

PFC Untersuchungen in Mannheim Nord

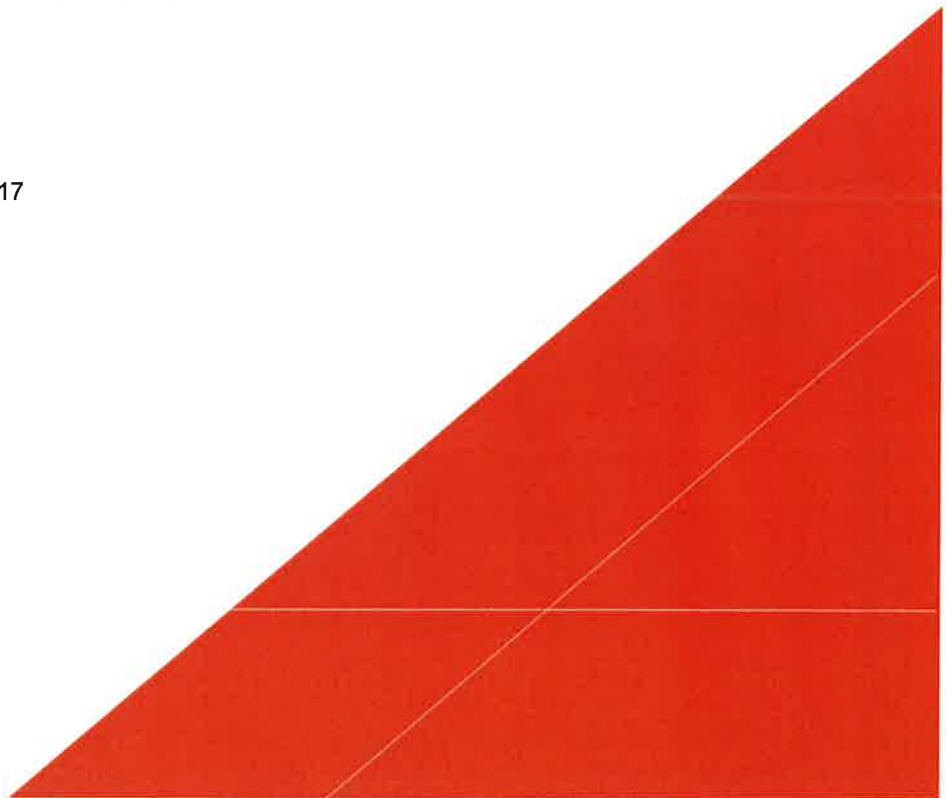
Orientierende Untersuchung

3. Bericht zur vierten Untersuchungskampagne
Stand Oktober 2017

Auftraggeber:

Stadt Mannheim
Altlasten-, Bodenschutz- und Wasserbehörde
Sachgebiet Altlasten, Abfall und Bodenschutz
Collinistraße 1
68161 Mannheim

Berichtsdatum: 11.10.2017



Kontakt

Arcadis Germany GmbH

BEARBEITER

Dr. Michael Reinhard

Christopher Schenkel

Griesbachstraße 10
76185 Karlsruhe
DEUTSCHLAND

Projekt-Nr. DE0115.000675.0120

Arcadis Germany GmbH

Griesbachstraße 10

76185 Karlsruhe

Germany

+49 721 98580-0

www.arcadis.com

Geschäftsführer:
Marcus Herrmann (CEO)

Amtsgericht Darmstadt
HRB 8128

INHALTSVERZEICHNIS

1	Veranlassung	8
2	Verwendete Unterlagen	10
3	Geologie/Hydrogeologie und Pedologie	12
4	Bewertungsgrundlagen	14
4.1	Wirkungspfad Boden - Mensch	14
4.2	Wirkungspfad Boden - Pflanze	14
4.3	Wirkungspfad Boden - Grundwasser	15
5	Bodenuntersuchungen (Ackerflächen)	16
5.1	Bisher durchgeführte Untersuchungen	16
5.2	Neu durchgeführte Untersuchungen	17
5.2.1	Untersuchungen von Ackerflächen nach Unterlagenrecherche (2017)	17
5.2.2	Rasterbeprobung im Zustrombereich belasteter Beregnungsbrunnen	19
5.3	Ergebnisse der bisherigen und neuen Untersuchungen	21
5.3.1	Feststoffuntersuchungen	21
5.3.2	Eluatuntersuchungen	25
5.4	Zusammenfassende Bewertung aller Untersuchungsergebnisse	29
6	Grundwasseruntersuchungen (Beregnungsbrunnen)	32
6.1	Untersuchungsumfang	32
6.2	Ergebnisse	32
6.3	Bewertung	33
7	Untersuchungen zur Tiefenverlagerung im Boden	35
7.1	Bisher durchgeführte Untersuchungen	35
7.2	Neu durchgeführte Untersuchungen	35
7.2.1	Untersuchungsumfang	35
7.2.2	Ergebnisse	35
7.2.3	Zusammenfassende Bewertung aller bisherigen Untersuchungen	39
8	Untersuchung ausgewählter Proben auf EOF und di-PAP	40
8.1	Untersuchungsumfang	40
8.2	Ergebnisse	40
8.2.1	Ergebnisse Flächenproben	40
8.2.2	Ergebnisse der Proben aus Kleinrammkernbohrungen	41
8.3	Bewertung	43
9	Grundwassermodell	43
10	Untersuchungen des Landwirtschaftsamtes	44
11	Prüfung von möglichen Veränderungen der Bewirtschaftungsgrenzen	45
12	Zusammenfassung und Bewertung der Untersuchungsergebnisse	45
13	Vorschläge zum weiteren Vorgehen	47

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 1	Bodentypen im Untersuchungsgebiet [D 6].....	13
Abb. 2	PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff einer Auswahl der 2017 untersuchten Ackerflächen I.....	21
Abb. 3	PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff einer Auswahl der 2017 untersuchten Ackerflächen II.....	22
Abb. 4	PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff der 2017 untersuchten Rasterflächen I.....	23
Abb. 5	PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff der 2017 untersuchten Rasterflächen II.....	23
Abb. 6	Verteilung aller PFC-Gehalte [µg/kg] der 207 ha Ackerfläche getrennt für 0-30 cm und 30-60 cm Tiefe (Berechnung nur mit Werten oberhalb der analytischen BG; Darstellung mittels Boxplot)	24
Abb. 7	PFC-Spektrum im Eluat [µg/l] einer Auswahl von 2017 neu untersuchten Ackerflächen.....	25
Abb. 8	Anzahl der Rasterflächen und Flächengröße (ha) nach Quotientensumme (>1) sortiert.....	26
Abb. 9	Gesamtanzahl der Flächen (ohne Rasterflächen) nach Quotientensumme (>1) sortiert.....	26
Abb. 10	PFC Spektrum im Eluat [µg/l] der Rasterflächen I	27
Abb. 11	PFC Spektrum im Eluat [µg/l] der Rasterflächen II	27
Abb. 12	Verteilung der PFC-Konzentration [µg/l] der Ackerfläche (ohne Rasterflächen) in 0-30 cm und 30-60 cm Tiefe..... (Berechnung nur mit Werten oberhalb der analytischen BG; Darstellung mittels Boxplot).....	28
Abb. 13	Vergleich Feststoff mit Eluat für den Gesamtgehalt PFC und den Parameter PFOA.....	29
Abb. 14	PFC-Spektrum im Grundwasser (Mittelwerte der in Brunnen nachgewiesenen PFC-Belastung) im Vergleich zu den GFS-Werten [D 4].....	33
Abb. 15	PFC-Tiefenverteilung der Feststoffgehalte am Ackerschlag Kellereigraben	36
Abb. 16	PFC-Tiefenverteilung der Eluatkonzentrationen am Ackerschlag Kellereigraben	36
Abb. 17	PFC-Tiefenverteilung des Feststoffgehalte am Ackerschlag „Eichwald“	37
Abb. 18	PFC Tiefenverteilung der Eluatkonzentrationen am Ackerschlag „Eichwald“	37
Abb. 19	PFC Tiefenverteilung der Feststoffgehalte am Ackerschlag „Nachtweide“.....	38
Abb. 20	PFC Tiefenverteilung der Eluatkonzentrationen am Ackerschlag „Nachtweide“	38
Abb. 21	Ergebnisse Dauerberegnungsversuch Landwirtschaftsamt.....	44

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1	Vorläufige GFS-Werte [D 4].....	15
Tabelle 2	Neu untersuchte, aus Unterlagen recherchierte Ackerflächen (2017)	18
Tabelle 3	Flächen der Rasterbeprobung 2017	20
Tabelle 4	Ergebnisse der Rasterbeprobung 2017	31
Tabelle 5	Analyseergebnisse Oberbodenproben (Mischproben) - TZW Forschungsprojekt	40
Tabelle 6	Fluorbilanz Oberbodenproben (Mischproben).- TZW Forschungsprojekt	41
Tabelle 7	Fluoranteil Oberbodenproben (Einzelproben) aus Kleinrammkernbohrungen.....	42
Tabelle 8	Fluorbilanz Oberbodenproben (Einzelproben) aus Kleinrammkernbohrungen.....	42

ANLAGEN

- Anlage 1 Lagepläne
 - Anlage 1.1 Lageplan Erkundungsbereich mit Grundwassergleichen
Blatt 1: Stichtagsmessung März 2017
Blatt 2: Stichtagsmessung Juni 2017
 - Anlage 1.2 Lageplan mit untersuchten Ackerflächen unterteilt nach Untersuchungskampagnen
 - Anlage 1.3 Lageplan mit Darstellung der Boden- Grundwasserbelastungen (Ackerflächen, Beregnungsbrunnen)
 - Anlage 1.4 Lageplan mit Darstellung der Boden- Grundwasserbelastungen (Gehalte Originalsubstanz)
- Anlage 2 Unterlagen der Bodenuntersuchungen
 - Anlage 2.1 Tabellarische Zusammenstellung der Bodenuntersuchungen der Ackerschläge (0-30; 30-60 cm) mit Bodentypen, Flurstücksnummern, Probenbezeichnung
 - Anlage 2.2 Ergebnisse der Bodenuntersuchung mit Quotientensumme
 - Anlage 2.3 Analysenprotokolle Synlab
- Anlage 3 Unterlagen der Grundwasseruntersuchungen
 - Anlage 3.1 Probenahmeprotokolle
 - Anlage 3.2 Ergebnisse mit Berechnung der Quotientensumme
 - Anlage 3.3 Analysenprotokolle Synlab
- Anlage 4 Unterlagen zu den Untersuchungen der Tiefenverteilung
 - Anlage 4.1 Lageplan mit Bohransatzpunkten der Kleinrammkernbohrungen Kellereigraben, Eichwald und Nachtweide
 - Anlage 4.2 Bohrprofile der Linerbohrungen
 - Anlage 4.3 Schichtenverzeichnis
 - Anlage 4.4 Probenliste Liner
 - Anlage 4.5 Analysenprotokolle Synlab
- Anlage 5 Unterlagen zu den EOF Untersuchungen des TZW
 - Anlage 5.1 Analysenprotokoll TZW
 - Anlage 5.2 Fluorbilanzen

ABKÜRZUNGEN

PFBA	Perfluorbutansäure
PFPeA	Perfluorpentansäure
PFHxA	Perfluorhexansäure
PFHpA	Perfluorheptansäure
PFOA	Perfluoroktansäure
PFDA	Perfluordekansäure
PFUdA	Perfluorundekansäure
PFDaA	Perfluordodekansäure
HPFHpA	7H-Dodecanfluorheptansäure
H2PFDA	2H,2H-Perfluordecansäure
H4PFUnA	2H,2H,3H,3H-Perfluorundecanot
PFBS	Perfluorbutansulfonsäure
PFPeS	Perfluorpentansulfonsäure
PFHxS	Perfluorhexansulfonsäure
PFHpS	Perfluorheptansulfonsäure
PFOS	Perfluoroktansulfonsäure
PFDS	Perfluordekansulfonsäure
PFOSA	Perfluoroktansulfonamid
H4PFHxS	1H,1H,2H,2H-Perfluorhexansulfonsäure (4:2 FTS)
H4PFOS	1H,1H,2H,2H-Perfluoroktansulfonsäure (6:2 FTS)
H4PFDS	1H,1H,2H,2H-Perfluordekansulfonsäure (8:2 FTS)
6:2 di-PAP	1H,1H,2H-Perfluorodecylphosphat
8:2 di-PAP	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecylphosphat

1 Veranlassung

In Mannheim - Sandhofen kam im Jahr 2015 der Verdacht auf, dass Ackerflächen mit PFC verunreinigt worden waren. Die PFC sollen durch die Ausbringung von Komposten mit Anteilen von Abfällen aus der Papierherstellung, die über das Kompostwerk Mannheim bezogen wurden, eingetragen worden sein. Die Stadt Mannheim ließ daraufhin eine Orientierende Untersuchung auf zunächst 14 Ackerflächen der Bewirtschafter durchführen.

Nach Bestätigung der Belastung schrieb das Landwirtschaftsamt Sinsheim die Bewirtschafter von Ackerflächen an, die in der näheren Umgebung des Kompostwerkes liegen. Die Bewirtschafter wurden aufgefordert, Flächen zu benennen, auf denen in dem vermuteten Ausbringungszeitraum von 2006 bis 2008 Kompost ausgebracht wurde.

Die Orientierende Untersuchung erfolgte zunächst durch die Pedos GmbH (5 Ackerflächen [D 7]) und danach durch die Arcadis Deutschland GmbH (9 Ackerflächen, 14 Referenzflächen [D 8]). Die PFC-Belastung der Ackerflächen bestätigte sich.

Mit einer zusätzlichen Untersuchung von Referenzflächen sollte geprüft werden, ob neben der Kompostaufbringung auch andere Eintragswege für die PFC in Frage kommen können. Bei den Referenzflächen wurden, bis auf einen Ackerschlag, keine PFC oberhalb der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS-Wert) nachgewiesen. Die Referenzfläche, ein Ackerschlag mit Kompostbeaufschlagung vor 2006 und nach 2006, wies PFC im Bodeneluat auf.

Die Ergebnisse dieser ersten Untersuchungskampagne des Jahres 2015 sind in den Berichten vom 02.03.2015 [D 7] und vom 10.09.2015 [D 8] zusammengefasst.

Die behördliche Bewertungskommission beschloss am 25.11.2015, dass das Beweiseniveau einer Orientierenden Untersuchung noch nicht erreicht ist und noch weitere Untersuchungen notwendig sind [D 11].

Zeitgleich benannten die Landwirte weitere Ackerflächen mit einer Gesamtfläche von 57 ha, die anschließend nach einem mit dem Regierungspräsidium Karlsruhe abgestimmten Beprobungskonzept untersucht wurden. Auch hier waren bei nahezu allen Ackerflächen PFC-Belastungen vorhanden. Über die Ergebnisse dieser zweiten Untersuchungskampagne der Jahre 2015 / 2016 wurde im Bericht vom 22.03.2016 [D 9] berichtet.

Die von der behördlichen Bewertungskommission beschlossenen Maßnahmen wurden in einer dritten Untersuchungskampagne im Jahr 2016 durchgeführt. Es wurden hierbei weitere von Landwirten nachgemeldete Flächen untersucht. Zur Verifizierung des vermuteten Ausbringungszeitraum fanden Beprobungen auf Flächen statt, die vor dem Jahr 2006 bzw. nach dem Jahr 2008 mit Kompost des Erdenwerkes beaufschlagt wurden. Bei nahezu allen Flächen waren PFC-Belastungen vorhanden. Der ursprünglich vermutete Ausbringungszeitraum von PFC-verunreinigtem Kompost ließ sich nicht verifizieren.

Bei der Untersuchung von 42 Beregnungsbrunnen wurde bei 12 Brunnen die Quotientensumme von 1, als Maß für eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaf-

fenheit, überschritten. Weiter erfolgten Untersuchungen auf dem Bereich des Klärwerks, auf einer Klärschlammfläche und auf der Fläche des Erdenwerks. Es wurde außerdem die Tiefenverlagerung der PFC mit mehreren Linerbohrungen geprüft.

Die Ergebnisse der dritten Kampagne sind im Bericht vom 7.11.2016 zusammengefasst [D 10].

Die behördliche Bewertungskommission beschloss am 24.11.2016, dass das Beweiseniveau einer Orientierenden Untersuchung noch nicht erreicht ist und noch weitere Untersuchungen notwendig sind [D 13].

