

Untersuchung der Tiefenverlagerung von PFC und potentiellen Vorläufersubstanzen auf landwirtschaftlich genutzten Flächen im Raum Rastatt / Baden-Baden

1. Zusammenfassung

Um die Tiefenverlagerung von potentiellen Vorläufersubstanzen zu den aktuell analysierbaren PFC-Verbindungen zu untersuchen, wurde an drei Standorten mit hoher PFC-Belastung ein Bodenprofil inklusive Bodengutachten angelegt. Bis zu einer Tiefe von 150 cm wurden in 10 cm-Schritten Bodenproben entnommen. Ausgewählte Bodenproben wurden vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) auf PFC-Einzelsubstanzen im Feststoff und Eluat, einzelne analysierbare Vorläuferverbindungen aus der Stoffgruppe der Polyfluorierten Phosphatesster (6:2 diPAP, 8:2 di-PAP, 6:2/8:2 diPAP und diSAmPAP) sowie auf die Summenparameter EOF (Extrahierbare Organische Fluorverbindungen) und AOF (Adsorbierbare Organische Fluorverbindungen) und den Gehalt an organischer Substanz (TOC) untersucht. Das Projekt wurde mit Landesmitteln gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg.

Im Ergebnis zeigt sich, dass ein Großteil der organischen Fluorverbindungen im Oberboden, vor allem im Pflughorizont, vorliegt. In diesen humosen Bodenschichten werden Konzentrationen von 500 µg/kg bis 2.650 µg/kg organisches Fluor als EOF gemessen. Die darunter liegenden Schichten weisen EOF-Konzentrationen von maximal 100 µg/kg auf.

Der überwiegende Anteil dieser organischen Fluorverbindungen ist bisher nicht näher charakterisiert. Es wird davon ausgegangen, dass diese Stoffe unter Freisetzung der bekannten analysierbaren PFC-Verbindungen abgebaut werden können und es sich somit um potentielle PFC-Vorläuferverbindungen handelt. Im Oberboden sind zwischen 52 % - 75 % der über den EOF gemessenen organischen Fluorverbindungen unbekannt. Ab einer Tiefe von 40 cm unter GOF werden nur in einer Bodenprobe relevante Anteile an unbekanntem Fluorverbindungen festgestellt (34 %), ansonsten kann hier der EOF über die gemessenen PFC-Verbindungen erklärt werden.

Über den AOF werden die wasserlöslichen organischen Fluorverbindungen erfasst. Im Unterschied zum EOF liegen die höchsten Gehalte beim AOF unmittelbar unterhalb des Pflughorizonts bzw. im Übergangsbereich vor. Ferner werden auch noch in tieferen Schichten unbekannte organische Fluorverbindungen festgestellt. Vorläufersubstanzen in Form von PAP-Verbindungen konnten im Eluat nicht festgestellt werden. Der unbekannte Fluoranteil im AOF beträgt im Oberboden zwischen 24 % und 98 %, in den Schichten tiefer als 40 cm beträgt der unbekannte Fluoranteil zwischen 0 % und 80 %.

Im Rahmen einer Sanierung ließe sich durch den Abtrag des Oberbodens bis in 40 cm Tiefe etwa 90 % der organischen Fluorverbindungen entfernen. Problematisch könnten wasserlösliche Verbindungen sein, welche mit dem Sickerwasser in das Grundwasser transportiert werden könnten. Es besteht dringender Forschungsbedarf, die unbekanntem potentiellen

Vorläuferverbindungen zu charakterisieren und das Transport- und Abbauverhalten zu ermitteln.

2. Veranlassung und Ziel der Untersuchung

Im Rahmen eines durch das Land Baden-Württemberg geförderten Projektes¹ zur Entwicklung eines Summenparameters EOF (Extrahierbare Organische Fluorverbindungen) wurden in den bekannten PFC-belasteten Ackerflächen zusätzlich große Mengen organischer Fluorverbindungen nachgewiesen. Es wird davon ausgegangen, dass es sich um PFC-Vorläufersubstanzen handelt, welche zu den analysierbaren, PFC-Verbindungen abgebaut und mit dem Sickerwasser ins Grundwasser ausgewaschen werden können. Da dieser Abbau vermutlich eher langsam erfolgt, können auch nach mehr als zehn Jahren nach Aufbringen der fluorierten Substanzen die mobilen kurzkettigen PFC im Oberboden nachgewiesen werden.

EOF, extrahierbares organisch gebundenes Fluor, ist ein neu entwickelter Summenparameter, der die Gesamtheit an organischen Fluorverbindungen in einer Probe erfasst. Er lässt keine Rückschlüsse auf die darin enthaltenen, einzelnen Fluorverbindungen zu. Ein Großteil der PFC, wie sie in den Bodenproben von belasteten Flächen vorliegen, ist mit den verfügbaren Analysemethoden nicht analysierbar und damit unbekannt.

Analog zum EOF existiert der Summenparameter AOF (Adsorbierbares organisch gebundenes Fluor), mit dem Organofluorverbindungen in Wasserproben oder Eluat aus Bodenproben erfasst werden können. Zu diesem Parameter wird derzeit eine Norm entwickelt.

Als eine wesentliche Gruppe der Vorläufersubstanzen wurde die Stoffgruppe der Polyfluorierten Alkylphosphate (PAP) ermittelt. Zu einzelnen Vertretern konnte das TZW im Auftrag der LUBW Analyseverfahren zum Nachweis und zur Bestimmung der Konzentration in Bodenproben entwickeln.

Mit der vorliegenden Untersuchung wird der Frage nachgegangen, wie sich diese, größtenteils unbekannt, potentiellen Vorläufersubstanzen in den Bodenschichten über die Tiefe verteilen. Aufgrund der erwarteten geringen Mobilität dieser höhermolekularen Vorläufersubstanzen wird die These aufgestellt, dass sich diese vor allem in der oberen Bodenschicht (0 – 30cm) befinden. In diesem Fall wäre ein Austausch dieser Schicht womöglich eine wirksame Sanierungsmöglichkeit.

2.1. Untersuchungsansatz

An insgesamt drei Standorten mit nachgewiesener hoher PFC-Belastung wird durch ein qualifiziertes Ingenieurbüro ein Bodenprofil (Baggerschürfe) bis zu einer Tiefe von 150 cm erstellt und aufgenommen, aus dem anschließend tiefenzoniert 15 Proben mit einer Mächtigkeit von je 10 cm entnommen werden. Die Standorte befinden sich in Hügelsheim, Bühl/Vimbuch und Baden-Baden/Sandweier.

Ausgewählte Bodenproben werden vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) auf die analysierbaren PFC-Einzelsubstanzen im Feststoff und Eluat, die einzelne analysierbare Vorläuferverbindungen aus der Stoffgruppe der Polyfluorierten Phosphatester (6:2 diPAP, 8:2 diPAP, 6:2/8:2 diPAP und diSAmPAP) n diPAPs sowie auf die Summenparameter EOF (Extrahierbare Organische Fluorverbindungen) und AOF (Adsorbierbare Organische Fluorverbindungen) und den Gehalt an organischer Substanz (TOC) untersucht.

¹ DVGW-Technologiezentrum Wasser: „Entwicklung eines fluorspezifischen Gruppenparameters EOF für Boden und weitere Feststoffmatrices“ Karlsruhe 2017

Außerdem wird durch das Ingenieurbüro ein Bodengutachten erstellt, um zusätzliche Informationen zu den Bodenhorizonten zu erhalten und diese mit dem jeweiligen Organofluorgehalt verknüpfen zu können.

2.2. Projektziel

Ziel der Untersuchung ist es, die Verteilung der Vorläufersubstanzen in den Bodenschichten bis zu einer Tiefe von 150cm zu untersuchen. Sofern sich die Vorläufersubstanzen lediglich in der obersten Bodenschicht konzentrieren, reduziert sich bei einer Sanierung das auszutauschende Bodenvolumen und damit die Kosten einer Sanierung. Außerdem werden weitere Erkenntnisse zur Gesamtbelastung an organischen Fluorverbindungen und den Verlagerungsprozessen an den entsprechenden Standorten erwartet.

3. Durchführung

Am 29.01.2018 wurden auf drei PFC-belasteten Ackerflächen je eine Schürfgrube ausgebagert. An den Profilsseiten wurden die Bodeneigenschaften nach Bodenkundlicher Kartieranleitung (AG Boden, 2005) aufgenommen und tiefenbezogene Probenahmen im Abstand von 10 cm bis in 150 cm Tiefe durchgeführt. Für die Möglichkeit von zukünftigen weiteren Analysen wurde jeweils auch eine Rückstellprobe entnommen.

Am Standort Bühl/Vimbuch wurde nach ca. 100 cm der Grundwasserspiegel erreicht, weshalb dort keine weiteren Proben entnommen werden konnten.



Abbildung 1: Anlegen des Bodenprofils in Hügelsheim

Anschließend wurden die Bodenproben ins Technologiezentrum Wasser (TZW) zur Analyse gebracht.

Um ausschließlich die relevanten Bodenschichten zu untersuchen, wurde aus Gründen der Wirtschaftlichkeit bei der Analyse der Bodenproben gestuft vorgegangen. Zunächst wurden daher die Einzelsubstanzen und Summenparameter in den Horizonten 0-10 cm, 20-30 cm, 40-50 cm und 60-70 cm untersucht. In einem zweiten Schritt wurden die Horizonte 30-40 cm, 50-60 cm, 80-90 cm, 110-120 cm und 140-150 cm auf Grundlage der ersten Ergebnisse ausgewählt und untersucht. Die diPAPs wurden in einem dritten Schritt ebenfalls in den Horizonten des ersten Schritts untersucht (In den Horizonten 0-10 cm, 20-30 cm, 40-50 cm und 60-70 cm).

Die Horizonte 10-20 cm, 70-80 cm, 90-100 cm, 100-110 cm, 120-130 cm und 130-140 cm wurden nicht untersucht.

4. Ergebnisse

Nachfolgend werden die Laborergebnisse und die Ergebnisse des Bodengutachtens dargestellt. Die Analyseergebnisse der PFC-Einzelsubstanzen sowie der drei diPAP-Vorläuferverbindungen werden dabei bezogen auf den Fluoranteil dargestellt, wodurch sich die Analysen mit dem EOF/AOF vergleichen lassen, die Summenparameter EOF/AOF bilden ebenfalls den Fluoranteil der erfassten Verbindungen ab. Zur Darstellung der qualitativ bestimmten diSAmPAP wurde jeweils die Untergrenze der vom TZW angegebenen Wertespannen herangezogen. Die Werte werden zusätzlich im Anhang tabellarisch dargestellt.

Die Standorte liegen auf der Niederterrasse des Oberrheinischen Tieflands. Ausgangsgesteine sind spätwürmzeitliche Hochflutsande des Rheines, die über würmzeitlichen Kiesen lagern. In Vimbuch sind über den spätwürmzeitlichen Hochflutsanden auch Hochflutlehme bodenbildend. Während des Holozäns hat sich der Rhein in die Niederterrasse eingeschnitten und bildet auf weiten Strecken eine mehrere Meter hohen Steilrand. Durch die Rheinbegradigung wurde der nun schneller ablaufende Fluss weiter eingetieft, was zu einer Absenkung des Grundwasserspiegels führte. Grundwassermerkmale können daher reliktsch sein.

