

Für die Datenlage der drei Regionen NO-Deutschland, NW-Deutschland und Mittel- /Süddeutschland zeigt sich ein differenziertes Bild: Während in Mittel-/Süddeutschland für die Hauptklassen (Acker h2–h4, Grünland h4–h5) ausreichende Stichprobenumfänge

vorliegen, ist die Datenbasis in Nordost-Deutschland (Acker h4, Grünland h3–h5) sowie in Nordwest-Deutschland (außer Acker h3 und Grünland h4) teils unzureichend.

TFA-Gesamtgehalte

Die Untersuchung von **TFA** wurde in Oberbodenproben von 93 Standorte im ländlichen Raum durchgeführt. Hier konnten mittels Cluster- und Korrelationsanalysen keine regionale Differenzierung und keine signifikanten Abhängigkeiten von Bodenkenngrößen identifiziert werden. Dies ist jedoch vor dem Hintergrund des Umfangs und der Zusammensetzung der Stichprobe zu interpretieren: Der Schwerpunkt der Probenauswahl lag auf den dominierenden Humusklassen (h3 Acker, h3/h4 Grünland), um die Analyseergebnisse besser miteinander vergleichen zu können, und es lagen auch keine hinreichenden Fallzahlen für eine belastbare räumliche Differenzierung vor. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die für die TFA-Analyse ausgewählten Bodenproben vorwiegend mittlere bis hohe Belastungen durch kurz- und langkettige PFAS (C4–C10) aufweisen, während Standorte mit geringerer Belastung unterrepräsentiert sind.

TOP-Assay

Für die Ergebnisse der **TOP-Assay**-Untersuchungen wurden keine Cluster- und Korrelationsanalysen durchgeführt. Diese Untersuchungen erfolgten lediglich an Bodenproben von 50 Standorten. Dieser Stichprobenumfang ist für derartige Analyse nicht hinreichend.

3.2 Ergebnisse der Untersuchung von PFAS-Gesamtgehalten in Acker- und Grünlandböden des ländlichen Raums

3.2.1 Allgemeiner Überblick über die Verteilung der Messwerte

In allen untersuchten Bodenproben konnten PFAS nachgewiesen werden. Einige PFAS waren (nahezu) in allen Bodenproben bestimmbar, dazu zählen (a) die kurzkettigen Perfluorcarbonsäuren (bis C7) PFBA, PFHxA, PFHpA und (b) die langkettigen Perfluorcarbonsäuren (ab C8) PFOA, PFNA, PFDA und die langkettige Perfluorsulfonsäure PFOS (C8). In Grünlandböden war zusätzlich PFUnDA (C11) in fast jeder Probe nachweisbar. Andere PFAS wurden deutlich weniger häufig oder gar nicht in den Bodenproben detektiert oder quantifiziert (siehe Abbildung 6). Die Nachweisgrenze (NWG) markiert den Mindestwert für eine zuverlässige Detektion, während die Bestimmungsgrenze (BG) den Gehalt für eine präzise Quantifizierung festlegt (siehe Kapitel 2.4.2).

Abbildung 6 Prozentuale Anteile von PFAS-Messwerten oberhalb der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen bei der Bestimmung von Gesamtgehalten

Acker n=382	Perfluor-carbonsäuren	> NWG	> BG
	PFBA (C4)	99	98
	PFPeA (C5)	92	69
	PFHxA (C6)	99	95
	PFHpA (C7)	99	98
	PFOA (C8)	100	100
	PFNA (C9)	100	98
	PFDA (C10)	100	97
	PFUnDA (C11)	99	62
	PFDoDA (C12)	81	16
	PFTTrDA (C13)	46	3,4
	PFTeDA (C14)	20	3,4
	PFHxDA (C16)	4	1
	PFODA (C18)	1	0,3

Grünland n=199	Perfluor-carbonsäuren	> NWG	> BG
	PFBA (C4)	100	100
	PFPeA (C5)	92	87
	PFHxA (C6)	98	93
	PFHpA (C7)	99	96
	PFOA (C8)	100	100
	PFNA (C9)	100	100
	PFDA (C10)	100	99
	PFUnDA (C11)	100	95
	PFDoDA (C12)	87	40
	PFTTrDA (C13)	75	19
	PFTeDA (C14)	50	4
	PFHxDA (C16)	5	0
	PFODA (C18)	2	0

Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

Prozentual gesehen sind PFAS in den Grünlandproben etwas häufiger nachweisbar oder bestimmbar als in Ackerproben. So war z.B. bei den Perfluorsulfonsäuren das kurzkettige PFBS deutlich häufiger bestimmbar (67 % der Mess-Ergebnisse liegen oberhalb der Bestimmungsgrenze) als in den untersuchten Ackerproben (12% oberhalb der Bestimmungsgrenze).