Die Bewertungskommission forderte folgende Untersuchungen:

- Analyse Precursor (di-PAP und EOF) bei ausgewählten Proben
- Untersuchung von Flächen nach recherchierten Unterlagen
- Rasterbeprobung von Flächen, die im Anstrom von belasteten Beregnungsbrunnen liegen und denen noch keine bekannten Eintragsstellen zugeordnet werden konnten
- Untersuchung von Linerbohrungen um die Eindringtiefe der PFOA in die Schluffschicht abschätzen zu können
- Zusätzliche Prüfung von Flächen, auf denen eine Direktaufbringung von Papierschlamm festgestellt haben soll (Zeitzeugenbefragung)
- Verifizierung der Grundwasserbelastung durch eine erneute Untersuchung der Beregnungsbrunnen. Erweiterung der Beprobung um weitere 14 Beregnungsbrunnen, die bisher nicht beprobt wurden
- Prüfung mit einem lokalen Grundwassermodell/ Schadstofftransportmodell, ob sich Aussagen zur zeitlichen Entwicklung der Belastungssituation im Grundwasser treffen lassen

Die Untere Bodenschutzbehörde der Stadt Mannheim beauftragte die Arcadis Deutschland GmbH mit der Weiterführung der Orientierenden Untersuchung nach § 9 Abs. 1 BBodSchG.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur vierten Kampagne werden in dem vorliegenden Bericht dargestellt und bewertet. Zudem erfolgt eine Zusammenfassung aller bisherigen Ergebnisse der Bodenuntersuchungen.

Insgesamt wurden bis heute rd. 317 ha verdächtige Ackerflächen untersucht (die Referenzflächen ausgenommen). Die untersuchten Flächen sind im Lageplan der Anlage 1.3 dargestellt.

2 Verwendete Unterlagen

- [D 1] Bundes-Bodenschutzgesetz vom 17. März 1998 (BGBl. I S. 502), das zuletzt durch Artikel 5 Absatz 30 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- [D 2] Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 12. Juli 1999 (BGBl. I S. 1554), die zuletzt durch Artikel 5 Absatz 31 des Gesetzes vom 24. Februar 2012 (BGBl. I S. 212) geändert worden ist.
- [D 3] Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg, Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten und Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz: Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum, Fortschreibung 1983-1998, Stuttgart, Wiesbaden, Mainz, 1999
- [D 4] Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden Württemberg, Vorläufige GFS-Werte PFC für Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten, (Erlass: 17.06.2015)
- [D 5] Vorgaben für die Beregnung in PFC belasteten Gebieten für 2016 – aus wasser- und bodenschutzrechtlicher Sicht – sowie aus landwirtschaftlicher und lebensmitteltechnischer Sicht, Regierungspräsidium Karlsruhe, Abteilung 3, Stand: 10.06.2015
- [D 6] Regierungspräsidium Freiburg, Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (Hrsg.) (2013): Bodenkundliche Grundflächen. – Bodenübersichtskarte 1:200.000:, blattschnittsfreie Geodaten der Integrierten geowissenschaftlichen Landesaufnahme (GeoLa). <http://maps.lgrb-bw.de/?app=lgrb&lang=de> [17.05.2016]
- [D 7] PFC-Untersuchungen an mit Papierschlämmen beaufschlagten Ackerflächen im Stadtkreis Mannheim, Pedos GmbH 02.03.2015
- [D 8] PFC-Bodenuntersuchung in Mannheim – Nord Orientierende Untersuchung, Arcadis Deutschland GmbH, 10.09.2015
- [D 9] PFC-Untersuchungen in Mannheim – Nord, Orientierende Untersuchung von nachgemeldeten Ackerschlägen, 1. Zwischenbericht, Arcadis Deutschland GmbH, 22.03.2016
- [D 10] PFC-Untersuchungen in Mannheim – Nord, Orientierende Untersuchung, 2. Zwischenbericht zur dritten Untersuchungskampagne, Arcadis Germany GmbH, 7.11.2016
- [D 11] Besprechungsprotokoll zum Sitzungstermin am 13.10.15 beim Regierungspräsidium Karlsruhe; Arcadis Deutschland GmbH
- [D 12] Sitzungsprotokoll der Altlastenbewertungskommission in Mannheim, PFC im Mannheimer Norden, 25.11.2015
- [D 13] Sitzungsprotokoll der Altlastenbewertungskommission in Mannheim, PFC im Mannheimer Norden, 24.11.2016

-
- [D 14] Stellungnahme zur Einhaltung der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg PFC im Feststoff, Synlab Umweltinstitut GmbH, E-Mail vom 21.03.2016
- [D 15] Abfallrecht, hier: Antrag auf Zulassung einer Kompostierungsanlage in Mannheim-Scharhof vom. 20.06.1991; Amt für Baurecht und Umweltschutz; Einschreiben vom 29.06.1992
- [D 16] Spurenstoffinventar der Fließgewässer in Baden-Württemberg, Ergebnisse der Beprobung von Fließgewässern und Kläranlagen 2012/2013; LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, August 2014
- [D 17] PFC – Hintergrundgehalte in Böden, Untersuchungen an Standorten des Bodendauerbeobachtungs-Programms Baden Württemberg, Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, Mai 2016
- [D 18] Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Bodenschutz, ALEX-Informationsblatt 29 – Per- und Polyfluorierte Chemikalien (PFC) in der Umwelt, August 2016.
- [D 19] Von der Trenck (2012): „Begründung von Orientierungswerten für Boden und Grundwasser am Beispiel der perfluorierten Verbindungen (PFC) und Heterozyklen“ Vortrag in Hochschule für Wirtschaft und Umwelt Nürtingen-Geislingen HfWU, 02. 12. 2016 -
https://www.hfwu.de/fileadmin/user_upload/FLUS/UW/pdf_UW/Umwelttage/Beitraege/PFC_NSO-Het_Pruefw_Nuertingen_2-12-2016_6.pdf (abgerufen am 02.10.2017)

3 Geologie/Hydrogeologie und Pedologie

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im nördlichen Oberrheingraben, innerhalb der Rheinniederung und der Niederterrasse des Rheins. Die quartäre Grabenfüllung ist durch mächtige fluviatile Ablagerungen gekennzeichnet, die sich entsprechend den Klima- und Sedimentationsbedingungen aus grobkörnigeren sandig-kiesigen Schichtpaketen mit feinsandigen schluffig-tonig Zwischenhorizonten abwechseln.

Lithologisch ergibt sich eine Gliederung in ein oberes, mittleres und unteres Kieslager, in dem jeweils das obere, mittlere und untere Grundwasserstockwerk ausgebildet sind. Die Sande und Kiese des betroffenen oberen Grundwasserleiters stehen im Untersuchungsgebiet ab rund 1 bis 2 m u. GOK an und haben eine Mächtigkeit von ca. 30 m [D 3].

Am 26.03.17 wurde bei 56 Beregnungsbrunnen eine Stichtagsmessung der Grundwasserhöhen zur Bestimmung der Grundwasserfließrichtung durchgeführt.

Die ermittelte Fließrichtung ist im Lageplan der Anlage 1.1 dargestellt. Die Fließrichtung ist nach West-Nordwest gerichtet. Zum Zeitpunkt der Stichtagsmessungen herrschten im Vergleich eher mittlere bis niedrige Grundwasserstände (vgl. Ganglinie Landesmessstelle 0133/254-6). Nach Unterlagen der Stadt Mannheim herrscht innerhalb der östlich angrenzenden Coleman Kaserne eine nordwestliche Fließrichtung vor.

Das Landesmodell LOGAR zeigte bei einer instationären Berechnung (monatliche Variation 1970 bis 2008), dass im Norden des Untersuchungsgebietes die resultierende Fließrichtung nach Nordwest bis Nord-Nord-West gerichtet sein kann (Mitteilung der LUBW am 24.07.2017).

Mit zunehmender Nähe zum Rhein wird die Fließrichtung durch die Wasserstände des Rheins beeinflusst. Bei hohen Rheinwasserständen kann es aufgrund influenter Verhältnissen zu einer Umkehr der Fließrichtung bzw. zu einer Stagnation kommen.

Die Flurabstände im Untersuchungsgebiet liegen nach der Hydrogeologischen Kartierung zwischen < 1 und 4 m unter Geländeoberkante (GOK) [D 3]. Im Bereich der Coleman-Kaserne, Scharhof Sandhofen, ist der Grundwasserflurabstand nach der Hydrogeologischen Kartierung [D 3] größer und liegt zwischen 6 und 8 m unter GOK.

Überprägt von der Auenlandschaft des Rheins entwickelten sich im Untersuchungsgebiet aus den schluffig-lehmigen Sedimenten in selten überschwemmten Gebieten Auengleye, Auengley-Auenpararendzinen sowie Braune Auenböden. In Senken (Blumenauer Bruch) sind stark humose bis anmoorige Böden anzutreffen. Auf vorherrschend trockenen Standorten mit größeren Grundwasserflurabständen entwickelten sich Braunerden und Parabraunerden aus Hochflutlehm. Eine grobe Gliederung der Bodentypen zeigt die nachfolgende Karte (Abb. 1).



Abb. 1 Bodentypen im Untersuchungsgebiet [D 6]

Durch die ackerbauliche Nutzung stellt der oberste Bodenhorizont (0-30 cm) einen humosen Pflughorizont dar. Als Feinbodenarten herrschen lehmig-schluffige, feinsandige Böden, gebietsweise tonige Böden vor. Die Feinbodenarten der jeweiligen Ackererschläge sind tabellarisch in Anlage 2 aufgeführt.

4 Bewertungsgrundlagen

4.1 Wirkungspfad Boden - Mensch

Entsprechend der Bewertungsgrundlagen der BBodSchV [D 22] halten sich bei einer landwirtschaftlichen Nutzung keine Menschen regelmäßig auf den Belastungsflächen auf. Deshalb ist der Wirkungspfad Boden – Mensch nicht betroffen.

Für den Wirkungspfad existieren derzeit keine bodenschutzrechtlichen Prüfwerte. Das Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz, Bodenschutz, hatte im August 2016 ALEX-Informationsblatt 29 vorläufige Prüfwerte herausgegeben [D 18]. Gleiche Ergebnisse veröffentlichte von der Trenck 2016 [D 19]. Für eine Nutzung als „Kinderspielflächen“ liegt der nach den Methoden und Maßstäben für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerte nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16. Juli 1999 errechnete Wert für PFOS und PFOA bei 7 mg/kg bzw. 7.000 µg/kg [D 18]. Aufgrund ähnlicher Eliminationshalbwertszeiten sind die Verbindungen PFHxS, PFHpS, PFHpA, PFNoA und PFDeA wie PFOA und PFOS zu bewerten [D 18]. Der errechnete Wert für PFBA liegt bei 140 mg/kg [D 18].

(Kommentar: bei der genannten Größenordnung der Werte wäre selbst eine Nutzung als Kinderspielfläche möglich.)

4.2 Wirkungspfad Boden - Pflanze

Für den Wirkungspfad Boden – Pflanze existieren keine bodenschutzrechtlichen Prüfwerte.

Nachdem seitens des zuständigen Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) keine Aussagen über die gesundheitliche Einstufung der kurzkettigen PFC getroffen werden konnten, hatte das Ministerium für Ländlichen Raum und Verbraucherschutz Baden-Württemberg (MLR) auf der Basis der Verzehrsgewohnheiten für Obst und Gemüse Ausgangswerte errechnet und daraus Beurteilungswerte abgeleitet.

Lebensmittel, deren Gehalte mit kurzkettigen PFC analytisch sicher über den jeweils geltenden Beurteilungswerten liegen, sind lebensmittelrechtlich nicht verkehrsfähig. Zwischenzeitlich wurden für Obst und Gemüse, für Lebensmittel aus tierischer Erzeugung (Fleisch, Milch, Eier) und für Getreide Beurteilungswerte (BUW) für die kurz- und mittelkettigen PFC festgelegt. Erste Untersuchungen der Lebensmittelüberwachungsbehörden aus den Vorjahren haben gezeigt, dass langkettige PFC kaum, kurzkettige jedoch in gewissem Umfang von den Pflanzen aufgenommen werden können.

Beim Vor-Ernte-Monitoring des Jahres 2017 wurden durch das Amt für Landwirtschaft und Naturschutz des Landratsamts Rhein-Neckar-Kreis insgesamt 30 Getreide- sowie 10 Gemüseproben von Äckern des Untersuchungsgebietes beprobt. Hierbei wurden in drei Gemüseproben geringe Gehalte von PFBA und/oder PFPeA vorgefunden (jeweils 2 µg/kg). Bei den Getreideproben sind bei 11 der 30 Proben PFC vorhanden. Die Summengehalte variierten dabei von 2 µg/kg bis 25 µg/kg und bestehen ausschließlich aus kurzkettigen PFC. Bei einer Probe wurde der BUW überschritten.

4.3 Wirkungspfad Boden - Grundwasser

Die Gefährdungsbeurteilung für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser erfolgt nach den im Erlass vom 17.06.2015 vorläufig eingeführten Geringfügigkeitsschwellen (GFS)-Werten (vgl. Tab. 1 [D 4]).

Tabelle 1 Vorläufige GFS-Werte [D 4]

Nr.	PFC (PFAS)	Vorläufiger GFS-Wert in µg/l	Begründung
	PFOS Perfluoroktansulfonsäure	0,23	Übernahme des aktuell vorliegenden GFS-Wert-Vorschlags der LAWA (2013); berücksichtigt auch ökotoxikologische Kriterien; nicht in die Quotientensumme einzurechnen
1	PFOS Perfluoroktansulfonsäure	0,3	Übernahme des LW der TW-Kommission am UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011)
2	PFOA Perfluoroktansäure	0,3	
3	H4PFOS 6:2 Fluortelomersulfonsäure	0,3	PFOS-Ersatzstoff; Übernahme des GOW aus UBA-Liste (UBA, 2015)
4	PFNoA Perfluornonansäure	0,3	Anlehnung an LW für PFOS und PFOA
5	PFDeA Perfluordekansäure	0,3	
6	PFHpS Perfluorheptansulfonsäure	0,3	Übernahme des GOW des UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011; UBA, 2015)
7	PFHpA Perfluorheptansäure	0,3	Übernahme des GOW des UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011; UBA, 2015)
8	PFHxS Perfluorhexansulfonsäure	0,3	
9	PFHxA Perfluorhexansäure	1,0	
10	PFPeS Perfluorpentansulfonsäure	1,0	
11	PFPeA Perfluorpentansäure	3,0	
12	PFBS Perfluorbutansulfonsäure	3,0	
13	PFBA Perfluorbutansäure	7,0	Übernahme des LW der TW-Kommission am UBA (Lud et al., 2010; Wilhelm et al., 2010; UBA, 2011)
	weitere per- und polyfluorierte Substanzen	jeweils 1,0	aus dem GOW-Konzept der TW-Kommission am UBA abgeleiteter Screeningwert; nicht in die Quotientensumme einzurechnen

Zur Bewertung des gemeinsamen Auftretens mehrerer PFC (PFAS)-Substanzen ist die Quotientensumme anhand der Additionsregel analog den Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 403) heranzuziehen (BAuA, 2010; EU, 2012; LAWA, 2010). Die Additionsregel bedeutet, dass Quotienten aus gemessener Konzentration und zugehörigem, stoffspezifischen Geringfügigkeitsschwellenwert (s. Tabelle 2 vorläufige GFS-Werte PFC (PFAS) Nr. 1 bis 13) addiert werden. Bei Unterschreitung der analytischen Bestimmungsgrenze (BG) geht der jeweilige Parameter mit der halben Bestimmungsgrenze (0,005 µg/l) in die Summenbildung ein. Wenn als Summe aller Quotienten der Bewertungsindex "kleiner oder gleich 1" erhalten wird, liegt für das betreffende Grundwasser oder Sickerwasser – entsprechend dem für das Trinkwasser geregelten gesundheitlichen Schutz aller Bevölkerungsgruppen für die lebenslange Exposition – keine Gefährdung vor (LAWA, 2010; MLR, 2015) vor.

5 Bodenuntersuchungen (Ackerflächen)

5.1 Bisher durchgeführte Untersuchungen

Bisher wurden die folgenden Bodenuntersuchungen durchgeführt:

1. Untersuchungskampagne 2015 (14 Ackerflächen, rd. 54 ha)

pedos GmbH: Untersuchungen von 5 Ackerflächen (rd. 15 ha) im Februar 2015 [D 1]

Arcadis Deutschland GmbH: Untersuchungen von 9 Ackerflächen (rd. 39 ha) sowie von 14 Referenzflächen zum Ausschluss anderer Eintragspfade [D 8]. Die Referenzflächen umfassten Ackerschläge

- direkt neben belasteten Flächen,
- ohne jegliche Kompostbeaufschlagung,
- die über Löschschaumverwehungen der angrenzenden Coleman Kaserne belastet sein könnten,
- die in der Einflugschneise der Coleman Kaserne liegen,
- und eine Fläche die vor 2006 und nach 2008 mit Kompost beaufschlagt wurde.