4.1. Standort Hügelsheim

Bodenform: Tief vergleyte Braunerde aus spätwürmzeitlichen Hochflutsanden mit schwach kiesführenden Lehmsanden über stark kiesführenden Lehmsanden über sehr tiefen schwach kiesführenden Sanden.

Am Standort Hügelsheim, dargestellt in Abbildung 2, reicht der Ap-Horizont mit 40 – 60 cm über die klassische Pflugsohle hinaus. Für die Lage des Standortes ohne kolluviale oder aluviale Zufuhr von humosem Bodenmaterial ist der Ap-Horizont ungewöhnlich mächtig. Die Horizontgrenzen zum Bv-Horizont sind unregelmäßig und reichen teilweise bis in 60 cm Tiefe. Die in 40 – 60 cm Tiefe innerhalb des humosen Bodens auftretenden braunen Stellen haben die Form eines Gänsefuß- oder Flügelschares. Evtl. wurde der Boden mit einem Tiefengrubber bis in 70 cm Tiefe bearbeitet und das Unterbodenmaterial bei der Bearbeitung mit dem Schar nach oben verlagert. Die sehr dunkle und eigentümliche Farbe des humosen Oberbodens (Ap-Horizont) könnte auf Einbringung von bodenfremdem organischen Materials zurückzuführen sein. Papierfasern waren nicht erkennbar.

Die Lagerungs- und Packungsdichten sind gering. Durchwurzelungs- und Gefügemerkmale sind trotz sandigen Bodens bis in den Untergrund zu erkennen. Im Cv-Bv und Cv-Horizont sind beide Merkmale aber nur schwach ausgeprägt. Die Wasser- und Luftdurchlässigkeit ist bis in den Untergrund hoch. Die gesättigte Wasserleitfähigkeit ist sehr hoch und liegt nach der Schätztabelle der bodenkundlichen Kartieranleitung (KA5) bei Annahme von einer geringen effektiven Lagerungsdichte (LD 2) für S12 im Ober- und Unterboden bei 134 cm/d und im rGo-Cv-Horizont für Sand (Ss) bei 340 cm/d. Nach stärkerer Durchfeuchtung kann das Bodenwasser damit sehr schnell versickern.

Die Obergrenze der Mn-Ausfällungen und schwach ausgeprägten Fe-Ausfällungen in 130 cm Tiefe des rGo-Cv-Horizontes kennzeichnet den scheinbaren mittleren Grundwasserhochstand (mittlerer Grundwasserstand plus Kapillarsaum). Bei Grundwasserabsenkung bleiben die hydromorphen Merkmale erhalten. Diese Bodenmerkmale müssen daher nicht unter den heutigen Bedingungen entstanden sein. Sie sind dann reliktsch. Der heutige, mittlere Grundwasserabstand liegt bei 5 m – 7 m u. GOF.



Abbildung 2: Schurf am Standort Hügelsheim

Analytisch werden EOF-Gehalte, dargestellt in Abbildung 3, von bis zu 550 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen. Die höchste Belastung befindet sich in der obersten Bodenschicht (0 cm – 10 cm). Bis zu einer Tiefe von 40 cm können hohe EOF-Gehalte über 450 $\mu\text{g}/\text{kg}$ nachgewiesen werden, die analysierbaren Einzelsubstanzen decken davon etwa 100 $\mu\text{g F}/\text{kg}$ ab. Der Anteil unbekannter Fluorverbindungen im EOF beträgt 56 % - 64 %. Mit dem Übergang vom Ap-Horizont (humoser Oberboden) zum Bv-Horizont nimmt die EOF-Konzentration stark ab. In allen Horizonten unterhalb von 40 cm GOF wird der Summenparameter EOF durch die bekannten Einzelverbindungen dargestellt.

Die höchste AOF-Konzentration wird mit Beginn des Bv-Horizonts gemessen, in einer Tiefe von 40 cm – 50 cm unter GOF. Im Vergleich zum EOF sind die AOF-Gehalte mit maximal 110 $\mu\text{g}/\text{l}$ niedriger. Der Anteil unbekannter Fluorsubstanzen am AOF beträgt am Standort Hügelsheim in den tieferen Schichten, bis zu einer Tiefe von 70 cm, mehr als 50%. Mit dem Übergang zum Cv-Bv-Horizont entspricht der AOF der Summe der Einzelsubstanzen im Eluat, mit Ausnahme der Probe im Horizont von 140 cm – 150 cm u. GOF (39% unbekannte Fluorsubstanzen, entspricht 1,6 $\mu\text{g F}/\text{l}$).



Abbildung 3: Zusammenfassende Darstellung der Analysenergebnisse im Feststoff und des Bodengutachtens am Standort Hügelsheim; *Mittelwert

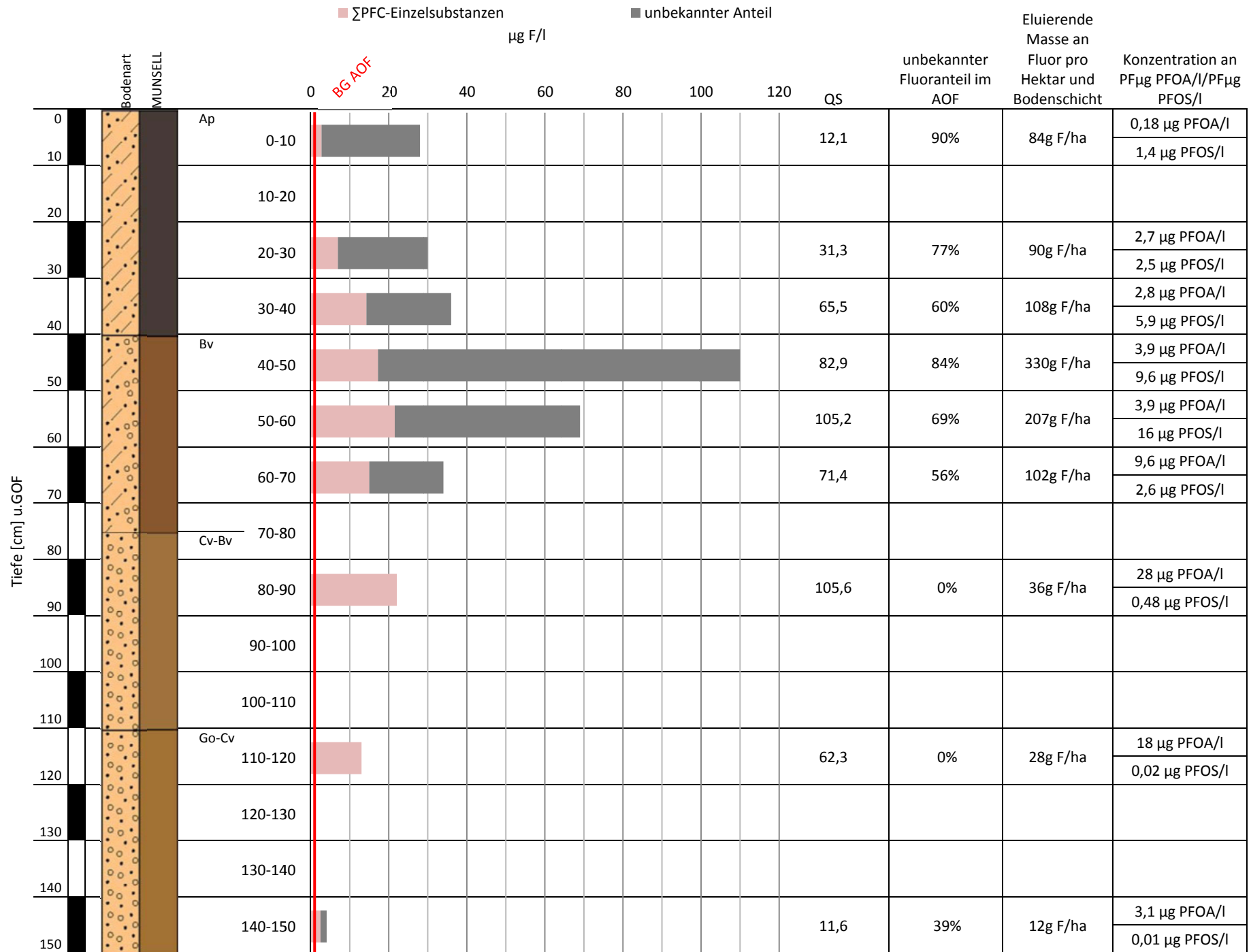


Abbildung 4: Zusammenfassende Darstellung der Analyseergebnisse im Eluat und des Bodengutachtens am Standort Hügelsheim

4.2. Standort Sandweier

Bodenform: Tief vergleyte Braunerde aus schwach kiesführendem Lehmsand (spätwürmzeitlicher Hochflutsand) mit Terrassenschüttungen aus stark kiesführendem Lehmsand über sehr tiefem Lehmsand.

Der humose Oberboden ist mit 40 cm weniger mächtig als der des Standorts Hügelsheim, aber immer noch tiefer als die normale Pflugtiefe von 30 cm. Er ist ebenfalls sehr dunkel gefärbt. Dies könnte wie beim Standort in Hügelsheim auf organische Fremdmaterialien zurückzuführen sein. Papierfaser wurden nicht vorgefunden. Die Stoppelbearbeitung war bereits erfolgt. Oberflächlich ragten noch vereinzelt Stoppelreste aus dem Boden heraus. Die Bodenart ist von mittel- bis grobsandigen Lehmsanden (SI2) dominiert. Im oberen Bereich ist der Boden bis 65 cm Tiefe etwas lehmiger (Ls3-SI3). Falls nicht durch anthropogene Ablagerungen feinkörnigeren Bodenmaterials verursacht, könnte diese feinere Bodenart auch auf geringe Lösseinwehungen zurückzuführen sein. Der Grobbodenanteil beträgt im ersten Meter durchschnittlich 5-10 Vol.-%. In den unterlagernden Horizonten ist er deutlich höher (20-50 Vol.-%). Ab 155 cm unter GOF ist der Boden skelettfrei. Der Boden ist carbonatfrei.

Der Boden hat eine hohe Wasser- und Luftdurchlässigkeit. Im Oberboden ist die gesättigte Wasserleitfähigkeit bei Schätzung nach bodenkundlicher Kartieranleitung für Ls3 bei effektiver Lagerungsdichte Ld2 hoch (82 cm/d). Im Unterboden liegt die gesättigte Wasserleitfähigkeit für SI2-3 bei effektiver Lagerungsdichte Ld2 bei 96 bis 134 cm/d (hoch bis sehr hoch), so dass nach stärkerer Durchfeuchtung ein hohes Sickervermögen vorliegt.

Ab 155 cm unter GOF (Gro-ICv-Horizont) sind bänderartige Bleichungen sowie Eisenausfällungen vorzufinden. Hier liegt der scheinbare mittlere Grundwasserhochstand (mittlerer Grundwasserhochstand plus Kapillarsaum). Unterhalb von 140 cm unter GOF ist das Bodenmaterial feuchter als oben drüber, was auf Nähe der Grundwasseroberfläche hinweisen kann. Nach den hydromorphen Merkmalen hat der Boden die Grundwasserstufe GWS6. Sicher kann der aktuelle mittlere Grundwasserstand nur aus langfristig verfügbaren Messungen bestimmt werden. Bei den beiden in Nähe des Schürfes liegenden Grundwasserpegeln liegt der Grundwasserstand bei 4 – 5 m unter GOF, so dass die Grundwassermerkmale des Bodens wahrscheinlich auch hier reliktsch sind.