Die untersuchten 10 Vorläufersubstanzen (PFOSA, N-MeFOSA, N-EtFOSA, N-MeFOSAA, N-EtFOSAA, 6-2-FTS, 8-2-FTS, 9Cl-PF3ONS, 8:2 FTUCA, 8:2 diPAP) waren in den Bodenproben

häufig nicht nachweis- oder bestimmbar. Diese Ergebnisse werden auch durch die zusätzlich durchgeführten TOP-Assay Untersuchungen gestützt (siehe Kapitel 3.3).

Es wurden auch zwei PFOA-Ersatzstoffe untersucht: HFPO-DA (GenX) und ADONA. HFPO-DA wurde mit der hier verwendeten Methode in keiner der Proben nachgewiesen. ADONA hingegen konnte in 33 Prozent der Grünlandproben nachgewiesen und in 15 Prozent bestimmt werden; bei Acker liegen die jeweiligen Anteile niedriger. Der Nachweis und die Bestimmung von ADONA begrenzt sich allerdings bis auf seltene Ausnahmen auf den Süden Deutschlands und hier insbesondere auf das Alpenvorland und direkt angrenzende Gebiete.

Einen Überblick der bundesweiten regionalen Verteilung und Größenordnungen der Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren und ADONA in Acker und Grünland-Oberböden geben die Abbildung 7 und Abbildung 8. Dargestellt sind die humusklassenübergreifenden Verteilungen in den Regionen Nordostdeutsches Tiefland (NO-Deutschland), Nordwestdeutsches Tiefland (NW-Deutschland) und Mittel-/Süddeutschland. Berücksichtigt wurden bei Acker die Daten der Humusklassen h1-h5 und bei Grünland diejenigen der Humusklassen h2-h5.

Abbildung 7 Verteilung der Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren und ADONA in Acker-Oberböden in den Regionen Nordostdeutsches Tiefland (NO-Deutschland), Nordwestdeutsches Tiefland (NW-Deutschland) und Mittel-/Süddeutschland