Bei allen verdächtigen Ackerflächen wurde eine PFC-Belastung nachgewiesen. Der höchste Gehalt lag bei 256 µg/kg [D 7]. Die Quotientensumme der Eluate lag aufgrund sehr hoher PFOA-Werte (50 µg/l) bei maximal 187 [D 7].

Die Referenzflächen wiesen keine PFC-Belastungen auf. Bei der Referenzfläche „Hinter Friedhof“ (Beaufschlagung vor 2006 und nach 2008) überschreitet die Eluatkonzentration die Quotientensumme. Die Gehalte lagen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze nach DIN. Bei den Untersuchungen 2017 (4. Untersuchungskampagne) wurde die angrenzende Ackerfläche untersucht (vgl. Kapitel 5.2).

2. Untersuchungskampagne 2015 /2016 (33 Ackerflächen, rd. 57 ha)

Von den Landwirten wurden Ackerflächen mit Kompostausbringung in den Jahren 2006 bis 2008 nachgemeldet. Die Untersuchungen wurden durch die Arcadis Deutschland GmbH im Zeitraum von September bis November 2015 durchgeführt [D 9].

Bei nahezu allen Ackerflächen wurde eine PFC-Belastung nachgewiesen. Der höchste Gesamtgehalt lag bei 178 µg/kg. Die Quotientensumme des Eluates wird bei rd. 42 ha Ackerfläche überschritten [D 9].

Über die Ergebnisse der zweiten Untersuchungskampagne wurde in [D 9] berichtet.

3. Untersuchungskampagne 2016 (11 Ackerflächen, rd. 15 ha)

Von den Landwirten wurden im Jahr 2016 noch einzelne Ackerflächen nachgemeldet, die unter anderem wegen des Tausches von Grundstücken bisher nicht berücksichtigt worden waren. Hierbei handelt es sich um sechs Ackerflächen mit einer Gesamtgröße von rd. 9 ha.

Zur Verifizierung des vermuteten Zeitraums der PFC haltigen Kompostbeaufschlagung zwischen den Jahren 2006 und 2008 erfolgte eine Untersuchung von Flächen, die vor 2006 bzw. nach 2008 beaufschlagt wurden. Fünf Ackerflächen mit einer Gesamtgröße von rd. 6 ha wurden der Stadt Mannheim von den Landwirten benannt.

Flächen, die vor 2006 beaufschlagt wurden, konnten wegen der Übertragung von Besitzverhältnissen, Aufgabe von Betrieben nur schwer von den heutigen Bewirtschaftern identifiziert werden.

Von den untersuchten Flächen mit einer Gesamtfläche von rd. 15 ha wird die Quotientensumme lediglich bei einem Ackerschlag (1,6 ha) nicht überschritten.

Über die Ergebnisse der dritten Untersuchungskampagne wurde in [D 10] berichtet.

Alle untersuchten Ackerflächen sind im Lageplan der Anlage 1.3 dargestellt.

5.2 Neu durchgeführte Untersuchungen

5.2.1 Untersuchungen von Ackerflächen nach Unterlagenrecherche (2017)

Die Stadt Mannheim recherchierte weitere Unterlagen über Kompostaufbringungen der Landwirte und stellte im Frühjahr 2017 diese zur Verfügung. In den Unterlagen aus den Jahren 2007 bis 2015 sind teilweise Lieferscheine über „Aufzeichnungen über Wirtschaftsdüngerlieferungen nach §3 der Verbringerverordnung“ oder formlose Angaben über die Kompostausbringung enthalten. In den Aufzeichnungen über Wirtschaftsdüngerlieferungen nach §3 der Verbringerverordnung befinden sich Angaben zur Art des Wirtschaftsdüngers mit Bemerkungen „...mit Papierfaserabfällen“, „...mit Papierschlamm“. Es ist davon auszugehen, dass die recherchierten Unterlagen nicht alle Kompostaufbringungen dokumentieren.

Es wurden alle Flächen ausgewählt, die bisher noch nicht untersucht wurden und auf denen Kompost ausgebracht wurde. Dies betrifft auch Kompostausbringungen, bei denen kein expliziter Hinweis auf Papierabfälle verzeichnet war.

Insgesamt konnten aus diesen Unterlagen zusätzliche 30 Flächen (rd. 85 ha) ermittelt werden, die bisher noch nicht beprobt worden waren. Zwei weitere Flächen (rd. 1,5 ha) konnten durch einen Ortstermin mit einem Zeitzeugen ermittelt werden. Die dokumentierten Ausbringungszeiträume liegen nach dem vermuteten Zeitraum der PFC haltigen Kompostbeaufschlagung von 2006 bis 2008 (siehe auch Tabelle 2). Grundsätzlich kann natürlich nicht ausgeschlossen werden, dass auch vor den dokumentierten Ausbringungszeiträumen PFC haltiger Kompost aufgebracht wurde.

Tabelle 2 Neu untersuchte, aus Unterlagen recherchierte Ackerflächen (2017)

Bezeichnung Schlag	Abkür- zung	Flst Nr.	Flächen- größe (ha)	Ausbringungs- zeitraum nach Unterlagen
Sandtorf	1- [REDACTED]	[REDACTED]	1,92	2011-2015
	32 [REDACTED]		3,02	2013, 2014
	37 [REDACTED]		0,79	2014
	38 [REDACTED]		4,65	2014
Am Scharhofer Weg*	ASW1		0,97	-
Blumenauer Bruch	BB12		1,58	2008, 2014
	BB13		1,45	2014
	BB24		1,48	2014
	BB25		1,50	2014
Eichwald	E88		2,03	2009, 2013
Großer Ballauf	GB32		3,08	2013
Großer Bruch	GBR55		2,10	2013, 2014
	GBR57		1,35	2013
Große Erlen	GE63		0,36	2014
	GE64		1,95	2014
Hubhecke	HH41		1,94	2014
Hundskopf	HK49		4,89	2012
Hosenlips	HL51		6,62	2014
Der Hohe Weg zum Rhein	HWR		0,85	2014
Käsacker	KA23		5,13	2013
Kleiner Bruch	KBR61		1,34	2014
Kleine Erlen	KE46		0,48	2014
	KE47-01		0,93	2009, 2015
Kalter Horst	KH5		6,08	2011
Kirschgartshäuserweg links	KSW36		1,96	2014
Lämmerhorst	LH23		2,97	2011
Lorscher Wiese	LW35		8,19	2011, 2013
Rheingewann	RG2+14		8,80	2013
Siedlergewann	SG25		3,25	2012
Steinacker *	STA [REDACTED]		0,46	-
Weglänge	WL19		2,25	2013, 2014
Wilhelmswörthspitz	WWS28		2,06	2014

* bei Ortstermin mit Zeitzeugen benannte Fläche

Die Lage der Flächen ist im Lageplan der Anlage 1.2 sowie in der Anlage 1.3 dargestellt.

Die Probeentnahmen wurden im Mai 2017, wie bei den früheren Untersuchungen, durch den Probenehmer des Landwirtschaftsamtes Sinsheim, durchgeführt.

Die Probenahme erfolgte nach den Vorgaben der BBodSchV für den Wirkungspfad Boden – Pflanze [D 2], die Analytik wurde im Auftrag der Stadt Mannheim durch das Labor Synlab, Ettlingen durchgeführt. Analysiert wurde der mit dem Regierungspräsidium Karlsruhe abgestimmte Analyseumfang mit 18 Einzelsubstanzen (vgl. Analysenprotokolle Anlage 2.3).

5.2.2 Rasterbeprobung im Zustrombereich belasteter Beregnungsbrunnen

Bei der Untersuchung der Beregnungsbrunnen im Jahr 2016 wurden mehrere Brunnen mit erhöhten PFC-Konzentrationen vorgefunden, die nicht in unmittelbarer Nähe oder im Abstrom zu bisher bekannten, belasteten Flächen liegen. Es war daher davon auszugehen, dass im Umfeld dieser Brunnen weitere Flächen mit zum Teil erheblichen Belastungen vorliegen. Um diese Flächen zu identifizieren, wurde eine Rasterbeprobung durchgeführt. Das Ziel dieser Rasterbeprobung war es, einen Zustandsüberblick über die Flächen im Umfeld der Beregnungsbrunnen zu erhalten. Es wurden hierbei 38 Flächen mit insgesamt rd. 110 ha beprobt. Im Unterschied zu den Beprobungen nach den Vorgaben BBodSchV sind die untersuchten Einzelflächen größer als 1 Hektar. Es wurde zunächst ein Raster über den Untersuchungsbereich gelegt, dann das Raster entsprechend den Flurstücksgrenzen angepasst. Wenn sich zeigte, dass unterschiedliche Bewirtschaftungen bzw. Kulturen an den Rastergrenzen vorhanden waren, erfolgte eine weitere Anpassung im Detail. Bei der Rasterflächenbildung wurde keine Abgrenzung nach unterschiedlichen Bewirtschaftern berücksichtigt.

Die Probennahme erfolgte in Abstimmung mit der Stadt Mannheim und dem Regierungspräsidium Karlsruhe.

Jede Rasterfläche wurde mit rund 20 bis 30 Einstichen bis in 30 cm Tiefe beprobt. Aus diesen Einstichen wurde je Rasterfläche eine Mischprobe erstellt, die im Auftrag der Stadt Mannheim durch das Labor Synlab, Ettlingen analysiert wurde.

Tabelle 3 Flächen der Rasterbeprobung 2017

Bezeichnung Schlag	Abkürzung	Flst Nr.	Flächengröße
Hinterfeld recht	R01		3,49
	R02		4,11
	R03		3,02
Windberg	R04		3,62
	R05		1,95
	R07		3,82
	R08		2,41
	R09		3,31
	R09-1		1,24
	R10		2,76
Hirtenwiese	R11		4,14
	R12		1,73
	R13		1,09
	R14		1,18
	R15		2,09
	R16W		1,05
	R16		2,92
	R17		2,59
Im Grund	R18		3,19
	R19		3,66
	R20		4,30
	R21		4,88
	R22		4,38
Mittelgewann	R23		3,15
	R24		3,53
	R25		4,91
	R26		5,03
	R27		4,25
Auf die Krümme	R28		2,68
	R29		2,05
	R30		2,58
	R31		1,36
Durch den Grund	R32		1,24
	R33		1,70
	R34		2,13
	R35		2,08
	R36		1,85
	R37		3,75

5.3 Ergebnisse der bisherigen und neuen Untersuchungen

5.3.1 Feststoffuntersuchungen

5.3.1.1 Untersuchungen von Ackerflächen nach Unterlagenrecherche (2017)

Bei den im Mai 2017 untersuchten Ackerschlägen mit insgesamt rd. 86 ha Fläche (vgl. Tabelle 2) wurden PFC-Belastungen im Feststoff bei rd. 26 ha nachgewiesen (vgl. Abb. 2 und Abb. 3).

Die Gesamtgehalte im oberen Bodenhorizont (0-30 cm) lagen zwischen 5,5 µg/kg (Schlag LW35) und 89,8 µg/kg (Schlag E88). In 30-60 cm Tiefe lagen die Gehalte zwischen 5,5 µg/kg (HL) und 77,8 µg/kg (Schlag HH41).

Auch bei den im Jahr 2017 erfolgten Untersuchungen konnten PFOA und PFDA als Hauptschadstoffparameter identifiziert werden. Mindestens einer dieser beiden Parameter ist in sämtlichen positiv analysierten Proben, mit einer Ausnahme (38- [REDACTED]) vorhanden. Bei der Fläche 38- [REDACTED] ausschließlich PFOS (14 µg/kg) im Feststoff bestimmbar. Auch bei anderen Flächen, insbesondere im Gewinn Hosenlips (HL 41-4) sowie Kirschgartshäuserweg links (KSW 36-1) sind PFOS in ähnlich hohen Gehalten (17 µg/kg bzw. 12 µg/kg) vorhanden (siehe Abb. 2 und Abb. 3).

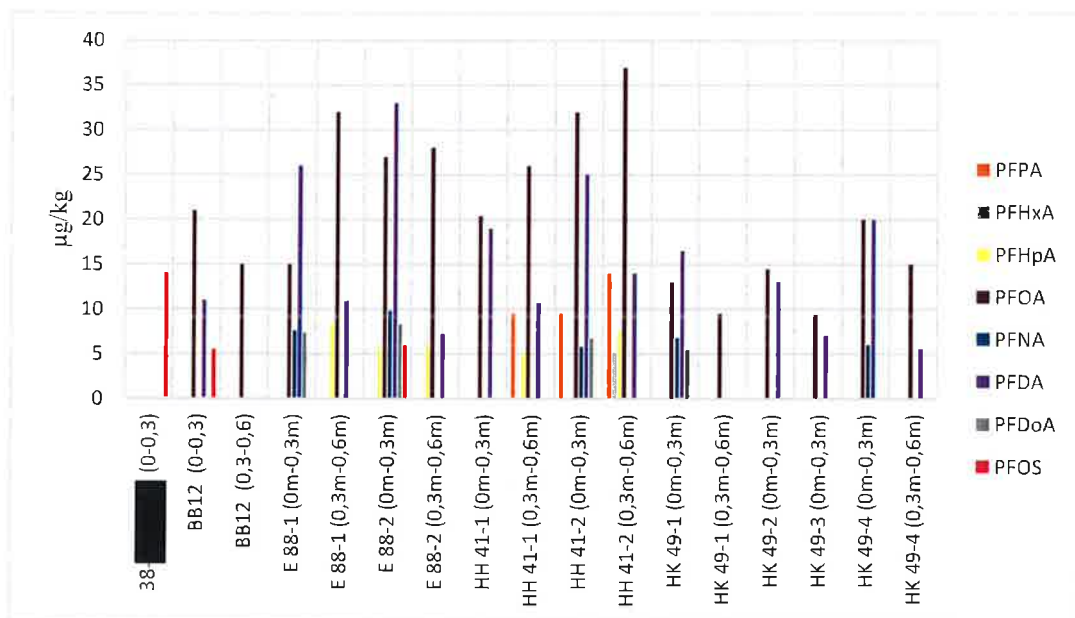


Abb. 2 PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff einer Auswahl der 2017 untersuchten Ackerflächen I

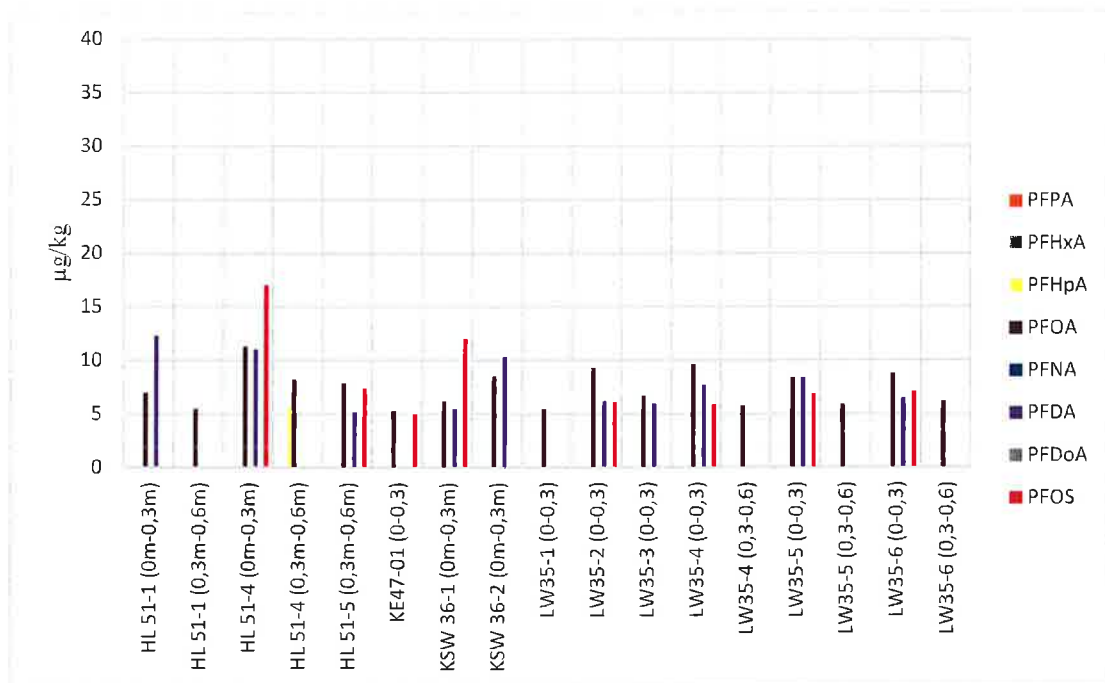


Abb. 3 PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff einer Auswahl der 2017 untersuchten Ackerflächen II

5.3.1.2 Rasterbeprobung im Zustrombereich belasteter Beregnungsbrunnen

Im Feststoff wurde in der untersuchten Tiefe von 0-30 cm PFC bei rd. 88 % (rd. 96 ha. von rd. 109 ha Gesamtfläche) nachgewiesen. Die Gehalte liegen zwischen 5,1 µg/kg PFC (R31) und 223 µg/kg PFC (R32) (vgl. Abb. 4 und Abb. 5).