Abbildung 5: Schurf am Standort Sandweier

Die EOF-Gehalte, dargestellt in Abbildung 5, zeigen ein Maximum von 1800 µg/kg. Die Gehalte liegen damit deutlich über denen in Hügelsheim. Der Tiefenverlauf der EOF-Gehalte ist mit dem Standort Hügelsheim vergleichbar. Bis zu einer Tiefe von 40 cm u GOF wird ein EOF von über 900 µg/kg gemessen, in den tieferen Horizonten fällt der EOF stark ab, auf Gehalte unter 70 µg/kg. Unterhalb von 40 cm werden außerdem keine unbekanntes Fluorverbindungen festgestellt, der EOF-Gehalt entspricht stets den analysierten Einzelsubstanzen. Im Ap-Horizont (0 cm – 40 cm) sind 85% - 88% der EOF-Gehalte unbekannt.

Auch der Tiefenverlauf der AOF-Gehalte verläuft analog zum Standort Hügelsheim. Die höchsten Gehalte werden mit Beginn des Bv-Horizonts in 40 cm - 50 cm Tiefe gemessen (150 µg/l). Unbekannte Fluorverbindungen im AOF dominieren bis zu einer Tiefe von 60 cm und betragen zwischen 57% - 81%. Darunter beträgt der unbekanntes Anteil 17% (60 cm – 70 cm) in noch tieferen Schichten liegt er zwischen 0% - 7%.

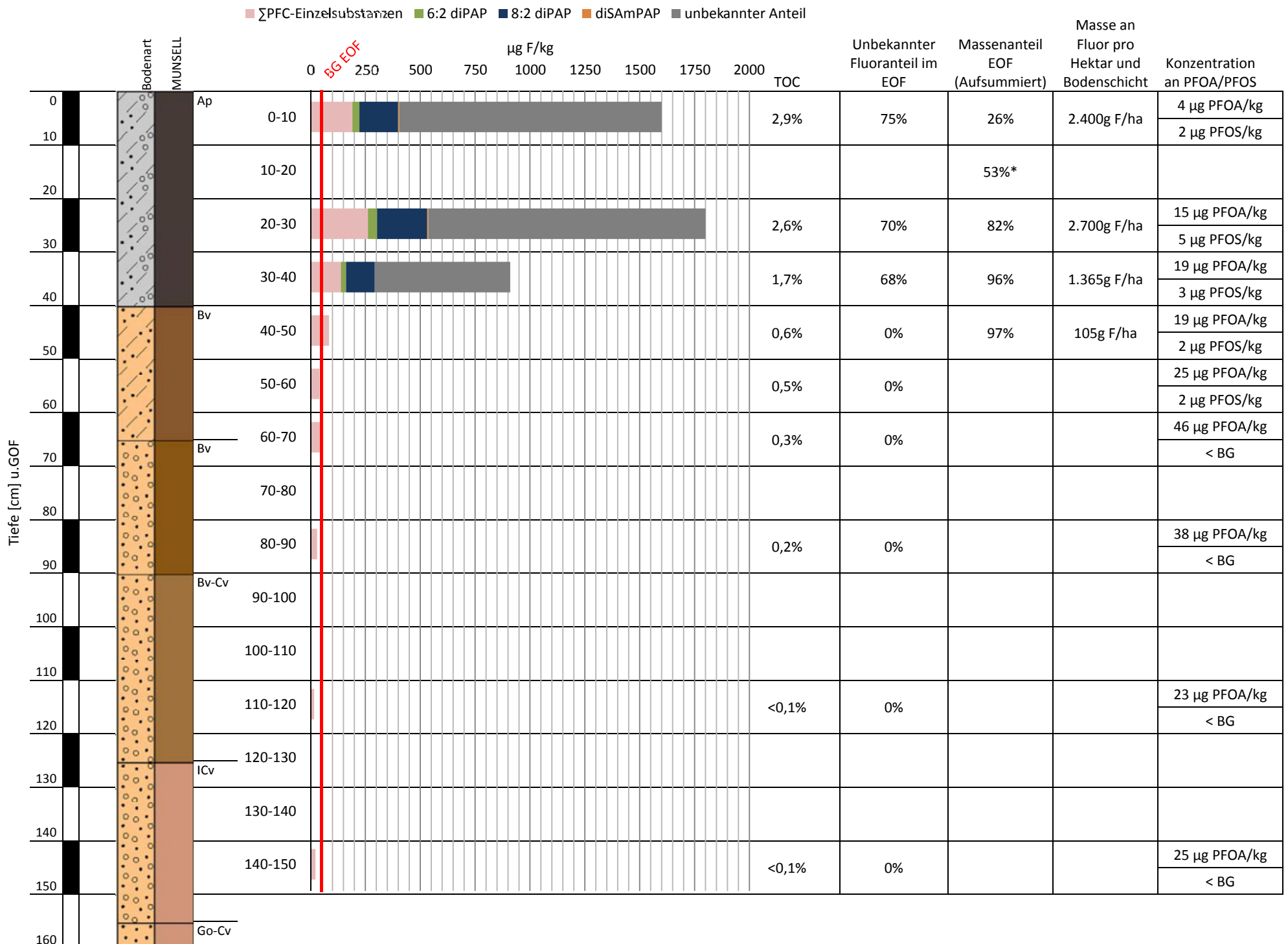


Abbildung 6: Zusammenfassende Darstellung der Analysenergebnisse im Feststoff und des Bodengutachtens am Standort Sandweier; *Mittelwert

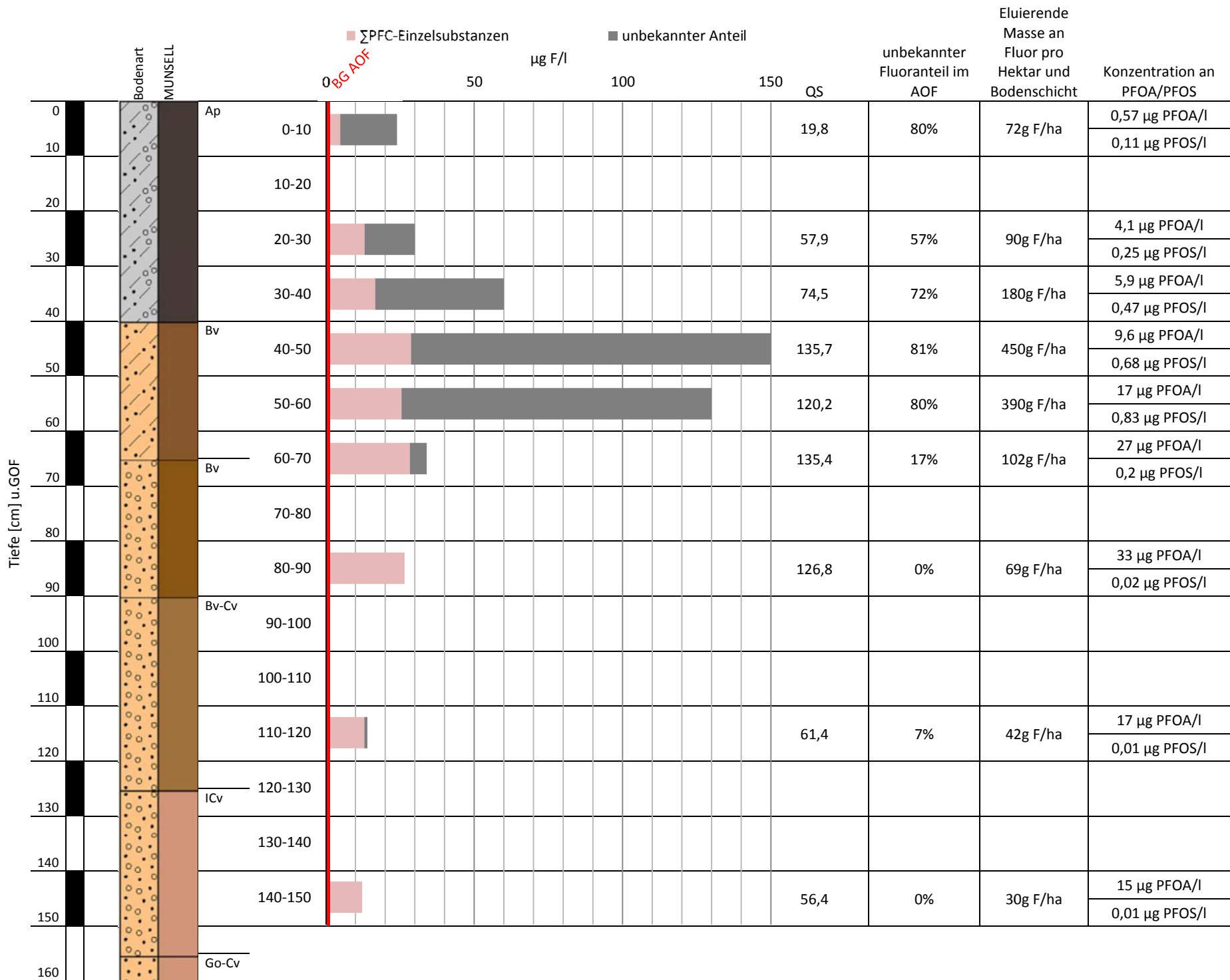


Abbildung 7: Zusammenfassende Darstellung der Analysenergebnisse im Eluat und des Bodengutachtens am Standort Sandweier

4.3. Standort Vimbuch

Bodenform: Auengley aus Tonschluff (holozäner Auenlehm) über Schluffton (spätwürmzeitlicher Hochflutlehm) über tiefem Lehmsand (spätwürmzeitlicher Hochflutsand).

Der ackerbaulich genutzte Boden ist bis 30 cm Tiefe humos. Eine Stoppelbearbeitung hat noch nicht stattgefunden. Die Vorfrucht war Mais. In Folge der Zersetzungshemmung durch das zeitweise hoch anstehende Grundwasser kann an diesem Standort auch ohne Zufuhr von organischer Substanz ein gering erhöhter Humusgehalt vorliegen. Trotzdem ist die Farbe des humosen Oberbodenhorizontes weniger dunkel und gräulich als bei den grundwasserferneren Böden in Hügelsheim und Sandweier. Papierfaserreste wurden nicht gefunden. Die Bodenart ist bis 85 cm Tiefe von mittel schluffigem Ton (Tu3) (Hochflutlehm) dominiert. Der Oberboden ist schluffiger (Ut4) und weniger tonig. Der Ap-Horizont hat als einziger Horizont einen minimalen Skelettgehalt (<1 Vol.-%). Die mittel schluffigen Tone sind ab 100 cm Tiefe von schwach lehmigen pleistozänen Hochflutsanden (Sl2) unterlagert. Der Boden ist carbonatfrei. Es handelt sich um einen Grundwasserboden (Auengley). Hydromorphe Merkmale sind ab 30 cm unter GOF festzustellen. Zum Zeitpunkt der Probenahme war der Boden bis 1 m Tiefe schwach feucht und darunter nass. Die Durchwurzelung reicht wegen der häufigen Vernässung nur 60 cm tief.

Bis in 1 m Tiefe hat der Boden ein ausgeprägtes Makrogefüge (Subpolyeder, Polyeder). Im Untergrund ist der Boden in Folge der Vernässung weitgehend strukturlos. Die Lagerungs- und Packungsdichte sind gering bis mittel. Wegen des tonig-lehmigeren Bodens hat dieser im Vergleich zu den beiden anderen Standorten (Hügelsheim, Sandweier) eine geringere Wasser- und Luftdurchlässigkeit. Im Oberboden ist die gesättigte Wasserleitfähigkeit hoch und liegt für Ut4 bei effektiver Lagerungsdichte Ld2 nach KA5 (AG Boden, 2005) bei 51 cm/d. Im tonigeren Unterboden (Tu3) ist die Wasserleitfähigkeit mittel und liegt bei einer geringen effektiven Lagerungsdichte (Ld2) bei 23 cm/d.