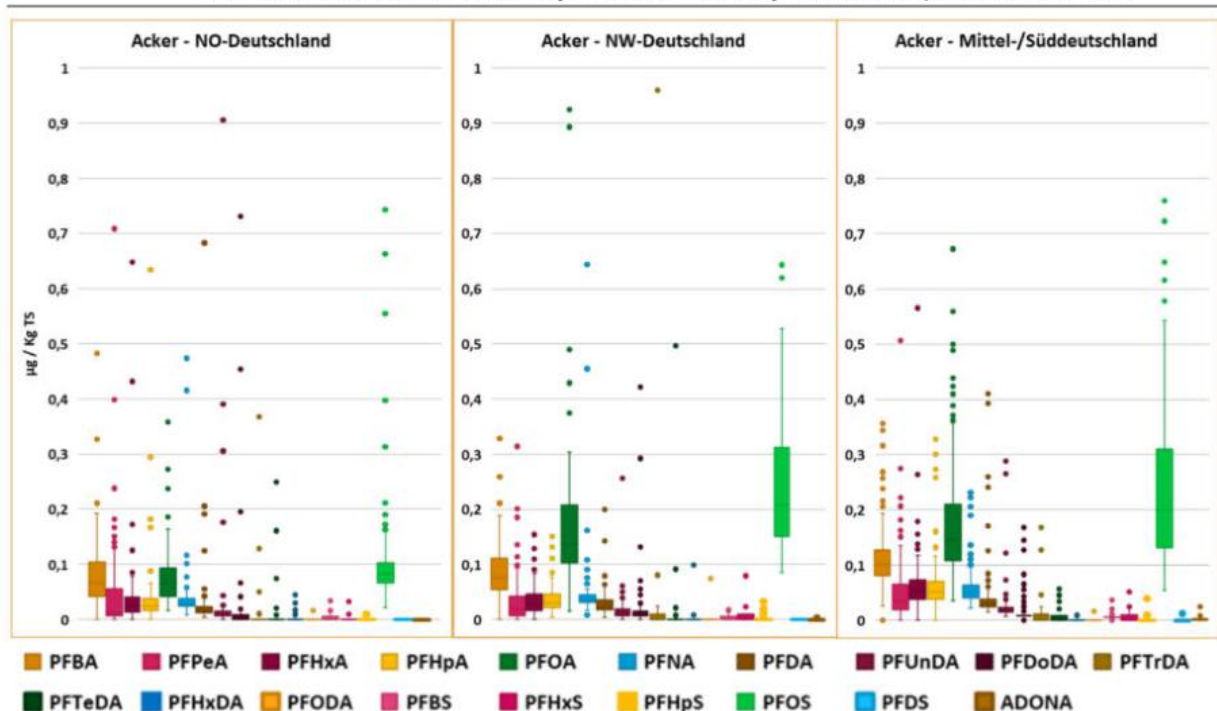
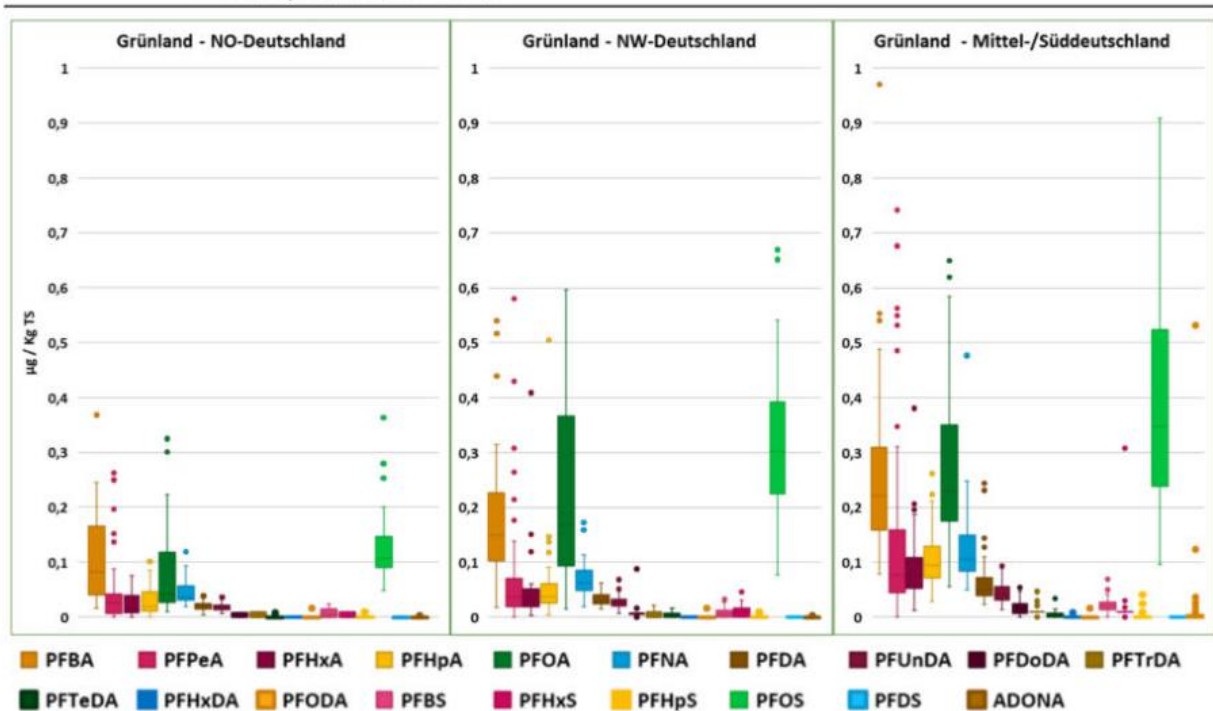


Abbildung 8 Verteilung der Perfluorcarbonsäuren, Perfluorsulfonsäuren und ADONA in Grünland-Oberböden in den Regionen Nordostdeutsches Tiefland (NO-Deutschland), Nordwestdeutsches Tiefland (NW-Deutschland) und Mittel-/Süddeutschland



Quelle: eigene Darstellung, Umweltbundesamt

Die PFAS-Gehalte sind im Nordostdeutschen Tiefland im Vergleich zu den anderen beiden Regionen sowohl im Acker als auch im Grünland i.d.R. am niedrigsten. Die Hauptkontaminanten sind PFBA, PFOA und PFOS. In niedrigeren Gehaltsbereichen folgen PFPeA, PFHxA, PFHpA und PFNA. Die Gesamtgehalte der langkettigen Vertreter der Perfluorcarbonsäuren PFDA und PFUnDA liegen i.d.R. unterhalb der zuvor genannten PFAS. Die PFAS-Karten in Anhang B verdeutlichen die räumlichen Verteilungen der regelmäßig quantifizierte Substanzen und in Anhang C sind die Raummuster von Substanzen dargestellt, welche in der Regel nicht quantifiziert oder detektiert werden konnten.

TFA konnte in allen der 93 untersuchten Bodenproben des ländlichen Raums nachgewiesen werden. Bis auf Ausnahme von zwei Ackerproben, war die Substanz in allen Bodenproben auch quantifizierbar. Die Gesamtgehalte liegen i.d.R. deutlich höher als diejenigen von zum Beispiel PFOS (siehe Abbildung 9).