In sämtlichen Flächen mit Befunden größer der Bestimmungsgrenze konnten sowohl PFOA als auch PFDA in unterschiedlich hohen Konzentration vorgefunden werden. Die Maximalkonzentration von PFOA (55 µg/kg) sowie von PFDA (84 µg/kg) wurde bei der Fläche R33 analysiert.

Bei rd. 40 ha der untersuchten rd. 109 ha (13 von 38 Rasterflächen) konnte PFOS mit Gehalten von 5 µg/kg (R8) bis 20 µg/kg (R33) festgestellt werden.

Kurzkettige PFC (Kettenlänge C<8) wurden nur vereinzelt oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze nachgewiesen.

Hauptschadstoffparameter sind, wie bei den, von den Landwirten gemeldeten Ackerflächen PFOA und PFDA.

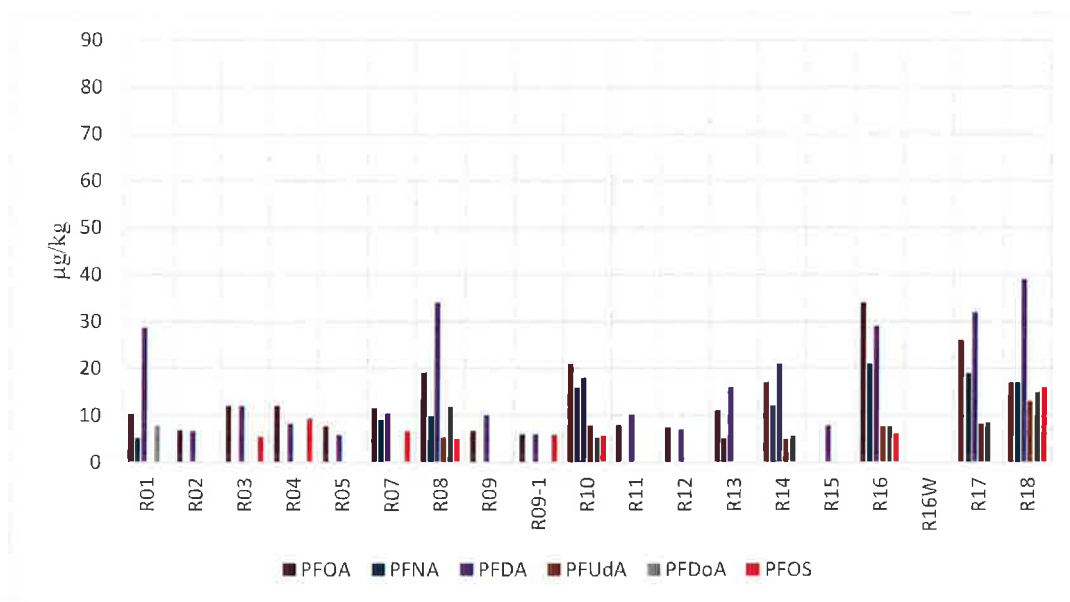


Abb. 4 PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff der 2017 untersuchten Rasterflächen I

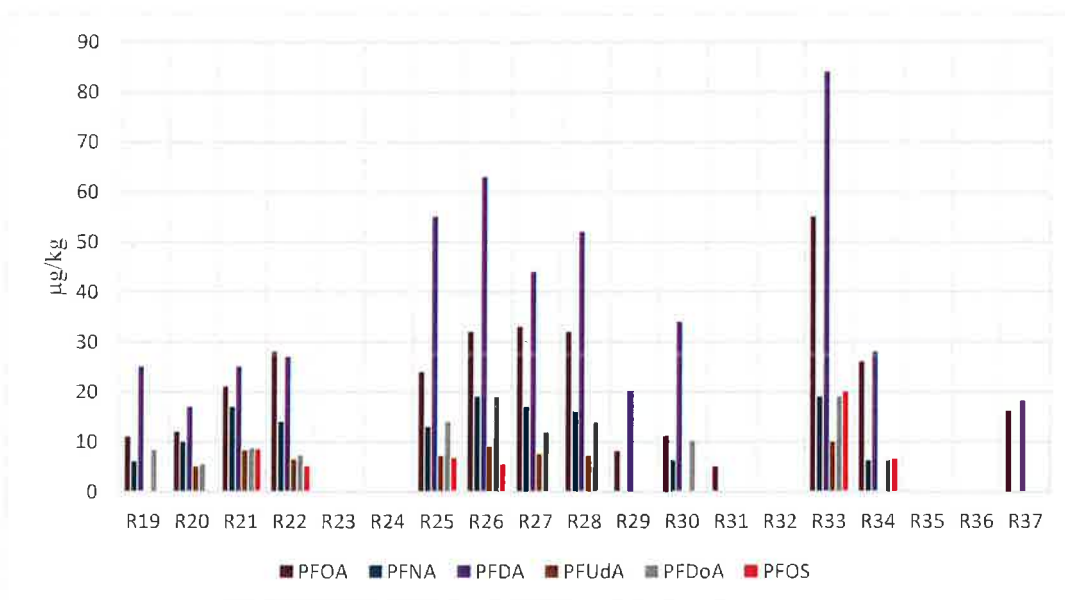


Abb. 5 PFC Spektrum [µg/kg] im Feststoff der 2017 untersuchten Rasterflächen II

5.3.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aller bisherigen Feststoffuntersuchungen

Die Höhe der PFC-Gehalte variiert stark. Der bisher höchste PFC-Gehalt wurde mit 242,6 µg/kg bei Ackerschlag Willhelmswörth (Nr. 22) [D 1] festgestellt.

In der Abb. 6 ist die Verteilung der PFC-Einzelparameter aller untersuchten Ackerschläge (ohne Rasterflächen) mit ihrem minimal, maximalen und mittleren (Median) Gehalt und dem jeweiligen oberen und unteren Quartil aufgetragen. Im Diagramm sind nur die analytisch bestimmten Einzelparameter dargestellt.

Es zeigt sich für alle untersuchten Ackerflächen ein sehr einheitliches, typisches Verteilungsmuster. Es liegen vorwiegend PFOA und im Oberboden (0-30 cm) auch PFDA vor (vgl. Abb. 6). Die PFOA Gehalte zeigen dabei sowohl im Oberboden als auch im Unterboden die größte Streubreite (vgl. Abb. 6). Die Sulfonsäuren sind vorhanden und mit wenigen Ausnahmen (PFOS) untergeordnet.

In der Regel übersteigt der Gehalt im Oberboden den Gehalt im Unterboden. Jedoch zeigt sich bei einzelnen Ackerschlägen eine Umkehr. Dies betrifft hauptsächlich die Parameter PFOA sowie in geringem Umfang auch PFPeA. Die PFC mit Kettenlängen C>8 befinden sich größtenteils im Oberboden (0-30 cm).

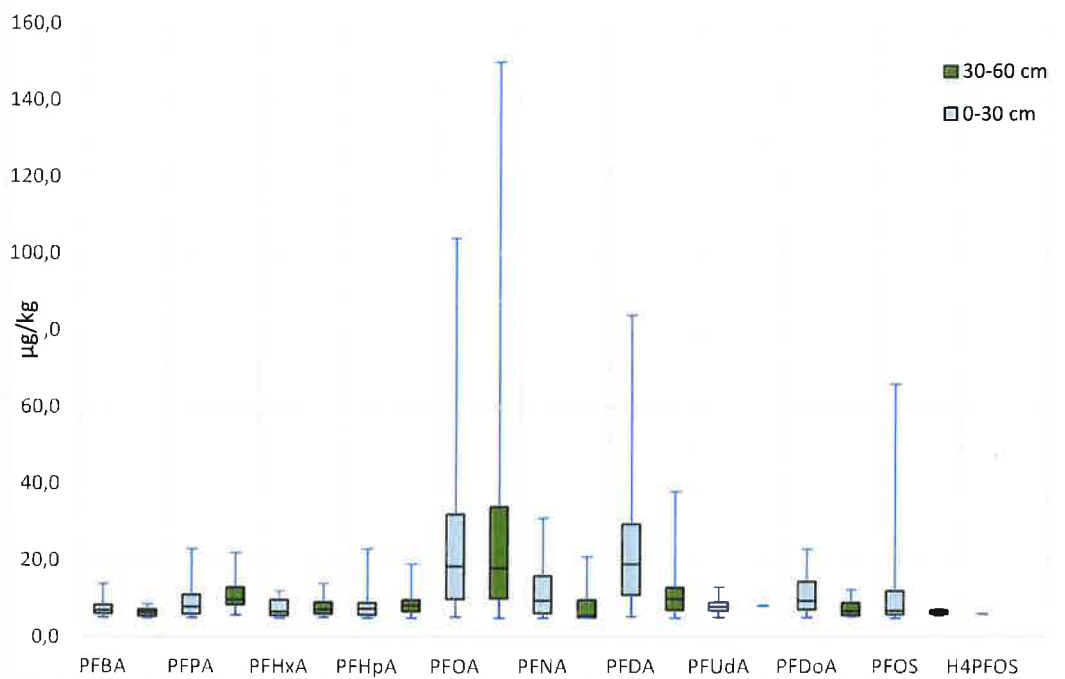


Abb. 6 Verteilung aller PFC-Gehalte [µg/kg] der 207 ha Ackerfläche getrennt für 0-30 cm und 30-60 cm Tiefe (Berechnung nur mit Werten oberhalb der analytischen BG; Darstellung mittels Boxplot)

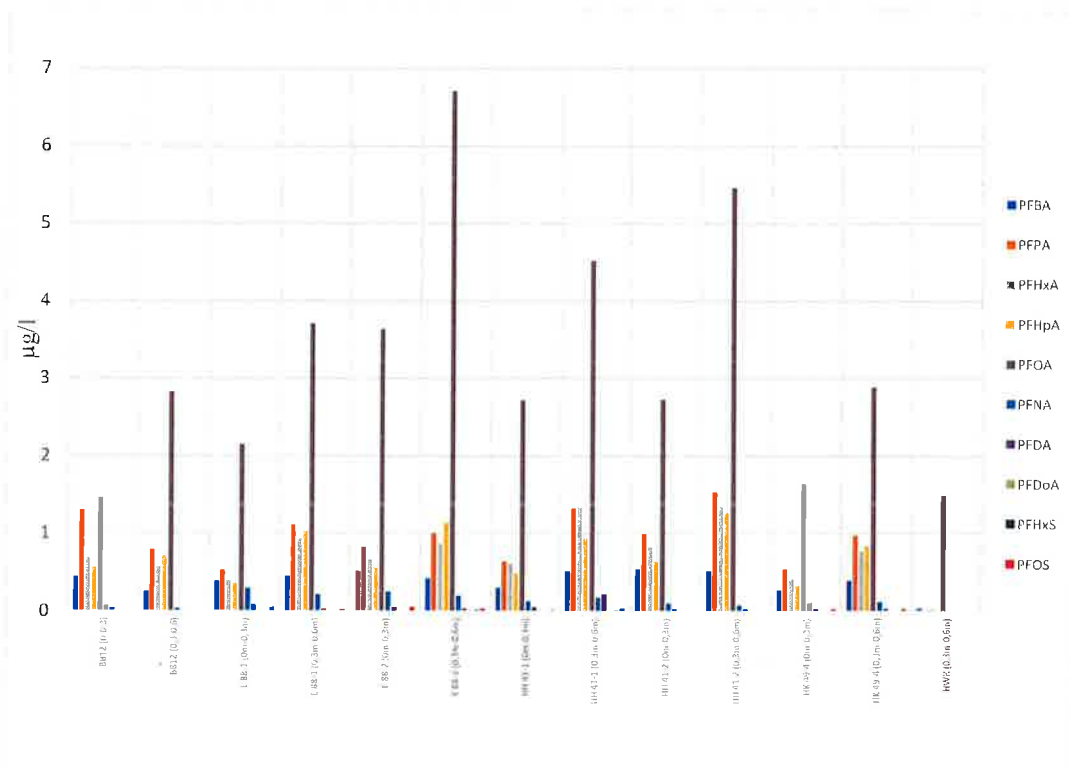
5.3.2 Eluatuntersuchungen

5.3.2.1 Untersuchungen von Ackerflächen nach Unterlagenrecherche (2017)

Bei den im Mai 2017 untersuchten Flächen lagen die PFC-Eluatkonzentrationen in 0-30 cm Tiefe zwischen 0 µg/l und 6,58 µg/l (Ackerschlag Eichwald 88 TF2). Im Unterboden (30-60 cm Tiefe) lag die Eluatkonzentration zwischen 0 µg/l (Ackerschlag Steinäcker) und 10,4 µg/l (Ackerschlag Eichwald 88).

Hauptschadstoffparameter ist PFOA. Die kürzerkettigen PFC sind auch vorhanden, jedoch mit geringeren Konzentrationen (vgl. Abb. 7).

Von den untersuchten 86,5 ha Fläche sind 4,5 ha unbelastet (Quotientensumme gleich 0). Bei 55 ha Fläche lassen sich PFC analytisch bestimmen, die Quotientensumme liegt jedoch bei kleiner 1. Bei 27 ha Fläche wird die Quotientensumme von 1 überschritten und liegt bei maximal 16, 2 (Ackerschlag Eichwald 88 TF2).



5.3.2.2 Rasterbeprobung im Zustrombereich belasteter Beregnungsbrunnen

Im Eluat wurde bei allen Rasterflächen (rd. 109 ha) PFC (siehe Abb. 8) analytisch bestimmt, wobei die Rasterflächen R16W und R32 (ges. 2,3 ha) nur geringe Eluatkonzentrationen (Summe PFC 0,222 µg/l bzw. 0,17 µg/l) aufweisen. Bei diesen Flächen handelt es sich einerseits um eine Wiese (R16W) mit einer Quotientensumme von 0,25 sowie um eine Ackerfläche (R32) mit der Quotientensumme von 0,18. Beide wurden als gering belastet eingestuft.

Bei allen anderen 36 Rasterflächen konnten Eluatkonzentrationen zwischen 0,599 µg/l und 11,5 µg/l mit Überschreitung der Quotientensumme von 1 bestimmt werden. Die maximale Quotientensumme liegt bei 30,29 (Fläche R16). In Abb. 8 sind die Anzahl und die Flächengröße der Rasterflächen gegen die Höhen der Quotientensumme aufgetragen. Zum Vergleich wurde die Gesamtanzahl der Flächen in Abb. 9 dargestellt.

Im Vergleich ist auffällig, dass bei der Rasterbeprobung ein verhältnismäßig hoher Anteil von hoch belasteten Flächen mit Quotientensummen zwischen 10 und 20 (12 Flächen mit knapp 38 ha) entdeckt wurde.

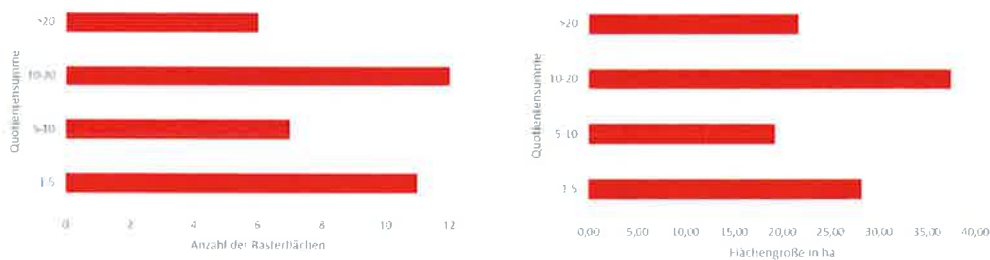


Abb. 8 Anzahl der Rasterflächen und Flächengröße (ha) nach Quotientensumme (>1) sortiert

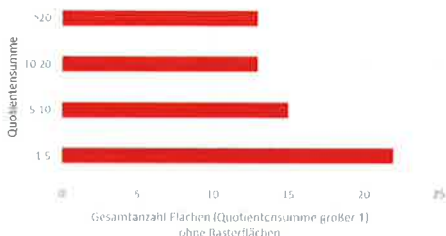


Abb. 9 Gesamtanzahl der Flächen (ohne Rasterflächen) nach Quotientensumme (>1) sortiert

Auch bei den Rasterflächen ist PFOA der Hauptschadstoffparameter im Bodeneluat (siehe Abb. 10 und Abb. 11). Wie bei den von den Landwirten gemeldeten Ackerflächen sind die kürzerkettigen PFC auch vorhanden, jedoch in geringeren Konzentrationen.