Beim Aufgraben lag bis 1,5 m Tiefe nur wenig freies Wasser vor. Das Grundwasser sickerte aber sehr schnell bis 1 m unter GOF in die frische Aufgrabung ein, so dass gespanntes Grundwasser vorliegt. Das Grundwasser staut sich hier evtl. auch unter den dichteren tonigeren Schichten. Da die Grube sehr schnell volllief, konnte die Bodenaufnahme der unterhalb von 1 m Tiefe liegenden Horizonte nicht an der Profilwand, sondern nur durch Begutachtung des ausgehobenen Bodens erfolgen. Im Oberboden sind keine Oxidations- und Reduktionsmerkmale vorzufinden. Die bereits unterhalb von 30 cm Tiefe stark ausgeprägten Reduktionsmerkmale zeigen häufig hoch anstehende Grundwasserstände an. Der scheinbare mittlere Grundwasserhochstand liegt bei 30 cm unter der GOF. Der mittlere Grundwasserflurabstand ist nach den hydromorphen Merkmalen bei 60 bis 80 cm unter der GOF zu erwarten. Der mittlere Grundwasserstand liegt bei 1 – 2 m u. GOF und entspricht damit den vorgefundenen Verhältnissen.



Abbildung 8: Schurf am Standort Vimbuch

Am Standort Vimbuch, dargestellt in Abbildung 7, werden von allen drei Standorten die höchsten EOF-Gehalte von 2700 $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Horizont 20 cm – 30 cm u. GOF gemessen. Auch hier fallen die EOF-Gehalte mit dem Ende des Ap-Horizonts stark ab, auf 130 $\mu\text{g}/\text{kg}$ im Bereich 30 cm – 40 cm u. GOF. Im Ap-Horizont sind 76% - 81% der EOF-Gehalte unbekannt.

Im Unterschied zu den Standorten Hügelsheim und Sandweier werden am Standort Vimbuch deutlich höhere AOF-Gehalte gemessen. Im Ap-Horizont beträgt der AOF zwischen 590 $\mu\text{g}/\text{l}$ – 840 $\mu\text{g}/\text{l}$. Mit Beginn des Gor-Horizonts liegt der AOF-Gehalt bei 1600 $\mu\text{g}/\text{l}$, davon sind 98% unbekannte Fluorverbindungen. Anschließend fällt der AOF-Gehalt auf 84 $\mu\text{g}/\text{l}$, mit 75% unbekannter Verbindungen.

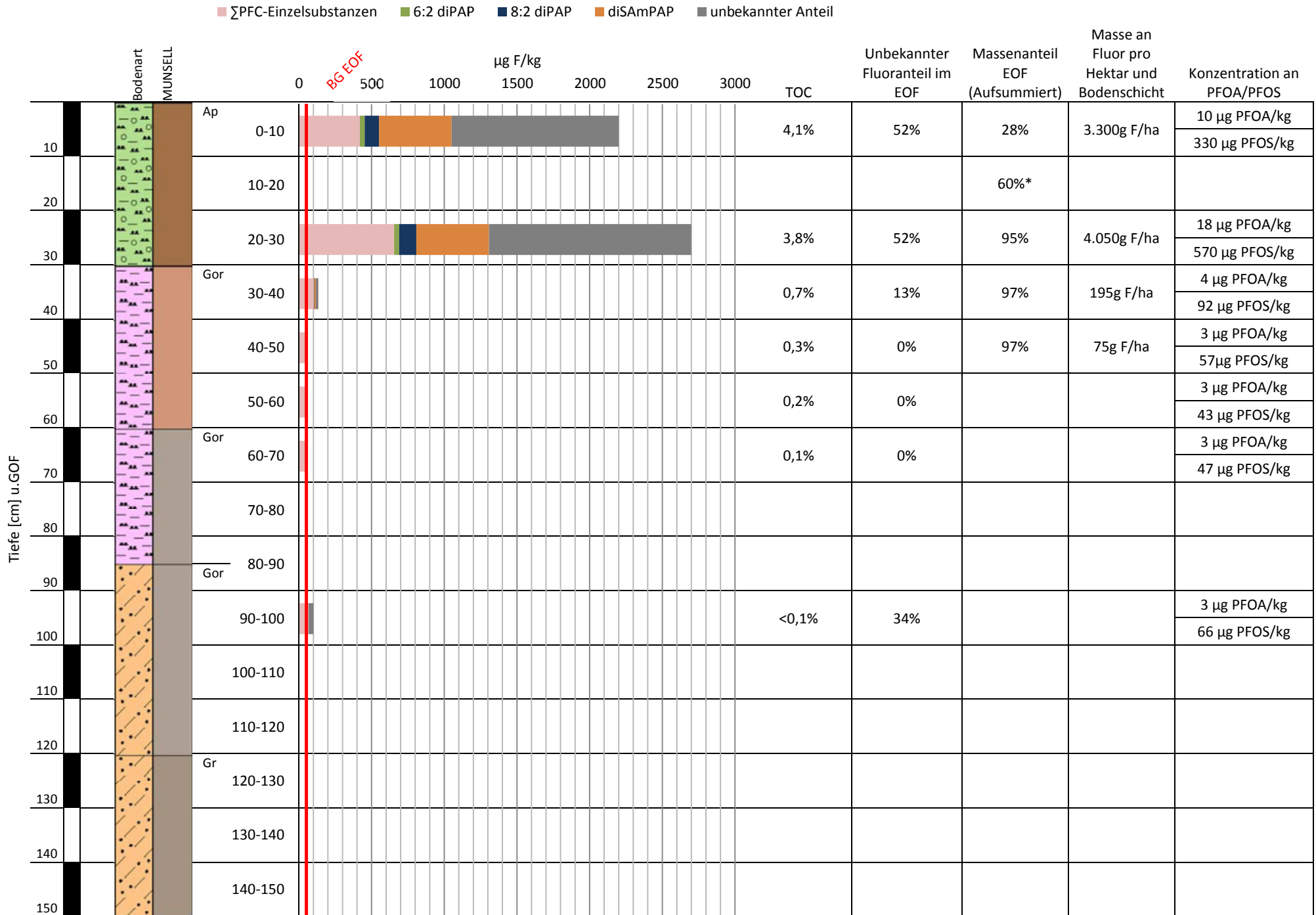


Abbildung 9: Zusammenfassende Darstellung der Analyseergebnisse im Feststoff und des Bodengutachtens am Standort Vimbuch; *Mittelwert

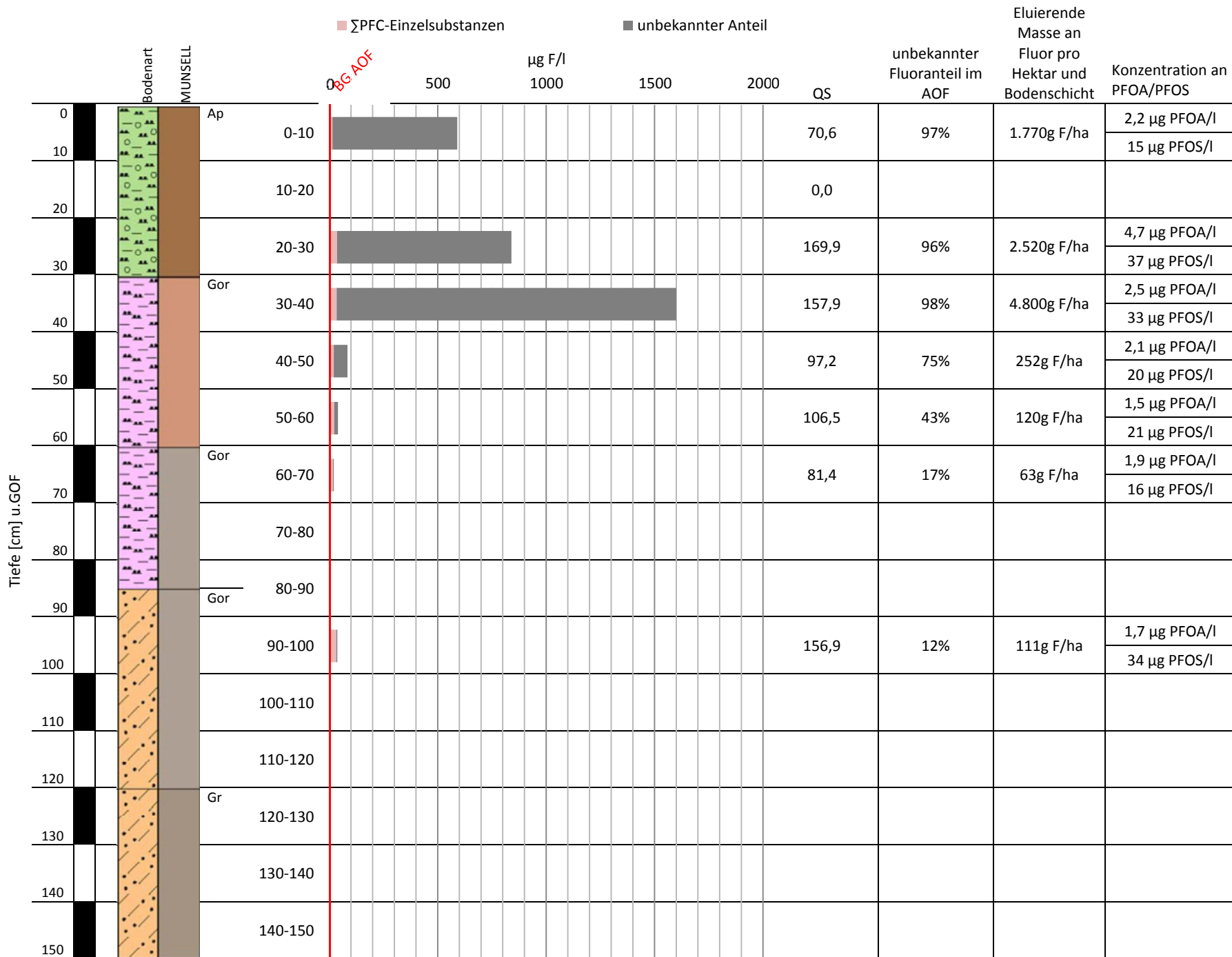


Abbildung 10: Zusammenfassende Darstellung der Analysenergebnisse im Eluat und des Bodengutachtens am Standort Vimbuch

5. Diskussion

Die an den drei Standorten durchgeführten Untersuchungen bestätigen die Annahme, dass sich die größte Masse an organischen Fluorverbindungen in den oberen Bodenschichten befindet. Beim Standort Vimbuch liegen bis 30 cm Tiefe 95% der Masse vor. Bei den Standorten Sandweier und Hügelsheim werden 96% bis in eine Tiefe von 40 cm bzw. 95% bis 60 cm Tiefe vorgefunden. Dies entspricht im Wesentlichen dem Pflughorizont. In Hügelsheim (Spargelanbau) ist der Pflughorizont tiefer ausgeprägt, da hier eine Tiefenpflügung durchgeführt wurde.