Auch Sulfonsäuren sind vorhanden, jedoch in geringeren Konzentrationen. PFHxS wurde mit einer maximalen Konzentration von 0,03 µg/l (R33) und PFOS mit einer maximalen Konzentration von 0,261 µg/l (R18) vorgefunden.

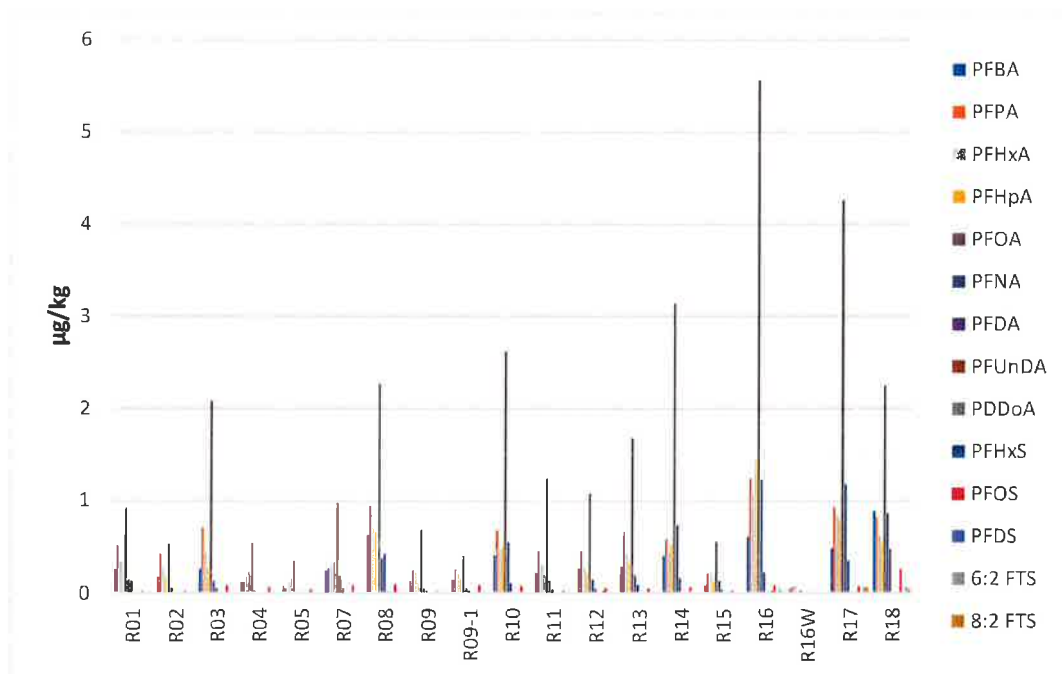


Abb. 10 PFC Spektrum im Eluat [µg/l] der Rasterflächen I

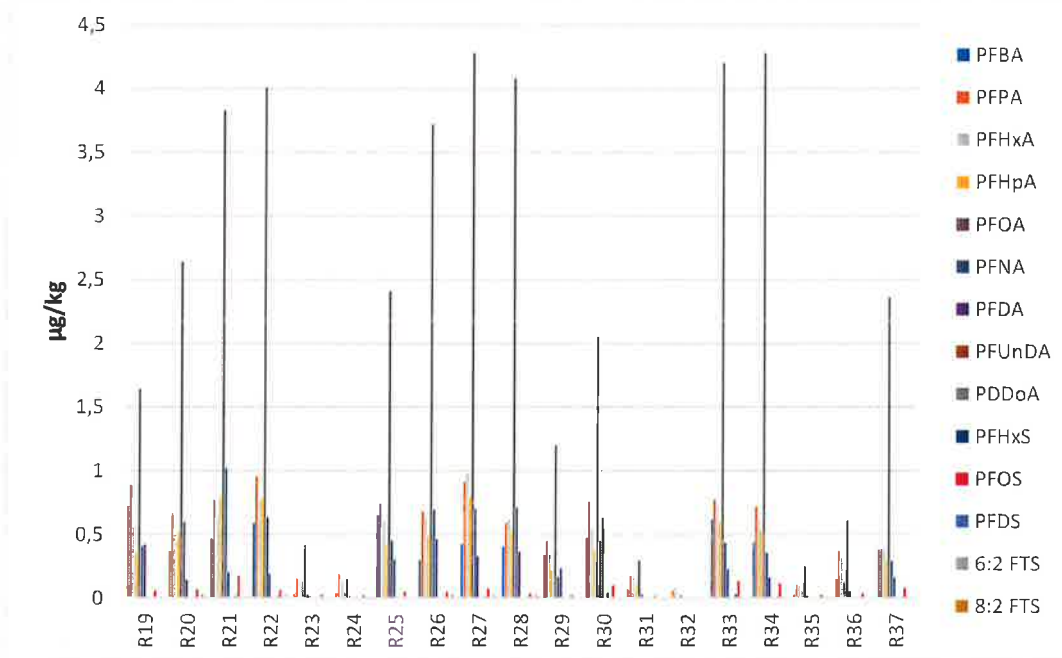


Abb. 11 PFC Spektrum im Eluat [µg/l] der Rasterflächen II

5.3.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse aller bisherigen Eluatuntersuchungen

Auch im Eluat variieren die PFC-Konzentrationen über die Acker- und Teilflächen sehr stark.

Die Verteilungen der PFC-Einzelparameter für alle untersuchten Ackerflächen zeigt die nachfolgende Abb. 12. Im Eluat ist vorwiegend PFOA zu finden, daneben folgen in abnehmender Konzentration PFHxA, PFPeA, PFHpA und PFBA. PFDA liegt, aufgrund ihrer geringen Mobilität nur in sehr geringer Konzentration vor. Höherkettige PFC (C>10) sind im Eluat entsprechend nicht mehr zu finden (vgl. hierzu auch Abb. 6).

PFOA weist, entsprechend dem Feststoffgehalt, die im Vergleich größte Streuung (vgl. Abb. 12) auf.

Die Konzentrationen im Unterboden liegen vor allem für die PFC mit Kettenlängen C ≤ 8 über denen im Oberboden.

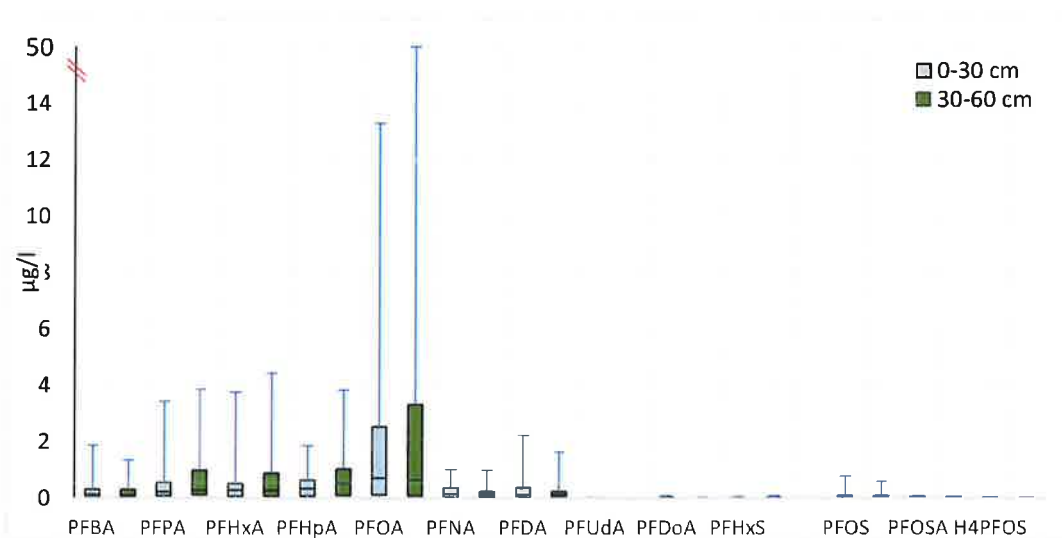


Abb. 12 Verteilung der PFC-Konzentration [µg/l] der Ackerfläche (ohne Rasterflächen) in 0-30 cm und 30-60 cm Tiefe (Berechnung nur mit Werten oberhalb der analytischen BG; Darstellung mittels Boxplot)

Vergleicht man, wie in Abb. 13 dargestellt, die PFC-Gehalte im Feststoff mit den jeweiligen Eluatkonzentrationen, zeigt sich, dass mit steigenden PFC-Gehalt nicht zwingend eine höhere PFC-Elution einhergeht. Im Vergleich ist im unteren Bodenhorizont eine höhere Streuung der Werte als im oberen Horizont erkennbar. Dies zeigt sich vor allem bei höheren PFC-Gehalten (vgl. Abb. 13). Betrachtet man nur den Parameter PFOA, zeigt sich ein ähnliches Bild.

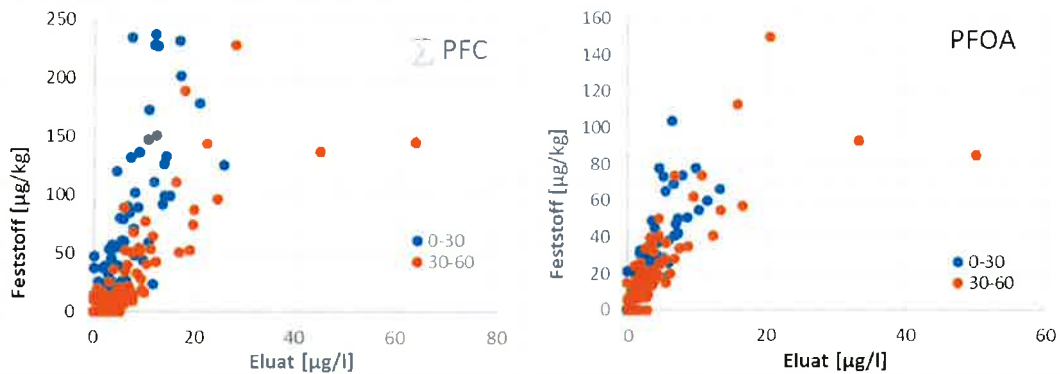


Abb. 13 Vergleich Feststoff mit Eluat für den Gesamtgehalt PFC und den Parameter PFOA

5.4 Zusammenfassende Bewertung aller Untersuchungsergebnisse

Die Bewertung für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser erfolgt, wie in Kapitel 4.2 dargestellt, mit Hilfe der Quotientensumme [D 4]. Die Berechnung der Quotientensumme zu den einzelnen Ackerflächen findet sich in Anlage 2.2.

Von insgesamt rd. 317 ha untersuchter Fläche aller verdächtigen Ackerschläge wird bei rd. 244 ha Fläche die Quotientensumme von 1 überschritten.

Alle belasteten Ackerflächen weisen hohe PFOA-Eluatkonzentrationen auf. PFOA kann deshalb und aufgrund des niedrigen GFS-Wertes (0,3 µg/l) als Hauptschadstoffparameter angesehen werden.

Die Gehalte der PFOA liegen in der Regel im Oberboden (0-30 cm) über denen im Unterboden (30-60 cm) (vgl. Abb. 6). Dies zeigt, dass sich das Hauptschadstoffpotential noch innerhalb des oberen Bodenhorizonts, das heißt innerhalb der Schadensquelle, befindet. Im Eluat zeigt sich teilweise ein umgekehrtes Bild (vgl. Abb. 12). Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass im Unterboden ein geringerer organischer Anteil vorliegt als im Oberboden und somit auch die PFC-Sorption im Unterboden geringer ist.

Bisher wurde vermutet, dass der relevante Ausbringungszeitraum von PFC-haltigem Kompost in den Jahren 2006 bis 2008 lag. Die 2017 neu untersuchten Ackerflächen wurden anhand einer Unterlagenrecherche ausgewählt. In den Unterlagen ist bis auf eine Fläche ein Kompostauftrag nach dem Jahr 2008 dokumentiert. Von den untersuchten 86,5 ha Fläche waren lediglich 4,5 ha PFC-frei. Bei 55 ha Fläche lassen sich

PFC analytisch bestimmen, die Quotientensumme unterschreitet jedoch den Wert 1. Bei 27 ha Fläche wird die Quotientensumme von 1 überschritten und liegt bei maximal 16,2.

Zur Identifizierung von bisher unbekannten PFC-Einträgen im Zustrom belasteter Beregnungsbrunnen wurde im Jahr 2017 eine Rasterbeprobung in einem Areal durchgeführt, bei dem es bisher keine Hinweise auf einen PFC-haltigen Kompostauftrag gab. Das heißt, in diesem Bereich wurden von den Landwirten keine Flächen gemeldet und es sind auch nach der Unterlagenrecherche keine Flächen in diesem Bereich dokumentiert. Von den untersuchten rd. 109 ha Ackerfläche liegen rd. 107 ha über der Quotientensumme von 1 und sind belastet.

Der bisher vermutete relevante Ausbringungszeitraum von PFC-haltigem Kompost in den Jahren 2006 bis 2008 konnte mit den neuen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Das heißt jedoch nicht, dass dieser Zeitraum nicht richtig ist. Denn es ist auch möglich, dass die Angaben der Landwirte über die Kompostaufbringungen unvollständig sind. In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Rasterbeprobung aufgelistet, um prüfen zu können, ob es Korrelationen zwischen Belastungsgrad, dokumentiertem Aufbringungszeitraum oder der Angabe „...mit Papierfaserabfällen“, „...mit Papierschlamm“ gibt. Es ist keine Korrelation erkennbar.

Die Untersuchungen, insbesondere die Rasterbeprobungen zeigen eine wesentlich größere Ausdehnung der Flächenbelastung, als nach den bisherigen Recherchen zu vermuten war. Das bedeutet, dass die bisherigen Auswahlkriterien zur Erhebung der PFC-verdächtigen Ackerflächen nicht ausreichen und erweiterte Untersuchungen erforderlich sind (siehe auch Kapitel 13 „Vorschläge zum weiteren Vorgehen“).

Tabelle 4 Ergebnisse der Rasterbeprobung 2017

Bezeichnung Schlag	Abkürzung	Flst. Nr.	Flächen- größe (ha)	Ausbringungszeit- raum nach Unterlagen	Teilfläche	Einstufung nach Belastung	
						0-30 cm	30-60 cm
Sandtorf	1-████	[REDACTED]	1,92	2011-2015 **	1		
					2		
	32-████		3,02	2013**, 2014**	1		
					2		
	37-████		0,79	2014**	1		
					1		
	38-████		4,65	2014**	2		
Am Scharhofer Weg*	ASW1		0,97	-	1		
	BB12		1,58	2008, 2014 **	1		
	BB13		1,45	2014**	1		
	BB24		1,48	2014**	1		
	BB25		1,5	2014**	1		
Eichwald	E88		2,03	2009, 2013**	1		
					2		
Großer Ballauf	GB32		3,08	2013 **	1		
					2		
					3		
Großer Bruch	GBR55		2,1	2013**, 2014	1		
					2		
	GBR57		1,35	2013**	1		
					2		
Große Erlen	GE63		0,36	2014**	1		
					2		
	GE64		1,95	2014**	1		
					2		
Hubhecke	HH41		1,94	2014 **	1		
					2		
Hundskopf	HK49		4,89	2012**	1		
					2		
					3		
					4		
Hosenlips	HL51		6,62	2013**, 2014**	1		
					2		
					3		
					4		
					5		
Der Hohe Weg zum Rhein	HWR		0,85	2014 **	1		
Käsacker	KA23		5,13	2013 **	2		
					3		
					4		
					4		
Kleiner Bruch	KBR61		1,34	2014**	1		
Kleine Erlen	KE46		0,48	2014 **	1		
	KE47-01		0,93	2009, 2015	1		
Kaller Horst	KH5		6,08	2011**	1		
					2		
					3		
					4		
Kirschgartshäuserweg links	KSW36		1,96	2014**	1		
					2		
Lämmerhorst	LH23		2,97	2011 **	1		
					2		
Lorscher Wiese	LW35		8,19	2011**, 2013 **	1		
					2		
					3		
					4		
					5		
					6		
Rheingewann	RG2+14		8,8	2013 **	1		
					2		
					3		
					4		
					5		
					6		
Siedlergewann	SG25		3,25	2012 **	1		
					2		
Steinacker *	STÄ████		0,46	-	1		
					1		
Weglänge	WL19		2,25	2013**, 2014**	2		
					3		
					3		
Wilhelmswörthspitz	WWS28		2,06	2014**	1		
					2		
					3		

unbelastet QS = 1
gering belastet QS < 1
belastet QS > 1

* Flächen aus Zeitzeugenbefragung

**Dokumente mit Hinweis auf Papierfaserabfällen oder Papierschlamm

6 Grundwasseruntersuchungen (Beregnungsbrunnen)

6.1 Untersuchungsumfang

Aufgrund der großflächig festgestellten PFC-Belastung von Ackerflächen (vgl. Kapitel 5) gibt es Anhaltspunkte für das Vorliegen von PFC-Grundwasserschäden [D 8][D 9]. Bereits im Jahr 2015 wurden 11 Beregnungsbrunnen untersucht und bei vier der Brunnen PFC nachgewiesen. Die Quotientensumme nach [D 3] wurde jedoch bei keinem Brunnen überschritten. Im Jahr 2016 wurde die Beprobungsumfang auf 42 Beregnungsbrunnen erweitert. Bei 24 dieser Brunnen konnten PFC in den Konzentrationen von 0,001 µg/l bis max. 16,3 µg/l nachgewiesen werden. Alle bisher erfolgten Untersuchungen der Brunnen sind zusammen mit den Ergebnissen der aktuellen Beprobungen im Lageplan der Anlage 1.3 dargestellt.

Zur Prüfung, ob sich die Belastungssituation des Vorjahres geändert hat, wurden 2017 aus insgesamt 56 Beregnungsbrunnen Proben entnommen. Auf Grundlage der Ergebnisse wurden vom Landwirtschaftsamt Sinsheim gemäß [D 5] Empfehlungen bzw. Einschränkungen für die Bewässerung der Ackerflächen ausgesprochen. Im Gegensatz zu der Berechnung der Quotientensumme nach den Vorgaben des Erlasses des Ministeriums für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg [D 3] werden bei den Vorgaben für die Beregnung gemäß [D 5] keine Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze berücksichtigt. Es wird daher darauf hingewiesen, dass es je nach Berechnungsweise zu Unterschieden in der Angabe der Quotientensumme kommen kann.

Zur Ermittlung der lokalen Fließrichtung erfolgten in den 56 Brunnen zwei Stichtagsmessungen der Grundwasserstände zu unterschiedlichen Zeitpunkten, im März und Juni 2017.

Die Probenahme der 56 Beregnungsbrunnen wurde von der Fa. WST aus Eppelheim im Zeitraum vom 16.03. bis 24.03.2016 durchgeführt. Die Proben analysierte das Labor Synlab, Ettlingen.

6.2 Ergebnisse

Von den 56 untersuchten Brunnen wurden 2017 bei 54 Brunnen PFC nachgewiesen. Die PFC-Konzentrationen lagen zwischen 0,003 µg/l und max. 19,097 µg/l (siehe Anlage 1.3)

Wie die nachstehende Abbildung zeigt, sind im Grundwasser vorwiegend kurzkettige PFC (PFBA, PFPeA, PFHxA) vorhanden. Dabei sind die Pentan- und Hexansäure am stärksten vertreten. Sulfonsäuren wurden im Grundwasser nicht bzw. nur in geringer Konzentration vorgefunden. Als Ausnahme ist hier der Brunnen 41 (Gewann Wilhelmswörthkopf) im Süden zu nennen, bei dem eine PFOS-Konzentration von 0,377 µg/l analysiert wurde. In der Abbildung 9 sind den jeweiligen Einzelparametern die

nach [D 4] gültigen GFS-Werte gegenübergestellt. Die PFHxA-Konzentration übersteigt im Mittel den GFS-Wert von 1 µg/l.

Die höchste Belastung wurde mit 19,1 µg/l in Brunnen FB 1, östlich des Willhelmswörthweihers festgestellt (vgl. Lageplan Anlage 1.3) und liegt inmitten der, durch die Rasterbeprobung identifizierten belasteten Flächen (R29-R31, QS 1,8 – 13,0) im Süden. Der GFS-Wert für PFHxA wird um das 8,6-fache überschritten.

Die zweithöchste Belastung (13,4 µg/l) etwas nördlicher zeigt im Bereich des Gewanns „Mittelgewann“ der Brunnen FB 11-1 (vgl. Lageplan Anlage 1.3). Der GFS-Wert für PFHxA wird um das 6,1-fache überschritten. Die Flächen um den Brunnen FB 11-1 wurden ebenfalls durch die Rasterbeprobung erkundet. Der Brunnen liegt zwischen den Gewannen „Im Grund“ und „Mittelgewann“ zwischen den Rasterflächen R22 und R27 mit den QS von 20,2 bzw. 22,1 (vgl. hierzu auch Kapitel 5.3.1.1 ff).

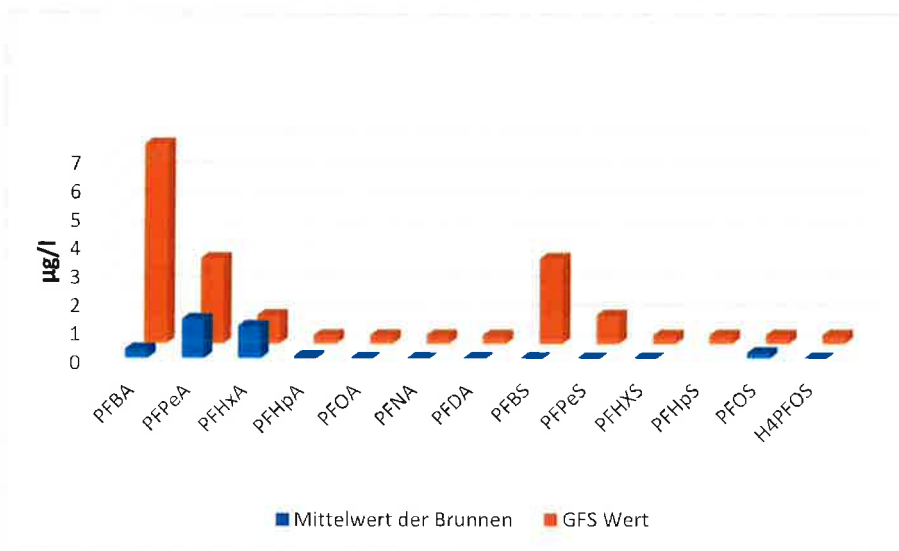


Abb. 14 PFC-Spektrum im Grundwasser (Mittelwerte der in Brunnen nachgewiesenen PFC-Belastung) im Vergleich zu den GFS-Werten [D 4]

Im Rahmen einer großflächig angelegten Untersuchung von Fließgewässern der LUBW wurde die PFC-Konzentration (neun PFC) im Rhein bei Karlsruhe und Worms bestimmt [D 16]. Die mittlere Konzentration lag bei 0,014 µg/l (Karlsruhe) und 0,017 µg/l (Worms) und damit nur knapp oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenzen.

6.3 Bewertung

Die Quotientensumme von 1 wird 2017 bei 16 Brunnen von insgesamt 56 Brunnen überschritten. Die Brunnen sind im Plan der Anlage 1.3 gekennzeichnet. Die Berechnung der Quotientensumme ist in Anlage 3.2 dargestellt. Die Quotientensummen liegen zwischen 1,0 und max.12,9.

Es liegt damit nach [D 4] eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit vor.

Im Vergleich zu den in den Jahren 2015 und 2016 erfolgten Untersuchungen zeigt sich eine Verschlechterung der Grundwasserbeschaffenheit (siehe Lageplan Anlage 1.3). Insbesondere bei den Beregnungsbrunnen im Norden des Untersuchungsgebietes sind bei der aktuellen Untersuchung nun auch in vorher unbelasteten Brunnen PFC gefunden worden. Brunnen die bei der Untersuchung im Jahr 2016 noch unbelastet waren, aber im unmittelbaren Einflussbereich von belasteten Flächen liegen, sind bei der Untersuchung 2017 nun belastet (FB 12-1, 17, 24, 28).

Der Anstieg der Werte kann auf eine insgesamt ansteigende Grundwasserverunreinigung oder auf jahreszeitliche Einflüsse mit schwankenden Schadstoffeinträgen hindeuten.

Wegen der geringen Retardation, der damit verbundenen Mobilität und dem verhältnismäßig niedrigen GFS-Wert kann PFHxA im Grundwasser als Hauptschadstoffparameter eingestuft werden.

Durch die erfolgte Rasteruntersuchung können nun auch die belasteten Brunnen mit belasteten Flächen in Verbindung gebracht werden.

Das Vorliegen der kurzkettigen PFC im Grundwasser zeigt, dass diese weitgehend schon aus dem Boden in das Grundwasser ausgetragen wurden. PFOA als Hauptschadstoffparameter mit den höchsten Gehalten im Boden ist lediglich in Spuren im Grundwasser nachzuweisen. PFOA retardiert stärker am Boden und wird langsamer mit dem Sickerwasser zur Tiefe transportiert.

7 Untersuchungen zur Tiefenverlagerung im Boden

7.1 Bisher durchgeführte Untersuchungen

Bisher wurden bei zwei exemplarisch ausgewählten Ackerflächen Kleinrammkernbohrungen mit Inlinern (Linerbohrungen) durchgeführt und anschließend Rammpegel hergestellt. Die Ergebnisse zeigten, dass sich die Hauptschadstoffbelastung noch innerhalb der humosen Bodenzone bzw. in der darunter folgenden Schluffschicht befindet. Die PFC werden dabei vor allem an der organischen Substanz im Boden zurückgehalten.

In den darunter folgenden Sanden und Kiesen des oberen Grundwasserleiters lag der PFC-Gehalt im Boden unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (5 µg/kg). Im Bodeneluat sind die PFC allerdings nachweisbar, so dass von einem Austrag von leichter mobilisierbaren PFC in das Grundwasser ausgegangen werden muss. Diese leichter mobilisierbaren PFC sind auch im Grundwasser nachweisbar.

7.2 Neu durchgeführte Untersuchungen

7.2.1 Untersuchungsumfang

Zur Untersuchung der Eindringtiefe der PFOA in die Schluffschicht wurde die Schadstoffverteilung bis zum Erreichen der Sand-/ Kiesschicht bei drei ausgewählten Acker-schlägen ermittelt:

- Jeweils eine Linerbohrungen mit Bohrtiefen bis 3 bzw. 5 m Tiefe auf Acker-schlägen Eichwald (50), Kellereigraben (48) und Nachtweide
- Entnahme von Bodenproben dezimeter- bis halbmeterweise

Die Arbeiten wurden von der Fa. WST, Eppelheim im Zeitraum am 30.5.2017 durchgeführt. Die Unterlagen zur Probenahme sind in Anlage 4.2 bis 4.4 zusammengestellt.

Die Analytik erfolgte durch das Labor Synlab, Ettlingen (Anlage 4.5) sowie für den Parameter „Extrahierbares organisch gebundenes Fluor“ (EOF) durch das TZW Karlsruhe (vgl. Anlage 5.1).

7.2.2 Ergebnisse

7.2.2.1 Kleinrammkernbohrung auf Ackerschlag „Kellereigraben“

Bis zur Tiefe von 0,5 m ist ein schwach kiesiger, schwach tonig ausgeprägter Schluffboden (Oberboden) vorhanden. Anschließend folgt ein rund 30 cm mächtiger, feinsandiger schwach kiesiger Schluff. Ab 0,8 m Tiefe stehen die Sande und Kiese des oberen Kieslagers (OKL) an (vgl. Kapitel 0).

Die Tiefenverteilungen der PFC im Feststoff sowie im Eluat zeigen die nachfolgenden Abb. 15 und Abb. 16. An der Tiefenverteilung der PFC wird deutlich, dass die PFC-Anteile zur Tiefe hin tendenziell abnehmen. Ab einer Tiefe von 0,4 m kann im Feststoff nur noch PFOA nachgewiesen werden. Innerhalb der Schluffschicht nehmen die

PFOA-Gehalte deutlich zu. Unterhalb der Schluffschicht verringern sich die PFOA-Feststoffgehalte. Ab einer Tiefe von 1,0 m sind keine PFC mehr im Feststoff analysierbar. Bei der Analyse der Perfluorsulfonsäuren konnten im Feststoff keine Werte oberhalb der Bestimmungsgrenze vorgefunden werden.

Die Eluatkonzentrationen bestätigen die Verlagerung der PFOA bis in 1 m Tiefe. Im Sand und Kies des OKL sind im Eluat vorwiegend die kurzkettigen PFC bis zur Kettenlänge der Heptansäure vorhanden.

Beim Ackerschlag Kellereigraben wurden die Proben 0-0,3 m und 0,7-0,8 m auf den Parameter EOF (Untersuchung auf Precursor) untersucht. Dabei wies die Probe 0-0,3 m einen EOF-Wert von 220 µg/kg auf. Bei der 0,7-0,8 m Probe liegt der EOF-Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg. Es gibt keine Hinweise auf eine maßgebende Tiefenverlagerung von Precursor.

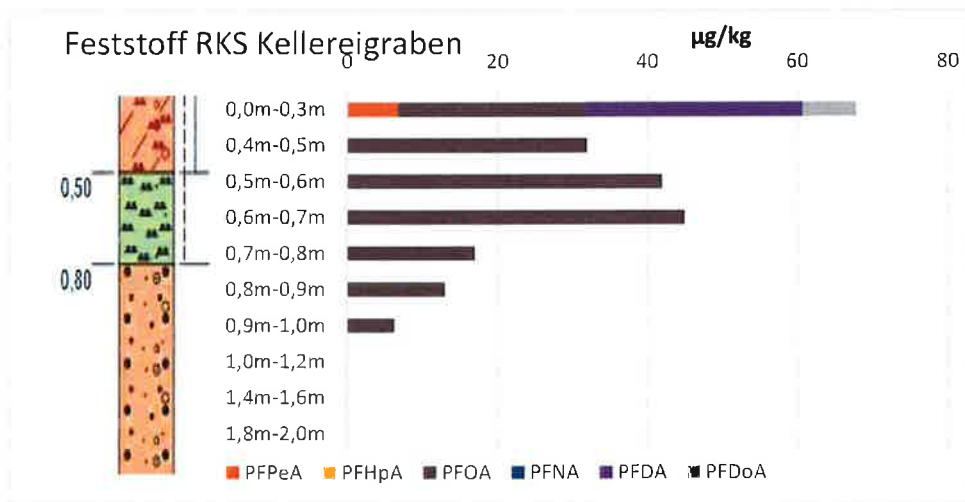


Abb. 15 PFC-Tiefenverteilung der Feststoffgehalte am Ackerschlag Kellereigraben

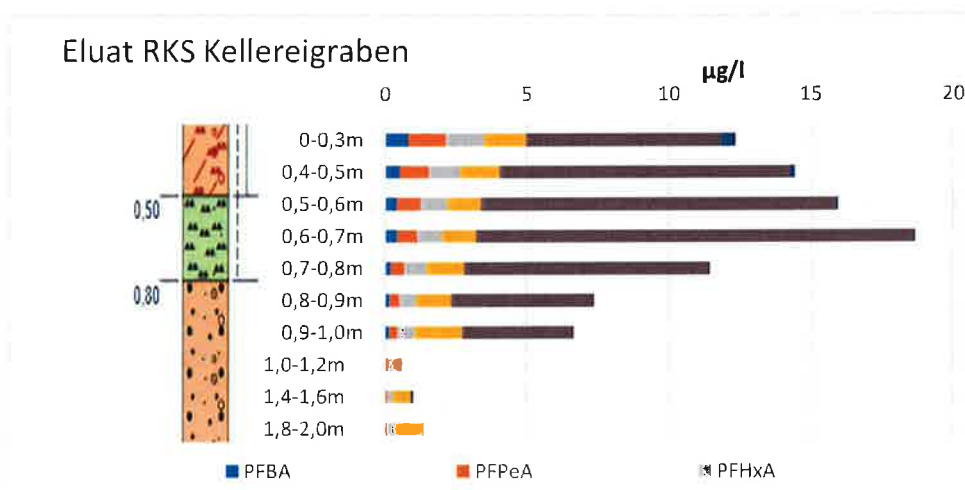


Abb. 16 PFC-Tiefenverteilung der Eluatkonzentrationen am Ackerschlag Kellereigraben

7.2.2.2 Kleinrammkernbohrung auf Ackerschlag „Eichwald“

Der humose Oberboden (0-0,3 m) besteht aus feinsandigem und teilweise schwach kiesigem Schluff. Der untere Bodenhorizont (0,3-0,6 m) ist als feinsandiger Schluff ausgebildet. Ab rd. 0,6 m Tiefe stehen die Sande und Kiese des oberen Grundwasserstockwerks an.