Im Regelfall wurden bei den orientierenden Untersuchungen die analytisch erfassbaren PFC-Verbindungen analysiert. Anhand dieser Ergebnisse wurde über das Grundwassermodell eine Gesamtmasse von ca. 1.000 kg organisches Fluor abgeschätzt, die sich im Raum Rastatt auf landwirtschaftlichen Flächen befindet. Diese Masse muss vermutlich um mindestens den Faktor drei erhöht werden. Ein Teil dieser zusätzlichen Masse wird durch 6:2 diPAP, 8:2diPAP und diSamPAP generiert, der Anteil unbekannter Vorläuferverbindungen liegt in einer Größenordnung von 52% bis 70%.

Die in den Böden vorliegenden PAPs stammen mutmaßlich aus der Produktion von fettabweisenden Spezialpapieren. Recherchen zu weiteren Vorläufersubstanzen ergaben, dass die in der Papierindustrie eingesetzten Formulierungen meist aus 10 % mono-, 85 % di- und 5 % tri-substituierten Phosphateestern von *N*-Ethyl-perfluoroktansulfonamidethanol, gemeinschaftlich als SAmPAP bezeichnet, bestanden.²

Insofern ist noch mit weiteren mono- di- und tri-PAP, sowie Zwischenprodukten aus dessen Abbau zu rechnen. Für diese Verbindungen gibt es derzeit noch keine verfügbare Analysemethodik.

Vergleicht man die Massen zwischen den EOF-Gehalten und den AOF-Gehalten (eludierbare Masse) so scheint es am Standort Hügelsheim und Sandweier einen größeren Anteil an nicht eluierbaren Fluorverbindungen (2/3 Hügelsheim und 5/6 in Sandweier) zu geben, während in Vimbuch nahezu die gesamte Masse eluierbar ist.

Ein merklicher Anteil unbekannter Vorläuferverbindung hat sich dabei bis in eine Tiefe von 70 cm verlagert. In Vimbuch erfolgte die Verlagerung 1m tief bis zur Grundwasseroberfläche. An den Standorten Hügelsheim und Sandweier sind in 150 cm bzw. 110 cm nochmals unbekannte Vorläuferverbindungen aufgetreten, obwohl in den Horizonten darüber kein Nachweis mehr erfolgte. Die Konzentrationen an AOF sind mit 4 µg/l in Hügelsheim und 10 µg/l in Sandweier in einer Tiefe von 140 cm jedoch noch sehr hoch. In Vimbuch sind 37 µg/l in 100 cm Tiefe bestimmt worden. Offensichtlich existieren auch einige mobile Vorläuferverbindungen oder mobile Abbau- und Zwischenprodukte.

Die Konzentration an bestimmbaren PFC Einzelverbindungen nimmt an den Standorten Hügelsheim und Sandweier ab einer Tiefe von 40 cm merklich zu, um dann bis in eine Tiefe von 80 cm relativ konstant zu bleiben. Ob eine weitere Umwandlung der Vorläufersubstanzen unterhalb des Pflughorizontes (bei relativ geringen TOC-Gehalten) stattfindet, kann derzeit nur vermutet werden.

Am Standort Hügelsheim sind alle Carbonsäuren im Eluat bis zur Kettenlänge von C10 in Spuren bis 150 cm Tiefe nachweisbar. Auch PFOS ist noch in diese Tiefe nachweisbar. In Sandweier sind ebenfalls die Carbonsäuren bis C11 und PFOS in dieser Tiefe bestimmbar.

² DVGW-Technologiezentrum Wasser: „Weiterentwicklung und Validierung einer Methode zum spurenanalytischen Nachweis von polyfluorierten Alkylphosphaten (PAP) im Boden unter Einbeziehung von Perfluoroktansulfonamidoethanol-basierten Phosphateestern (SAmPAP)“ Karlsruhe, 2018

Beim Standort Vimbuch sind bis 100 cm die Carbonsäuren bis C12 und PFOS vorhanden. Die höchsten Konzentrationen werden dabei durchgehend bei PFOS und PFDA gemessen.

Die Standorte Hügelsheim und Vimbuch sind stark durch diSAmPAP geprägt. Dort liegen die Konzentrationen nach der qualitativen Analyse über den Konzentrationen der 6:2 und 8:2 diPAP. In Sandweier ist dies umgekehrt. Dies lässt vermuten, dass in Sandweier andere Papierfaserabfälle als in Hügelsheim oder Vimbuch abgelagert wurden.

Aus den Untersuchungsergebnissen könnte man schließen, dass eine Sanierung mittels Aushub eine wesentliche Verbesserung der derzeitigen Situation darstellt. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass die Aushubtiefe je nach Standort möglicherweise nicht nur bis 30 cm Tiefe sondern bis 70 cm Tiefe durchgeführt werden müsste, um auch mobile Vorläufersubstanzen und Zwischenprodukte aus dem Boden zu entfernen. Zu beachten gilt es auch, ob die bereits weiter in die Tiefe verlagerten PFC nach einer Verhältnismäßigkeitsbetrachtung unberücksichtigt bleiben können.

Es besteht weiterer Forschungsbedarf zur Klärung dieser Fragestellungen.

Reiner Söhlmann PFC-Geschäftsstelle Landratsamt Rastatt Umweltamt Am Schlossplatz 5 76437 Rastatt	Christoph Krakau PFC-Geschäftsstelle Landratsamt Rastatt Umweltamt Am Schlossplatz 5 76437 Rastatt
---	--

6. Abkürzungsverzeichnis

AOF	adsorbierbares organische gebundenes Fluor
BG	Bestimmungsgrenze
EOF	extrahierbares organisch gebundenes Fluor
GOF	Geländeoberfläche
PAP	Polyfluorierte Alkylphosphate
PFC	Per- & Polyfluorierten Kohlenwasserstoffe, auch PFAS genannt
QS	Quotientensumme
TOC	Total organic carbon, Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff

7. Anhang

- Analysedaten
- Bodengutachten

Tabelle 1: Analyseergebnisse des TOC, der Summenparameter und der QS am Standort Hügelsheim

	TOC (%)	EOF (µg/kg)	AOF (µg/l)	QS	6:2 diPAP (µg/kg)	8:2 diPAP (µg/kg)	diSAmPAP (µg/kg)
DUHü4-A10	2,1	550	28	12,1	22	74	100-500
DUHü4-A20							
DUHü4-A30	1,8	540	30	31,3	18	66	100-500
DUHü4-A40	1,7	450	36	65,5	13	53	100-500
DUHü4-A50	1,2	110	110	82,9	<5	8,4	10-100
DUHü4-A60	0,8	60	69	105,2			
DUHü4-A70	0,5	<50	34	71,4	<5	<5	
DUHü4-A80							
DUHü4-A90	0,1	<50	12	105,6			
DUHü4-A100							
DUHü4-A110							
DUHü4-A120	<0,1	<50	9	62,3			
DUHü4-A130							
DUHü4-A140							
DUHü4-A150	<0,1	<50	4	11,6			

Tabelle 2: Analyseergebnisse der Einzelsubstanzen im Eluat am Standort Hügelsheim (BG=0,001 µg/l)

Alle Werte in µg/l	DUHü4-A10	DUHü4-A20	DUHü4-A30	DUHü4-A40	DUHü4-A50	DUHü4-A60	DUHü4-A70	DUHü4-A80	DUHü4-A90	DUHü4-A100	DUHü4-A110	DUHü4-A120	DUHü4-A130	DUHü4-A140	DUHü4-A150
PFBA	0,03		0,1	0,16	0,073	0,13	0,14		0,11			0,046			0
PFPeA	0,057		0,16	0,34	0,11	0,26	0,22		0,18			0,051			0
PFHxA	0,065		0,12	0,18	0,13	0,2	0,27		0,21			0,21			0
PFHpA	0,044		0,13	0,33	0,21	0,43	0,55		0,95			0,43			0,33
PFOA	0,18		2,7	2,8	3,9	3,9	9,6		28			18			3,1
PFNoA	0,16		0,69	1,1	2,1	5,9	8,2		2,1			0,15			0,002
PFDA	1,8		3,3	9,4	9	5,2	0,15		0,019			0,006			0,002
PFUnA	0,13		0,18	0,22	0,074	0,021	<BG		<BG			<BG			<BG
PFDoA	0,15		0,17	0,13	0,035	0,013	<BG		<BG			<BG			<BG
PFBS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFPeS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHxS	<BG		<BG	0,004	<BG	0,004	<BG		0,01			0,005			0,002
PFHpS	<BG		<BG	0,008	<BG	0,031	0,21		0,041			0,01			0,002
PFOS	1,4		2,5	5,9	9,6	16	2,6		0,48			0,021			0,007
PFDS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFOSA	0,071		0,18	0,4	0,21	0,076	<BG		0,009			<BG			<BG
HPFHpA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
H2PFDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
H4PFUnDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
6:2 FTS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG

Tabelle 3: Analyseergebnisse der Einzelsubstanzen im Feststoff am Standort Hügelsheim (BG=1 µg/l)

Alle Werte in µg/kg	DUHü4-A10	DUHü4-A20	DUHü4-A30	DUHü4-A40	DUHü4-A50	DUHü4-A60	DUHü4-A70	DUHü4-A80	DUHü4-A90	DUHü4-A100	DUHü4-A110	DUHü4-A120	DUHü4-A130	DUHü4-A140	DUHü4-A150
PFBA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFPeA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHxA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHpA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFOA	1		8	5	8	6	17		23			21			2
PFNoA	1		4	3	5	13	19		2			<BG			<BG
PFDA	50		63	89	71	23	<BG		<BG			<BG			<BG
PFUnA	12		15	4	2	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFDoA	30		31	<BG	2	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFBS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFPeS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHxS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHpS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFOS	23		32	42	64	48	13		1			<BG			<BG
PFDS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFOSA	3		6	6	2	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
HPFHpA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
H2PFDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
H4PFUnDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
6:2 FTS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG

Tabelle 4: Analyseergebnisse des TOC, der Summenparameter und der QS am Standort Sandweier

	TOC (%)	EOF (µg/kg)	AOF (µg/l)	QS	6:2 diPAP (µg/kg)	8:2 diPAP (µg/kg)	diSAmPAP (µg/kg)
A2-A10	2,9	1600	24	19,8	51	270	10-100
A2-A20							
A2-A30	2,6	1800	30	57,9	66	350	10-100
A2-A40	1,7	910	60	74,5	38	200	
A2-A50	0,6	70	150	135,7	<5	<5	
A2-A60	0,5	41	130	120,2			
A2-A70	0,3	49	34	135,4	<5	<5	
A2-A80							
A2-A90	0,2	30	23	126,8			
A2-A100							
A2-A110							
A2-A120	<0,1	17	14	61,4			
A2-A130							
A2-A140							
A2-A150	<0,1	23	10	56,4			

Tabelle 5: Analyseergebnisse der Einzelsubstanzen im Eluat am Standort Sandweier (BG=0,001 µg/l)