Die Tiefenverteilungen im Feststoff und Eluat zeigen die nachfolgenden Abb. 17 und Abb. 18. Im Feststoff sind ab 0,6 m Tiefe keine PFC quantifizierbar. Auffällig ist, dass PFOA nur in der Probe der Tiefe 0,3- 0,4 m vorgefunden wurde. PFHpA dahingegen ist in sämtlichen Proben bis zur Tiefe von 0,6 m vorhanden.

Die Eluatkonzentrationen nehmen unterhalb des schluffig-tonigen Oberbodens (0,0-0,3 m) deutlich ab. Auch kommt PFHpA in allen untersuchten Proben vor. PFOA dahingegen nimmt von der im Oberboden vorhandenen, hohen Konzentration (12 µg/l) kontinuierlich ab.

Beim Ackerschlag Eichwald wurden die Proben 0-0,3 m und 0,5-0,6 m auf den Parameter EOF (Untersuchung auf Precursor) untersucht. Die Probe 0-0,3 m weist dabei einen EOF-Wert von 300 µg/kg auf. Bei der Probe 0,5-0,6 m liegt der EOF-Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg. Es gibt keine Hinweise auf eine maßgebende Tiefenverlagerung von Precursor.

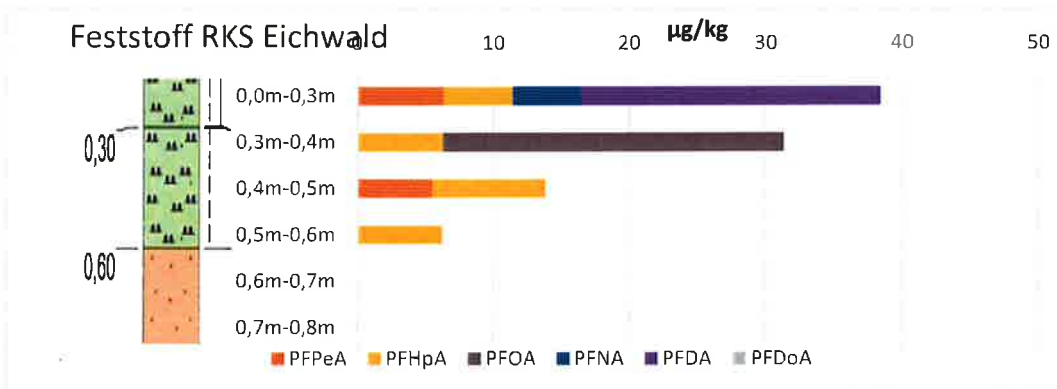


Abb. 17 PFC-Tiefenverteilung des Feststoffgehalte am Ackerschlag „Eichwald“

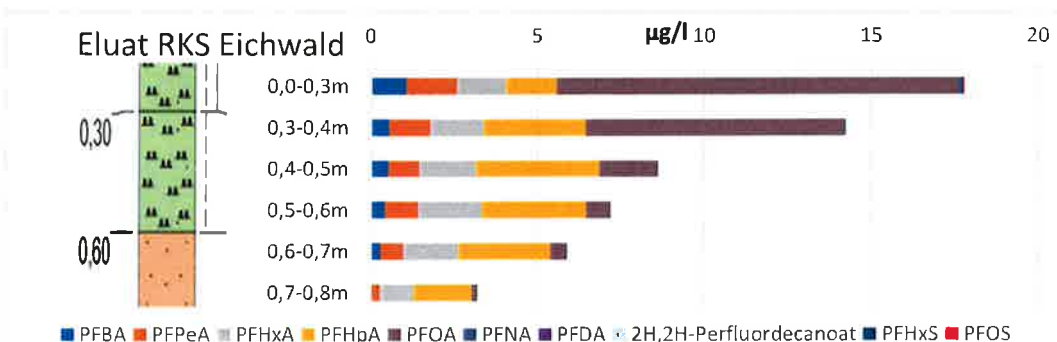


Abb. 18 PFC Tiefenverteilung der Eluatkonzentrationen am Ackerschlag „Eichwald“

7.2.2.3 Kleinrammkernbohrung auf Ackerschlag „Nachtweide“

Unterhalb des rund 0,4 m mächtigen Oberbodens, der aus sandig, kiesigem Schluff besteht, schließen sich direkt die Sande und Kiese des oberen Grundwasserstockwerks an. Die bei den anderen Rammkernsondierungen festgestellte Schlufflage fehlt bei dieser Bohrung.

Die Tiefenverteilungen im Feststoff und Eluat zeigen die nachfolgenden Abb. 19 und Abb. 20. Im Feststoff konnte nur in der Tiefe von 0,0 m bis 0,3 m PFDA analysiert werden. In der darauffolgenden Probe von 0,5 m bis 0,6 m konnten keine Feststoffgehalte oberhalb der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden.

Die Eluatkonzentrationen nehmen unterhalb des schluffig-sandigem Oberbodens (0,0-0,3 m) deutlich ab. Sämtliche Carbonsäuren bis zu PFDA können in unterschiedlichen Konzentrationen vorgefunden werden. In der obersten Probe können neben den Carbonsäuren mit PFHxS und PFOS auch Sulfonsäuren in geringem Ausmaß vorgefunden werden.

Beim Ackerschlag Nachtweide wurden die Proben 0-0,3 m, 0,5-0,6 m und 0,8-0,9 m auf den Parameter EOF (Untersuchung auf Precursor) untersucht. Dabei wies die Probe 0-0,3 m einen EOF-Wert von 52 µg/kg auf. Bei den Proben 0,5-0,6 m und 0,8-0,9 m lag der EOF-Gehalt unterhalb der Bestimmungsgrenze von 50 µg/kg.

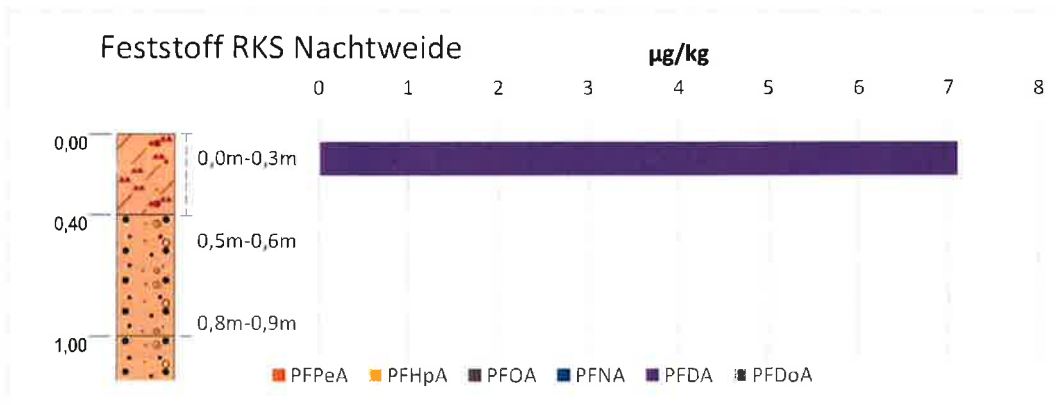


Abb. 19 PFC Tiefenverteilung der Feststoffgehalte am Ackerschlag „Nachtweide“

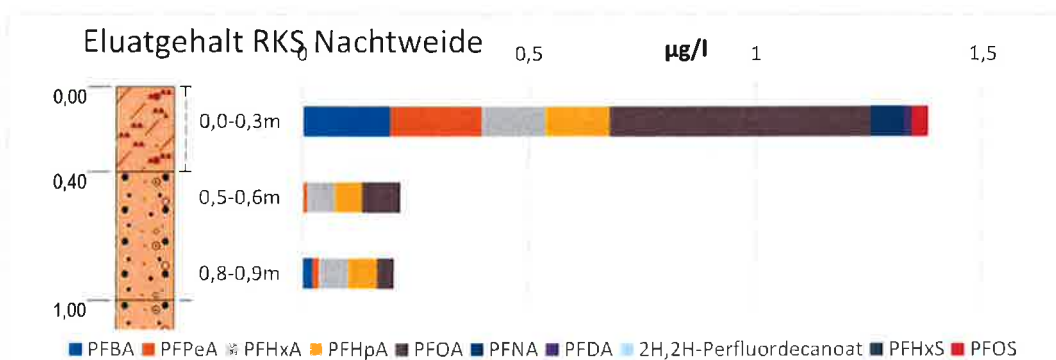


Abb. 20 PFC Tiefenverteilung der Eluatkonzentrationen am Ackerschlag „Nachtweide“

7.2.3 Zusammenfassende Bewertung aller bisherigen Untersuchungen

Die Tiefenverteilungen der PFC zeigen, dass sich die Schadstoffe im oberen Bodenbereich bis 1 m Tiefe befinden.

Insbesondere PFOA wird derzeit nahezu vollständig in den humosen Bodenhorizonten sorptiv zurückgehalten. Die leichter mobilisierbaren PFC Einzelsubstanzen werden mit dem Sickerwasser ausgetragen und in tiefere Bodenbereiche verlagert. Mit zunehmender Kettenlänge findet aufgrund von Sorptionsprozessen im Boden die Verlagerung in unterschiedlichem Maß statt (vgl. Abb. 16 und Abb. 18). Somit entmischen sich die PFC Einzelparameter zur Tiefe.

Die im Eluat nachgewiesenen PFC in der gesättigten Bodenzone weisen auf eine Retardation der kurzkettigen PFC hin. Möglicherweise gibt es in der Grundwasserwechselzone eine höhere Retardation als in der ungesättigten Bodenzone oder diese ist durch die lokal höheren Grundwasserkonzentrationen bestimmt.

Innerhalb der Schluffschicht kommt es lokal zu einer Anreicherung von PFOA. Bei der Bohrung Eichwald (2017) ist diese zum Großteil noch im oberen Bereich der Schluffschicht bzw. des schluffigen Oberbodens zu finden. Allerdings lassen sich bereits Ansätze einer beginnenden Verlagerung in tiefere Schluffbereiche erkennen. Es ist möglich, dass sich die PFOA retardiert zur Tiefe bewegen und in einiger Zeit eine Grundwasserverunreinigung verursachen können. Die Mächtigkeit der Schluffschicht ist daher als Schutzschicht für die gesättigte Bodenzone von großer Bedeutung.

PFHpA und PFHxA dominieren derzeit auch die Grundwasserbelastung. Die Parameter sind auch im Eluat bei den Bohrungen Eichwald, Kellereigraben und Nachtweide vorhanden. Es findet somit ein anhaltender Schadstoffeintrag in das Grundwasser statt.

Bei ausgewählten Proben wurden Precursoruntersuchungen (EOF) durchgeführt. In den oberen 30 cm sind Precursor vorhanden, in tieferen Proben nicht. Es gibt keine Hinweise auf eine maßgebende Tiefenverlagerung von Precursor.

8 Untersuchung ausgewählter Proben auf EOF und di-PAP

8.1 Untersuchungsumfang

Vom TZW wird seit dem Jahr 2015 ein Forschungsprojekt mit dem Ziel durchgeführt, ein Analyseverfahren zur Bestimmung des gesamten im Feststoff enthaltenen, organisch gebundenen Fluors zu entwickeln (EOF-Analyse).

Im Rahmen dieses Projekts wurden auch Bodenproben von belasteten Ackerflächen des Mannheimer Nordens untersucht. Es handelt sich hierbei um Proben der Ackerflächen Förchenworth1, Nachtweide, Hinter Friedhof sowie Sallweiden. Die Probennahme fand am 31.01.2017 durch Arcadis statt und umfasste die Untersuchungstiefe 0-0,3 m. Ebenfalls wurden an exemplarischen Proben der Inlinerbohrungen weitere Untersuchungen zum EOF-Gehalt in Auftrag gegeben (vgl. Analysenberichte im Anhang 5.1).

8.2 Ergebnisse

8.2.1 Ergebnisse Flächenproben

Die Ergebnisse der Flächenbeprobungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 5 Analyseergebnisse Oberbodenproben (Mischproben) - TZW Forschungsprojekt

			Förchenworth1, FÖW1-01-30 2017002616	Nachtweide, NAW-01-30 2017002617	Hinter Friedhof, HF-02-30 2017002618	Sallweiden, SAW-01-30 2017002619
	Einheit	Fluor- anteil in %	31.01.2017	31.01.2017	31.01.2017	31.01.2017
EOF	µg/kg		500	1100	310	230
6:2 di-PAP	µg/kg	63	11	< 25	< 25	< 25
8:2 di-PAP	µg/kg	65	84	< 25	9	< 25
PFBA	µg/kg	62	2	2	< 1	2
PFPeA	µg/kg	65	5	4	< 1	4
PFHxA	µg/kg	67	4	3	< 1	2
PFHpA	µg/kg	68	4	7	2	3
PFOA	µg/kg	69	29	45	21	14
PFNA	µg/kg	70	7	28	13	3
PFDA	µg/kg	70	34	58	40	16
PFUnA	µg/kg	71	4	16	7	2
PFDoA	µg/kg	71	10	25	16	5
PFBS	µg/kg	57	< 1	< 1	< 1	< 1
PFPeS	µg/kg	60	< 1	< 1	< 1	< 1
PFHxS	µg/kg	62	< 1	< 1	< 1	< 1
PFHpS	µg/kg	63	< 1	< 1	< 1	< 1
PFOS	µg/kg	65	5	11	11	2
PFDS	µg/kg	66	< 1	< 1	< 1	< 1
PFOSA	µg/kg	65	< 1	< 1	< 1	< 1
HPFHpA	µg/kg	66	< 1	< 1	< 1	< 1
H2PFDA	µg/kg	68	< 1	< 1	< 1	< 1
H4PFUnA	µg/kg	66	< 1	2	< 1	< 1
H4PFOS	µg/kg	58	< 1	< 1	< 1	< 1

Die nachweisbaren Parameter oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze sind in der Tabelle farblich hinterlegt.

Bei zwei Flächen wurden so genannte di-PAP (Fluortelomerphosphatdiester) bestimmbar, die als Nebenprodukte bei der Papierherstellung anfallen.

Für die Proben wurde der Fluoranteil der analysierten Einzelproben berechnet und mit dem Fluoranteil des Summenparameters EOF verglichen (detaillierte Berechnung in Anlage 5.2). Die Tabelle 6 zeigt die Fluorbilanz.

Tabelle 6 Fluorbilanz Oberbodenproben (Mischproben).- TZW Forschungsprojekt

		Förchenwörth1, FÖW1-01-30	Nachtweide, NAW-01-30	Hinter Friedhof, HF-02-30	Sallweiden, SAW-01-30
		2017002616	2017002617	2017002618	2017002619
		31.01.2017	31.01.2017	31.01.2017	31.01.2017
EOF	µg/kg	500	1100	310	230
Σ Fluor (analysierte Einzelstoffe PFC)	µg/kg	133	139	82	36
unbekannter Anteil organischer fluorierter Stoffe	%	73	87	73	84

Der Anteil unbekannter organischer fluorierter Stoffe liegt zwischen rund 75 und 85 %. Es handelt sich hierbei um Precursor, also polyfluorierte Stoffe unbekannter Art, aus denen durch Biodegradation perfluorierte Parameter gebildet werden können.

8.2.2 Ergebnisse der Proben aus Kleinrammkernbohrungen

Die Ergebnisse der EOF-Untersuchung der Proben aus den Kleinrammkernbohrungen (Linerbohrungen) sind in der nachfolgenden Tabelle 7 aufgelistet. Auch für diese Proben wurde eine Fluorbilanz erstellt. Für die Proben wurde der Fluoranteil der analysierten Einzelproben berechnet und mit dem Fluoranteil des Summenparameters EOF verglichen (detaillierte Berechnung in Anlage 5.2). Die Tabelle 8 zeigt die Fluorbilanz.

Der Anteil unbekannter organischer fluorierter Stoffe liegt zwischen rund 80 und 90 %. Es handelt sich hierbei um Precursor, also polyfluorierte Stoffe unbekannter Art, aus denen durch Biodegradation perfluorierte Parameter gebildet werden können.