Alle Werte in µg/l	A2-A10	A2-A20	A2-A30	A2-A40	A2-A50	A2-A60	A2-A70	A2-A80	A2-A90	A2-A100	A2-A110	A2-A120	A2-A130	A2-A140	A2-A150
PFBA	0,17	0,24	0,31	0,11	0,2	0,12	0,13					0,12			0,21
PFPeA	0,33	0,45	0,7	0,21	0,5	0,22	0,29					0,16			0,29
PFHxA	0,25	0,36	0,43	0,26	0,32	0,26	0,21					0,3			0,74
PFHpA	0,15	0,33	0,47	0,32	0,68	1,1	1,5					1,1			1,5
PFOA	0,57	4,1	5,9	9,6	17	27	33					17			15
PFNoA	0,48	4,6	5,4	11	15	12	3,3					0,12			0,066
PFDA	4,5	7,9	9,9	19	2,4	0,21	0,11					0,091			0,075
PFUnA	0,18	0,27	0,25	0,072	0,01	<BG	0,006					0,003			0,005
PFDoA	0,24	0,3	0,18	0,019	0,01	<BG	0,003					0,003			<BG
PFBS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG					<BG			<BG
PFPeS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG					<BG			<BG
PFHxS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		0,002			0,002			<BG
PFHpS	<BG	<BG	0,002	<BG	0,005	<BG	0,003					0,002			<BG
PFOS	0,11	0,25	0,47	0,68	0,83	0,2	0,024					0,005			0,007
PFDS	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG					<BG			<BG
PFOSA	<BG	<BG	0,015	<BG	<BG	<BG	<BG					<BG			0,002
HPFHpA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG					<BG			<BG
H2PFDA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG					<BG			<BG
H4PFUnDA	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG					<BG			<BG
6:2 FTS	<BG	<BG	0,001	<BG	0,003	<BG	<BG					<BG			<BG

Tabelle 6: Analyseergebnisse der Einzelsubstanzen im Feststoff am Standort Sandweier (BG=1 µg/l)

Alle Werte in µg/kg															
	A2-A10	A2-A20	A2-A30	A2-A40	A2-A50	A2-A60	A2-A70	A2-A80	A2-A90	A2-A100	A2-A110	A2-A120	A2-A130	A2-A140	A2-A150
PFBA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	1		<BG			<BG			<BG
PFPeA	<BG		2	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHxA	<BG		1	1	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			6
PFHpA	<BG		1	<BG	<BG	<BG	1		2			1			2
PFOA	4		15	19	19	25	46		38			23			25
PFNoA	4		29	24	25	27	23		4			<BG			<BG
PFDA	170		230	140	75	5	<BG		<BG			<BG			<BG
PFUnA	25		27	11	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFDoA	66		63	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFBS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFPeS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHxS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFHpS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFOS	2		5	3	2	2	<BG		<BG			<BG			<BG
PFDS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
PFOSA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
HPFHpA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
H2PFDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
H4PFUnDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG
6:2 FTS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG		<BG			<BG			<BG

Tabelle 7: Analyseergebnisse des TOC, der Summenparameter und der QS am Standort Vimbuch

	TOC	EOF (µg/kg)	AOF (µg/l)	QS	6:2 diPAP (µg/kg)	8:2 diPAP (µg/kg)	diSAmPAP (µg/kg)
VIM14-A10	4,1	2200	590	70,6	53	150	500-2000
VIM14-A20							
VIM14-A30	3,8	2700	840	169,9	56	180	500-2000
VIM14-A40	0,7	130	1600	157,9	<5	6	10-100
VIM14-A50	0,3	50	84	97,2	<5	<5	
VIM14-A60	0,2	46	40	106,5			
VIM14-A70	0,1	48	21	81,4	<5	<5	
VIM14-A80							
VIM14-A90							
VIM14-A100	<0,1	100	37	156,9			

Tabelle 8: Analyseergebnisse der Einzelsubstanzen im Eluat am Standort Vimbuch (BG=0,001 µg/l)

Alle Werte in µg/l	VIM14-A10	VIM14-A20	VIM14-A30	VIM14-A40	VIM14-A50	VIM14-A60	VIM14-A70	VIM14-A80	VIM14-A90	VIM14-A100
PFBA	0,15		0,51	0,73	0,3	0,43	0,26			0,32
PFPeA	0,3		1,4	1,4	0,64	0,86	0,62			0,94
PFHxA	0,31		1	1,3	0,74	0,88	0,72			0,89
PFHpA	0,32		0,88	1,1	0,58	0,78	0,054			0,79
PFOA	2,2		4,7	2,5	2,1	1,5	1,9			1,7
PFNoA	0,54		1,9	1,2	1,1	0,92	1			1,8
PFDA	2,9		5,8	8,9	5	7,3	5,1			8,3
PFUnA	0,21		0,28	0,2	0,16	0,15	0,082			0,088
PFDoA	0,21		0,31	0,07	0,019	0,043	<BG			0,018
PFBS	<BG		<BG	<BG	<BG	0,001	<BG			0,001
PFPeS	<BG		<BG	0,001	<BG	<BG	<BG			<BG
PFHxS	<BG		<BG	0,019	<BG	0,012	<BG			0,013
PFHpS	0,065		0,21	0,092	0,073	0,06	0,07			0,087
PFOS	15		37	33	20	21	16			34
PFDS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFOSA	0,37		0,73	1,1	0,78	0,7	0,36			0,49
HPFHpA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
H2PFDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
H4PFUnDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
6:2 FTS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG

Tabelle 9: Analyseergebnisse der Einzelsubstanzen im Feststoff am Standort Vimbuch (BG=1 µg/l)

Alle Werte in µg/kg	VIM14-A10	VIM14-A20	VIM14-A30	VIM14-A40	VIM14-A50	VIM14-A60	VIM14-A70	VIM14-A80	VIM14-A90	VIM14-A100
PFBA	<BG		3	1	<BG	<BG	<BG			<BG
PFPeA	1		8	3	2	1	1			2
PFHxA	1		3	2	1	1	<BG			1
PFHpA	1		3	1	<BG	<BG	<BG			<BG
PFOA	10		18	4	3	3	3			3
PFNoA	5		13	2	2	<BG	2			3
PFDA	92		150	29	19	15	16			22
PFUnA	21		23	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFDoA	61		59	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFBS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFPeS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFHxS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFHpS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFOS	330		570	92	57	43	47			66
PFDS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
PFOSA	110		140	22	7	6	3			3
HPFHpA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
H2PFDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
H4PFUnDA	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG
6:2 FTS	<BG		<BG	<BG	<BG	<BG	<BG			<BG

Bodenaufnahmen und Probennahme zur Untersuchung der Tiefenverteilung von PFC Vorläufersubstanzen in landwirtschaftlichen Flächen



Auftraggeber
Regierungspräsidium Karlsruhe

gefördert mit Landesmitteln durch das Ministerium für Umwelt, Klima und
Energiewirtschaft Baden-Württemberg

18.05.2018



Ingenieurgesellschaft GbR
Kafkaweg 37
D-55127 Mainz
fon 06131 / 9964875
fax 06131 / 9964878
info@regioplus-ingenieure.de

Bearbeiter:
Dipl. Geogr. Anna-Lena Löffler
Dipl.-Ing. agr. Rainer Gryschno

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Ergebnisse der Bodenaufnahmen	3
2.1	Hügelsheim	4
2.2	Sandweier	9
2.3	Vimbuch	13
3	Zusammenfassung	17
4	Literatur.....	18

1 EINLEITUNG

Im Landkreis Rastatt und in Baden-Baden wurden auf einer Vielzahl landwirtschaftlich genutzter Flächen Belastungen mit PFC (poly- und perfluorierte Chemikalien) festgestellt. Es wird davon ausgegangen, dass die Belastung durch Kompost-/Papierschlammgemische eingetragen wurde, und dass neben den analytisch bestimmbar PFC-Verbindungen weitere im Detail erst ansatzweise bekannte sog. Vorläuferverbindungen (Precursor) im Boden vorhanden sind. Bei Abbauprozessen können aus diesen Vorläufersubstanzen die bekannten messbaren PFC gebildet werden. Exemplarische Anwendungen neuer analytischer Methoden zur Bestimmung einzelner Vorläuferverbindungen (u.a. PAP Polyfluorierte Alkylphosphate) und des Gesamtgehalts organischer Fluorverbindungen im Boden EOF (Extrahierbare Organisch Fluorverbindungen) durch das DVGW Technologie Zentrum Wasser (TZW) bestätigten dies.

Aufgrund der chemischen Struktur wird erwartet, dass die Vorläufersubstanzen eine geringe Mobilität im Boden aufweisen und sich daher überwiegend in der oberen Bodenschicht dem Pflughorizont 0-30 cm befinden, so dass ggf. ein Austausch dieser Schicht zur Bodensanierung geeignet wäre.

Diese Hypothese soll überprüft werden. Hierzu wurden auf drei PFC-belasteten Ackerflächen je eine Schürfgrube ausgebagert. An den Profilmseiten wurden die Bodeneigenschaften nach Bodenkundlicher Kartieranleitung (AG Boden, 2005) aufgenommen und tiefenbezogene Probenahmen in Abstand von 10 cm bis in 150 cm Tiefe durchgeführt. Die aus der Profilmwand entnommenen Mischproben sollen im Technologiezentrum Wasser (TZW) im Feststoff und Eluat auf die analysierbaren PFC-Einzelsubstanzen untersucht werden. Zusätzlich soll im Feststoff PAP und der Summenparameter EOF sowie im Eluat der Summenparameter AOF untersucht werden. Mit Hilfe der Bodenansprache nach bodenkundlicher Kartieranleitung (AG Boden, 2005) kann der Wasser- und Lufthaushalt beurteilt und auf die Durchlässigkeit bzw. Wasserleitfähigkeit des Bodens und Schwankungsamplitude des Grundwasserstandes geschlossen werden.

Die Festlegung der Aufnahme- und Probenahmestandpunkte auf den jeweiligen Flächen erfolgte nach gemeinsamer Begehung des Untersuchungsgebietes durch Herrn Krakau (Landratsamt Rastatt) und Frau Löffler (regioplus Ingenieurgesellschaft).

2 ERGEBNISSE DER BODENAUFNAHMEN

Die Untersuchungen werden auf drei Ackerflächen durchgeführt auf denen Papierschlämme aufgebracht wurden. Die Standorte befinden sich in Hügelsheim, Vimbuch/ Bühl, Eisental und Sandweier/ Baden-Baden.

Die Standorte liegen auf der Niederterrasse des Oberrheinischen Tieflands. Ausgangsgesteine sind spätwürmzeitliche Hochflutsande des Rheines, die über würmzeitlichen Kiesen lagern. In Vimbuch sind über den spätwürmzeitlichen Hochflutsanden auch Hochflutlehme bodenbildend. Während des Holozän hat sich der Rhein in die Niederterrasse eingeschnitten und bildet auf weiten Strecken einen mehrere Meter hohen Steilrand. Durch die Rheinbegradigung wurde der nun schneller ablaufende Fluss weiter eingetieft, was zu einer Absenkung des Grundwasserspiegels führte. Grundwassermerkmale können daher reliktsch sein.

Die Bodenaufnahmen und Probennahmen erfolgten am 29.01.2018. Die Bodenaufnahmen und Probennahmen waren ursprünglich eine Woche vorher geplant, wurden aber verschoben, da es vom 15.1. – 22.1.2018 viel regnete und der Boden in Vimbuch so stark vernässt war, dass bei Befahrung mit dem Raupenbagger größerer Flurschäden entstanden wären. In der Vorwoche zur Probennahme fielen nur geringe Niederschlagsmengen, so dass die Böden zum Zeitpunkt der Bodenaufnahme abgetrocknet und gut befahrbar waren. Im Rhein waren die Pegelstände im Januar 2018 nach Angaben der Hochwasservorhersagezentrale Baden-Württemberg (<https://www.hvz.baden-wuerttemberg.de/>) sowohl am Pegel in Plittersdorf als auch in Maxau im Vergleich zum langjährigen Mittel deutlich erhöht.

2.1 Hügelsheim

Räumliche Lage

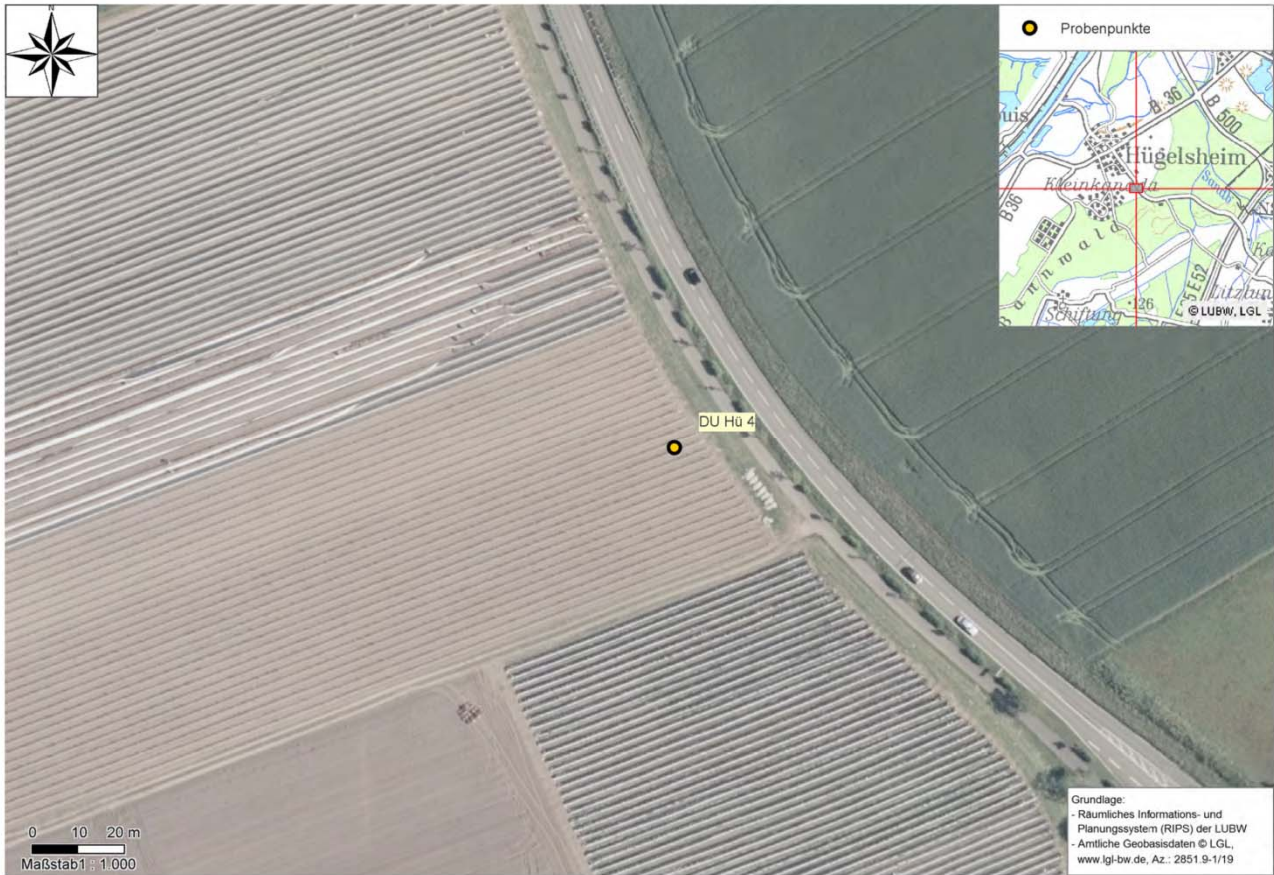


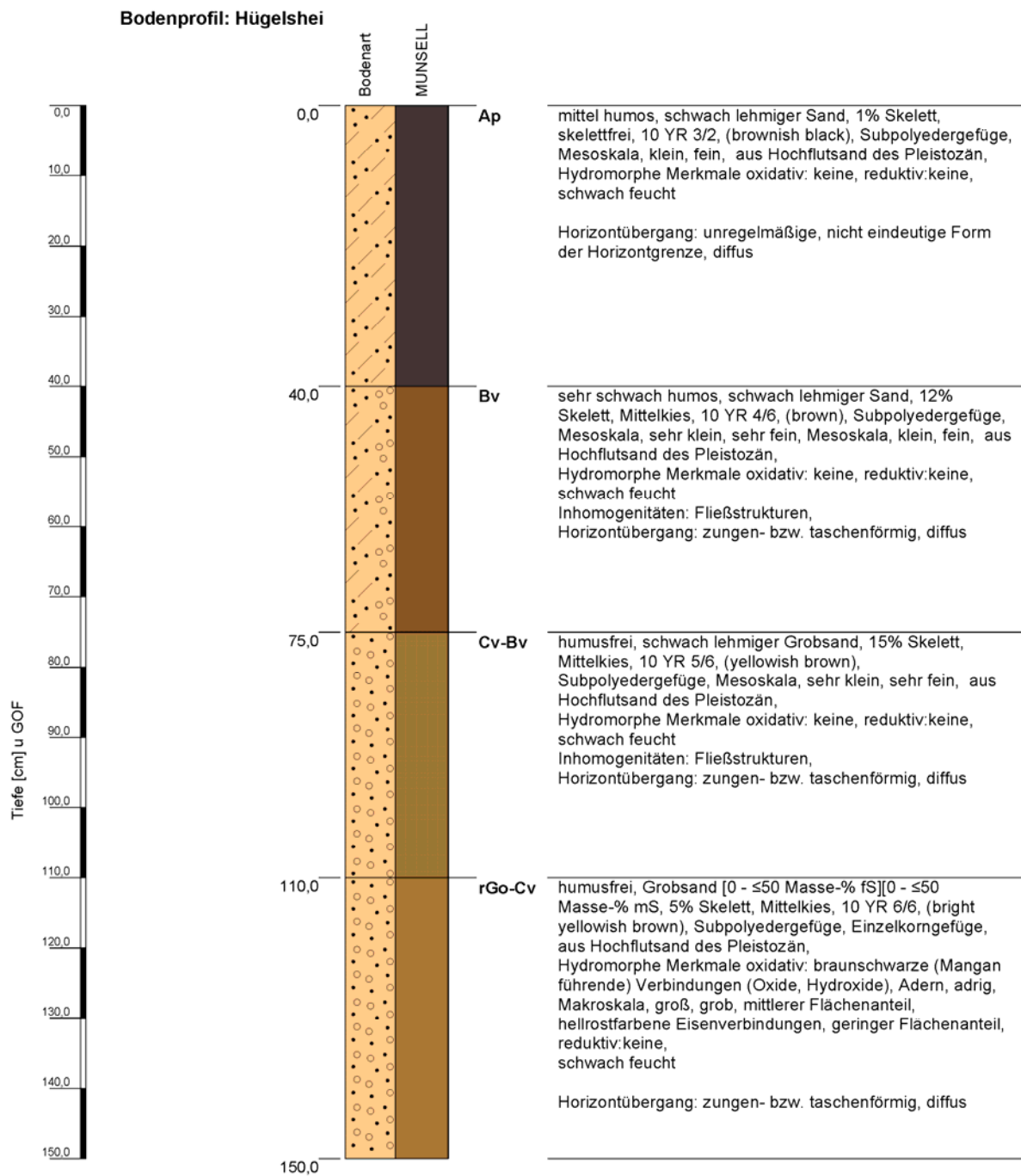
Abbildung 1: Lage des Beprobungsstandortes in Hügelsheim

Bodenform: Tief vergleyte Braunerde aus spätwürmzeitlichen Hochflutsanden mit schwach kiesführenden Lehmsanden über stark kiesführenden Lehmsanden über sehr tiefen schwach kiesführenden Sanden.



Abbildung 2: Schürf Hügelsheim

Bodenbeschreibung



Bodensystematische Einheit: g4BB
 Substratsystematische Einheit: fp-(kk2)ls(Shf)/fp-(kk4)ls(Shf)//fp-(kk2)ss(Shf)
 Humusform: L-Mull
 Bearbeiter: Anna-Lena Löffler Rechtswert / Hochwert: 3435384 / 5406150
 Aufnahmedatum: 29.01.2018 Höhe über NN: 125,00



In Abbildung 3 sind die Stoppelreste der Vorfrucht noch erkennbar und sind Unkräuter aufgelaufen. Die Stoppelbearbeitung ist damit noch nicht erfolgt. Der Ap-Horizont reicht mit 40 – 60 cm über die Pflugsohle hinaus. Für die Lage des Standortes ohne kolluviale oder aluviale Zufuhr von humosen Bodenmaterial ist der Ap-Horizont ungewöhnlich mächtig. Die Horizontgrenzen zum Bv-Horizont sind unregelmäßig und reichen teilweise bis in 60 cm Tiefe. Die in 40 – 60 cm Tiefe innerhalb des humosen Bodens auftretenden braunen Stellen haben die Form eines Gänsefuß- oder Flügelschares (s. Abbildung 1). Evtl. wurde der Boden mit einem Tiefengrubber bis in 70 cm Tiefe bearbeitet und das Unterbodenmaterial bei der Bearbeitung mit dem Schar nach oben verlagert. Die sehr dunkle und eigentümliche Farbe des humosen Oberbodens (Ap-Horizont) könnte auf Einbringung von bodenfremden organischen Materials zurückzuführen sein. Papierfaser waren nicht erkennbar.



Abbildung 3: Oberboden mit sehr dunkler eigentümlicher Färbung.

Die Horizontgrenzen sind in den B- und C-Horizonten durch Kryoturbation im Periglazialgebiet zungen- bzw. taschenförmig ausgebildet. Diese Verbrodelungen und Verwürgungen sind in der Auftauzone des Bodens zum Ende des Pleistozäns durch Kryoturbation entstanden.

Bis 110 cm Tiefe liegt Lehmsand (Sl2) aus grobsandigen Mittelsand vor. Ab 110 cm Tiefe kommen grobsandige Sande (gSs) vor. Der Grobbodenanteil beträgt zwischen 5 - 15 Vol.-%. Der Boden ist carbonatfrei. Ab 130 cm unter GOF kommen im Go-Cv-Horizont hydromorphe Merkmale mit hohen Flächenanteilen an Mn-Oxiden (5 – 10 %) und geringen Flächenanteilen mit Eisenausfällungen vor. Die Mn-Oxide treten adrig auf. Zum Zeitpunkt der Bodenaufnahme war der Boden bis in den tiefen Untergrund schwach feucht ohne dass mit zunehmender Tiefe eine stärkere Durchfeuchtung feststellbar war.

Die Lagerungs- und Packungsdichten sind gering. Durchwurzelungs- und Gefügemerkmale sind trotz sandigen Bodens bis in den Untergrund zu erkennen. Im Cv-Bv und Cv-Horizont sind beide Merkmale aber nur schwach ausgeprägt.

Die Wasser- und Luftdurchlässigkeit ist bis in den Untergrund hoch. Die gesättigte Wasserleitfähigkeit ist sehr hoch und liegt nach der Schätztabelle der bodenkundlichen Kartieranleitung (KA5) bei Annahme von einer geringen effektiven Lagerungsdichte (LD 2) für S12 im Ober- und Unterboden bei 134 cm/d und im rGo-Cv-Horizont für Sand (Ss) bei 340 cm/d. Nach stärkerer Durchfeuchtung kann das Bodenwasser damit sehr schnell versickern.