Vermutlich ist der Anteil der unbekannten Stoffe höher als bei den Flächenmischproben, weil die so genannten di-PAP (Fluortelomerphosphatdiester) nicht analysiert wurden.

Tabelle 7 Fluoranteil Oberbodenproben (Einzelproben) aus Kleinrammkernbohrungen

			RKS - EW	RKS - KG	RKS - NAW
			0,0m-0,3m	0,0m-0,3m	0,0m-0,3m
	Einheit	Fluor- anteil in %	30.05.2017	30.05.2017	30.05.2017
EOF	µg/kg		220	300	52
PFBA	µg/kg	62	<5	<5	<5
PFPeA	µg/kg	65	6,3	6,7	<5
PFHxA	µg/kg	67	<5	<5	<5
PFHpA	µg/kg	68	5,1	<5	<5
PFOA	µg/kg	69	<5	25	<5
PFNA	µg/kg	70	5	9,4	<5
PFDA	µg/kg	70	22	29	7,1
PFUnA	µg/kg	71	<5	<5	<5
PFDoA	µg/kg	71	<5	7,1	<5
PFBS	µg/kg	57	<5	<5	<5
PFPeS	µg/kg	60	<5	<5	<5
PFHxS	µg/kg	62	<5	<5	<5
PFHpS	µg/kg	63	<5	<5	<5
PFOS	µg/kg	65	<5	<5	<5
PFDS	µg/kg	66	<5	<5	<5
PFOSA	µg/kg	65	<5	<5	<5
HPFHpA	µg/kg	66	<5	<5	<5
H2PFDA	µg/kg	68	<5	<5	<5
H4PFUnA	µg/kg	66	<5	<5	<5
H4PFOS	µg/kg	58	<5	<5	<5

Tabelle 8 Fluorbilanz Oberbodenproben (Einzelproben) aus Kleinrammkernbohrungen

		RKS - EW	RKS - KG	RKS - NAW
		0,0m-0,3m	0,0m-0,3m	0,0m-0,3m
		30.05.2017	30.05.2017	30.05.2017
EOF	µg/kg	220	300	52
Σ Fluor (PFAS)	µg/kg	26	54	5
unbekannter Anteil organischer fluorierter Stoffe	%	88	82	90

8.3 Bewertung

Bei den Analysen wurde ein unbekannter Anteil organischer fluorierter Stoffe von rund 75 bis 90 % nachgewiesen.

Dies bedeutet, dass ein hoher Anteil an Per- und Polyfluorverbindungen im Boden vorkommt, die bislang nicht durch Einzelanalysen analysiert werden können. Es muss somit mit stärkeren Belastung der Flächen ausgegangen werden, als dies aktuell durch Laboruntersuchungen abgebildet werden kann.

Di-PAP-Verbindungen konnten sowohl bei der Probe FÖW1 mit 11 µg/kg (6:2 di-PAP) sowie 84 µg/kg (8:2 di-PAP) als auch bei der Probe HF 9 µg/kg (8:2 di-PAP) analysiert werden. Die di-PAP-Verbindungen finden aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften als fettabweisendes Beschichtungsmaterial von Papieren in der Papierindustrie Anwendung.

9 Grundwassermodell

Von der Bewertungskommission wurde 2016 der Aufbau eines Grundwassermodells vorgeschlagen. Nach Rücksprachen mit LUBW und RP wurde der Vorschlag zur Erstellung eines lokalen Grundwassermodells für den Bereich Mannheim Nord, auf Grund des geringen Nutzengewinns wieder verworfen und auf die Daten des Landes-Grundwassermodells Baden-Württemberg zurückgegriffen. Ursprünglich wollte man mit dem Modell den Schadstoffeintrag und das Ausbreitungsverhalten der PFC im Grundwasser simulieren. Mit der Untersuchung 2017 wurde festgestellt, dass unklar ist, wieviel Ackerflächen mit PFC belastet sind und wo sich diese befinden. Eine Grundwassermodellierung mit einem lokalen Grundwassermodell ist unter diesen Voraussetzungen nicht sinnvoll.

Eine Simulation mit dem Landes-Grundwassermodell Baden-Württemberg LOGAR zeigte bei einer instationären Berechnung (monatliche Variation 1970 bis 2008), dass im Norden des Untersuchungsgebietes die resultierende Fließrichtung nach Nordwest bis Nord-Nord-West gerichtet sein kann (Mitteilung der LUBW am 24.07.2017). Das bedeutet, dass eine Überschreitung der Landesgrenze mit PFC-belastetem Grundwasser möglich ist.

Arcadis wurde daraufhin von der Stadt Mannheim mit der Untersuchung von Grundwassermessstellen beauftragt, die sich in der Nähe der Landesgrenze befinden. Die Ergebnisse und Schlussfolgerungen werden in einem gesonderten Vermerk dargestellt.

10 Untersuchungen des Landwirtschaftsamtes

Neben dem Vor-Ernte-Monitoring des Landwirtschaftsamts Rhein-Neckar-Kreis wurde im Jahr 2017 ein Beregnungsversuch durchgeführt. Hierbei sollte untersucht werden, ob sich die PFC-Konzentrationen mit der Entnahmedauer verändern.

Die Versuche wurden bei belasteten Brunnen durchgeführt.

Am Beregnungsbrunnen 37/2 wurden zu Beginn sowie nach 12 Stunden (ca. 390 m³) und 24 Stunden (ca. 780 m³) Beregnung Wasserproben entnommen. Der Versuch beim Brunnen 8 wurde 12,5 Stunden lang durchgeführt. Hier wurde eine Wassermenge von rund 410 m³ entnommen.

Wie in Abb. 21 zu sehen ist, variierten die vorgefundenen PFC Konzentrationen nur leicht mit der Entnahmedauer bzw. der entnommenen Wassermenge. Nach einem leichten Rückgang der Konzentrationen bei Brunnen 37/2 innerhalb der ersten 12 Stunden blieben die Konzentrationen danach konstant.

Bei den Proben des Brunnen 8 ist eine leichte Zunahme aller vier untersuchten Parameter zu beobachten.

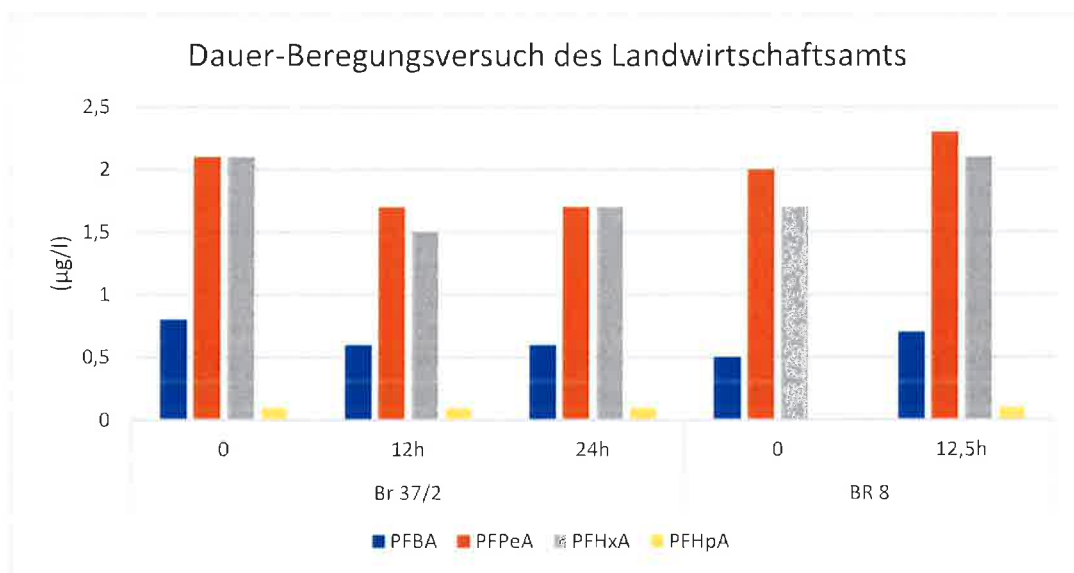


Abb. 21 Ergebnisse Dauerberegnungsversuch Landwirtschaftsamt

Die Untersuchungen zeigen, dass es sich nicht um lokal begrenzte Grundwasserverunreinigungen, sondern um großräumigere Grundwasserverunreinigungen handelt.

11 Prüfung von möglichen Veränderungen der Bewirtschaftungsgrenzen

Mit Hilfe von Luftbildern sowie GoogleEarth-Daten der Jahre 2000 bis 2017 wurde versucht, zu prüfen, ob Veränderungen der Bewirtschaftungsgrenzen, zum Beispiel nach einem Grundstücktausch, erkennbar sind. Bei dieser Überprüfung konnten teilweise verschiedene Änderungen der Bewirtschaftungsflächen vermutet werden. Allerdings waren diese Veränderungen im zeitlichen Verlauf nicht konsistent. Insgesamt sind mit Hilfe von Luftbilddauswertungen keine klaren Aussagen über Veränderungen der Bewirtschaftungsgrenzen möglich.

12 Zusammenfassung und Bewertung der Untersuchungsergebnisse

Die behördliche Bewertungskommission beschloss am 24.11.2016, dass das Beweise-niveau einer Orientierenden Untersuchung noch nicht erreicht ist und daher noch weitere Untersuchungen notwendig sind [D 13]. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in dem vorliegenden Bericht dargestellt und bewertet. Die Situation stellt sich zusammengefasst wie folgend dar:

- Es wurden bisher insgesamt rd. 317 ha Ackerflächen (Verdachtsflächen – Stand August 2016) untersucht. 244 ha, das heißt rund 77% sind belastet und die Quotientensumme ist überschritten.
- Bisher wurde vermutet, dass der relevante Ausbringungszeitraum von PFC-haltigem Kompost in den Jahren 2006 bis 2008 lag. Die 2017 neu untersuchten Ackerflächen wurden anhand einer Unterlagenrecherche ausgewählt. In den Unterlagen ist bis auf eine Fläche, ein Kompostauftrag nach dem Jahr 2008 dokumentiert. Von den untersuchten 86,5 ha Fläche waren lediglich 4,5 ha PFC-frei. Bei 55 ha Fläche lassen sich PFC analytisch bestimmen, die Quotientensumme unterschreitet jedoch den Wert 1. Bei 27 ha Fläche wird die Quotientensumme von 1 überschritten und liegt bei maximal 16,2.
- Zur Identifizierung von bisher unbekannten PFC-Einträgen im Zustrom belasteter Beregnungsbrunnen wurde im Jahr 2017 eine Rasterbeprobung in einem Areal durchgeführt, bei dem es bisher keine Hinweise auf einen PFC-haltigen Kompostauftrag gab. Das heißt, in diesem Bereich wurden von den Landwirten keine Flächen gemeldet und es sind auch nach der Unterlagenrecherche keine Flächen dokumentiert. Von den untersuchten rd. 109 ha Ackerfläche liegen rd. 107 ha über der Quotientensumme von 1 und sind belastet.
- Der bisher vermutete relevante Ausbringungszeitraum von PFC-haltigem Kompost in den Jahren 2006 bis 2008 konnte mit den neuen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Das heißt jedoch nicht, dass dieser Zeitraum nicht richtig ist. Denn es ist auch möglich, dass die Angaben der Landwirte über die Kompostaufbringungen unvollständig sind. Die Untersuchungen, insbesondere die Rasterbeprobungen zeigen eine wesentlich größere Ausdehnung der Flächenbelastung, als nach den bisherigen Recherchen zu vermuten war. Das bedeu-

tet, dass die bisherigen Auswahlkriterien zur Erhebung der PFC-verdächtigen Ackerflächen nicht ausreichen und erweiterte Untersuchungen bzw. eine Änderung des Untersuchungskonzeptes erforderlich sind.

- Die Einmischung des Komposts erfolgte in den Pflughorizont (0-30 cm), der die Schadensquelle darstellt. Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass bereits eine Verlagerung in den darunterliegenden Bodenbereich bis in ca. 1 m Tiefe stattgefunden hat.
- Im Boden liegen als typisches Schadstoffspektrum vorwiegend PFOA und PFDA vor, daneben in geringeren Konzentrationen PFHxA, PFPeA und PFBA. Die Sulfonsäuren sind vorhanden und mit wenigen Ausnahmen (PFOS) untergeordnet. In der Regel übersteigt der Gehalt im Oberboden den Gehalt im Unterboden. Jedoch zeigt sich bei einzelnen Ackerschlägen eine Umkehr. Dies betrifft hauptsächlich die Parameter PFOA sowie in geringem Umfang auch PFPeA. Die PFC mit Kettenlängen $C > 8$ befinden sich größtenteils im Oberboden (0-30 cm).
- Die Quotientensumme 1 wird 2017 bei 16 Brunnen von insgesamt 56 Brunnen überschritten. Es liegt damit nach [D 4] eine nachteilige Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit vor. Im Vergleich zu den in den Jahren 2015 und 2016 erfolgten Untersuchungen zeigt sich eine Verschlechterung der Grundwasserbeschaffenheit. Der Anstieg der Werte kann auf eine insgesamt ansteigende Grundwasserverunreinigung oder auf jahreszeitliche Einflüsse mit schwankenden Schadstoffeinträgen hindeuten.
- Wegen der geringen Retardation, der damit verbundenen Mobilität und dem verhältnismäßig niedrigen GFS-Wert kann PFHxA im Grundwasser als Hauptschadstoffparameter eingestuft werden. Das Vorliegen der kurzkettigen PFC im Grundwasser zeigt, dass diese schon aus dem Boden in das Grundwasser ausgetragen wurden. PFOA als Hauptschadstoffparameter mit den höchsten Gehalten im Boden ist lediglich in Spuren im Grundwasser nachzuweisen. PFOA retardiert stärker am Boden und wird langsamer mit dem Sickerwasser zur Tiefe transportiert.
- Die Tiefenverteilungen der PFC zeigen, dass sich die Schadstoffe im oberen Bodenbereich bis 1 m Tiefe befinden. Insbesondere PFOA wird derzeit nahezu vollständig in den humosen Bodenhorizonten sorptiv zurückgehalten. Die leichter mobilisierbaren PFC Einzelsubstanzen werden mit dem Sickerwasser ausgetragen und in tiefere Bodenbereiche verlagert. PFHpA und PFHxA dominieren derzeit die Grundwasserbelastung. Es findet ein anhaltender Schadstoffeintrag dieser Parameter in das Grundwasser statt.
- Auf einer Klärschlamm-lagerfläche wurde, durch die Untersuchung im Jahr 2016 ein deutlich anderes Schadstoffspektrum (vorwiegend Sulfonsäuren) festgestellt. Auf dem Gelände des Klärwerks gibt es nach der Untersuchung des Grundwassers keinen Hinweis auf PFC-Einträge.

Das Beweisniveau einer orientierenden Untersuchung ist noch nicht erreicht, da die Ausdehnung der schädlichen Bodenveränderungen noch nicht erfasst werden konnte.

13 Vorschläge zum weiteren Vorgehen

Die bisherigen Untersuchungsergebnisse zeigen, dass eine großräumige, flächenhafte schädliche Bodenveränderung vorhanden ist. Von den bisher untersuchten Acker-schlägen mit einer Gesamtfläche von 317 ha sind 244 ha, das heißt rund 77% belastet und die Quotientensumme 1 ist überschritten.

Die Verteilung der verunreinigten Flächen weist kein Muster auf, das auf Belastungs-schwerpunkte hindeuten würde. Vielmehr scheinen die Belastungshöhen unregelmäßig verteilt zu sein.

Es wird vorgeschlagen, die offensichtlich flächenhafte schädliche Bodenveränderung als Gesamtheit im Rahmen der Orientierenden Untersuchung abzugrenzen. Dies kann durch rasterförmige Untersuchungen der Ränder des Gesamtgebietes erfolgen. Die rasterförmigen Beprobungen zur Abgrenzung würden von außen nach innen nach dem Zwiebelringprinzip erfolgen, bis eine Abgrenzung möglich ist. Ergänzend sollte am abgegrenzten Belastungsrand der von PFC unbeeinflusste Grundwasserzustrom mit Hilfe bestehender Grundwassermessstellen oder Rammpegeln nachgewiesen werden.

Alternativ müssten bei einer grundstücks- oder bewirtschaftungsbezogenen Herange-hensweise die Flächen des gesamten Untersuchungsgebietes vollständig und flächen-haft beprobt und analysiert werden.



Dr. rer. nat. Michael Reinhard



BSc. Christopher Schenkel