Grundwasser

Die Obergrenze der Mn-Ausfällungen und schwach ausgeprägten Fe-Ausfällungen in 130 cm Tiefe des rGo-Cv-Horizontes kennzeichnet den scheinbaren mittleren Grundwasserhochstand (mittlerer Grundwasserstand plus Kapillarsaum). Bei Grundwasserabsenkung bleiben die hydromorphen Merkmale erhalten. Diese Bodenmerkmale müssen daher nicht unter den heutigen Bedingungen entstanden sein. Sie sind dann reliktsch..

Sicher kann der aktuelle mittlere Grundwasserstand nur aus langfristig verfügbaren Messungen bestimmt werden. Häufig liegt er in der Mitte des Go-Horizontes (AG Boden, 2005). Nach den hydromorphen Merkmalen liegt die Grundwasserstufe GWS 5.2 (sehr tief) vor. Demnach wäre nach Bodenkundlicher Kartieranleitung ein mittlerer Grundwasserflurabstand von ungefähr 1,6 bis 2 m Tiefe bzw. in Folge der nur sehr schwachen Ausbildung der Grundwassermerkmale im rGo-Cv-Horizont eher etwas tiefer zu erwarten.

In Nähe der Bodenaufnahme liegt kein Grundwasserpegel. Nach Auskunft des Landkreises Rastatt liegt der mittlere Grundwasserstand nach Kartenquelle bei 5 – 7 m u. GOK, so dass die Grundwassermerkmale reliktsch sind.

Räumliche Lage

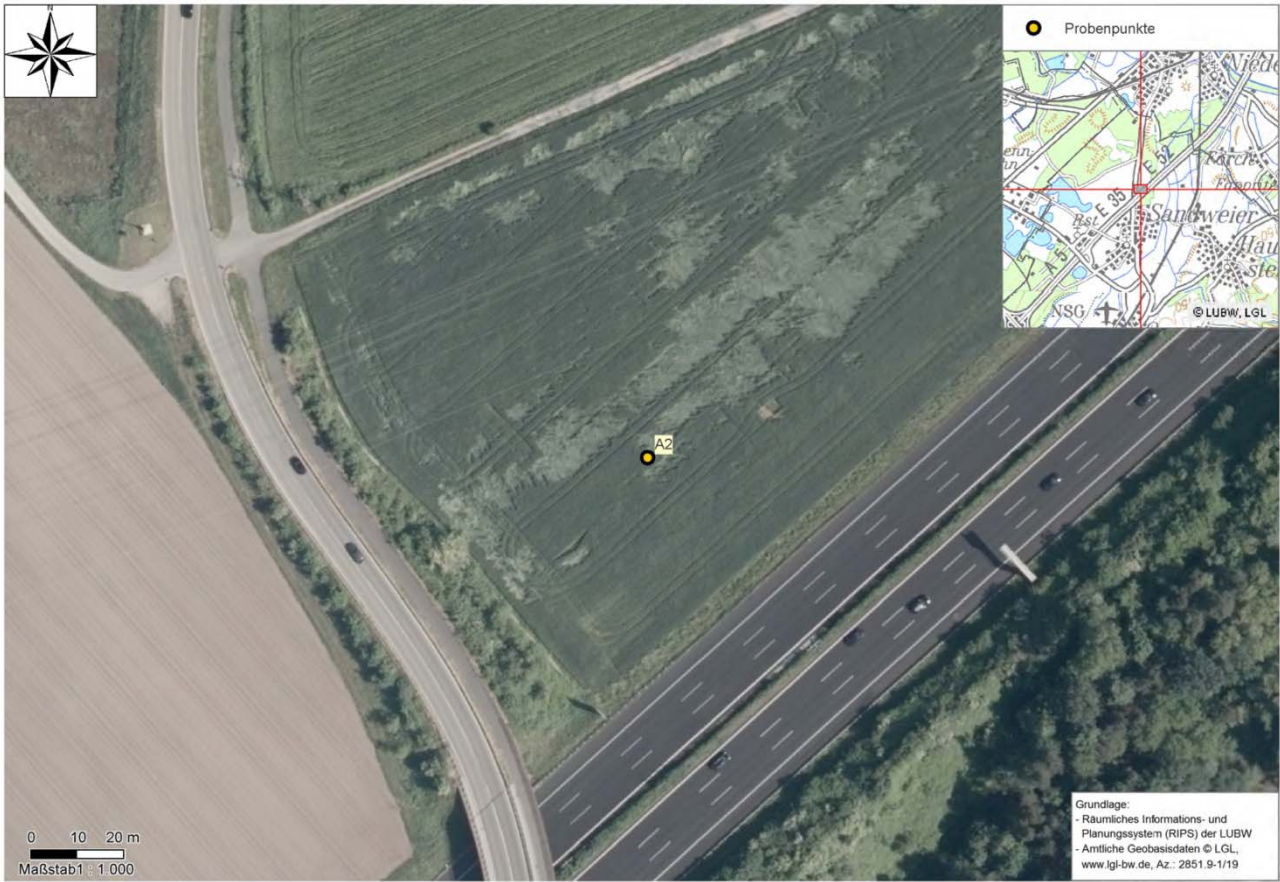


Abbildung 4: Lage des Beprobungsstandortes in Sandweier

Bodenform

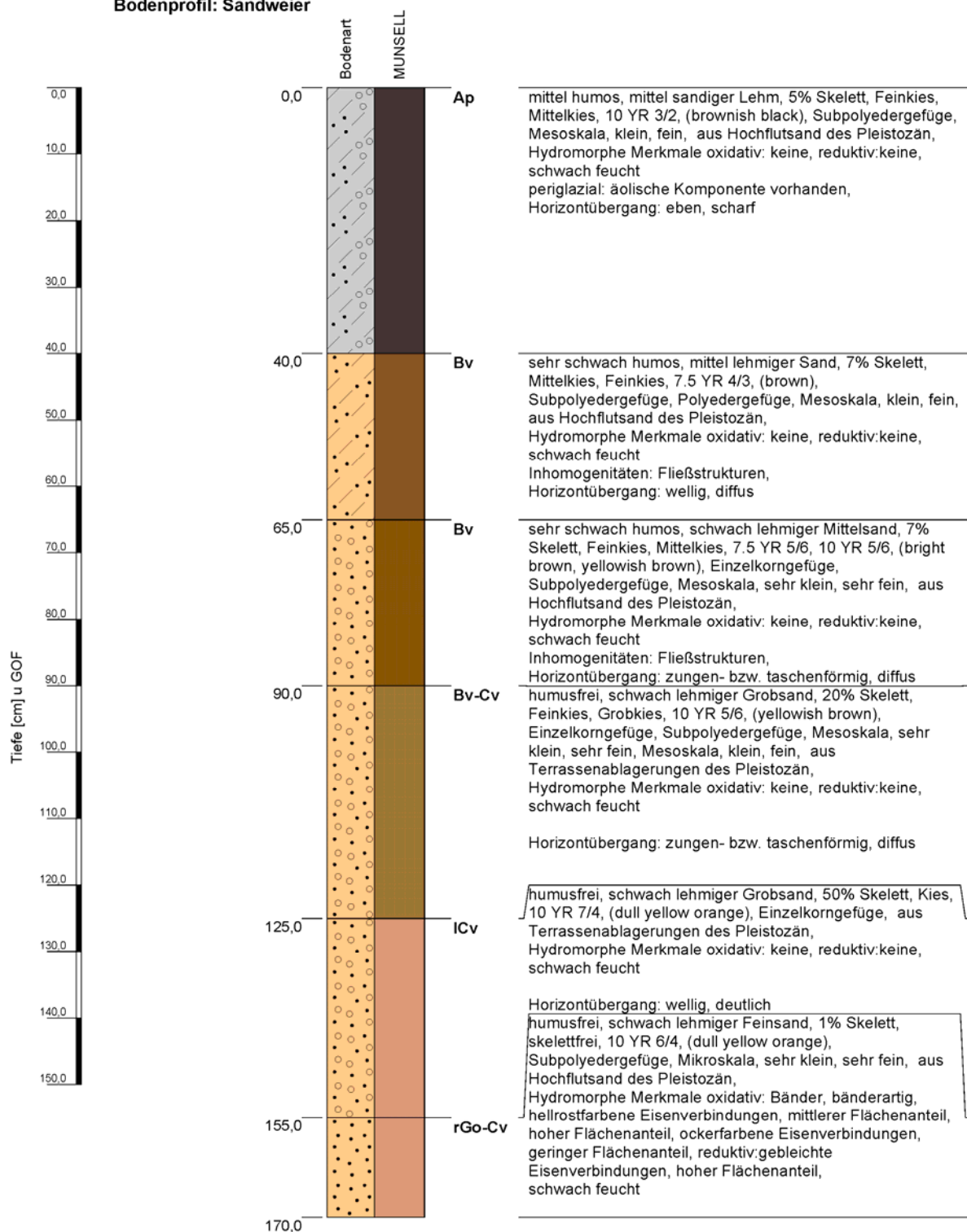
Tief vergleyte Braunerde aus schwach kiesführendem Lehmsand (spätwürmzeitlicher Hochflut-sand) mit Terrassenschüttungen aus stark kiesführendem Lehmsand über sehr tiefem Lehmsand.



Abbildung 5: Schürf Sandweier

Bodenbeschreibung

Bodenprofil: Sandweier



Bodensystematische Einheit: g4BB

Substratsystematische Einheit: fp-(kk2)ls(Shf)//fp-(kk4)ls(t)///fp-ls(St)

Humusform: L-Mull

Bearbeiter: Anna-Lena Löffler

Rechtswert / Hochwert: 3441142 / 5409370

Aufnahmedatum: 22.01.2018

Höhe über NN: 136,00



Blatt 1 von 1

Der humose Oberboden ist mit 40 cm weniger mächtig als der des Standorts Hügelsheim, aber immer noch tiefer als die normale Pflugtiefe von 30 cm. Er ist ebenfalls sehr dunkel gefärbt. Dies könnte wie beim Standort in Hügelsheim auf organische Fremdmaterialien zurückzuführen sein. Papierfaser wurden nicht vorgefunden. Die Stoppelbearbeitung war bereits erfolgt. Oberflächlich ragten noch vereinzelt Stoppelreste aus dem Boden heraus.

Die Bodenart ist von mittel- bis grobsandigen Lehmsanden (SI2) dominiert. Im oberen Bereich ist der Boden bis 65 cm Tiefe etwas lehmiger (Ls3-SI3). Falls nicht durch Ablagerungen tonigeren Bodenmaterials verursacht, könnte diese feinere Bodenart auch auf geringe Lösseinwehungen zurückzuführen sein. Der Grobbodenanteil beträgt im ersten Meter durchschnittlich 5-10 Vol.-%. In den unterlagernden Horizonten ist er deutlich höher (20-50 Vol.-%). Ab 155 cm unter GOF ist der Boden skelettfrei. Der Boden ist carbonatfrei.

Hydromorphe Merkmale sind ab 155 cm unter GOF festzustellen. Die Lagerungs- und Packungsdichten sind gering. Wurzeln finden sich vor allem im humosen Oberboden. Der Boden ist aber dennoch sehr tiefgründig durchwurzelt. Trotz des sandigen Bodens sind Gefügemerkmale bis in den tiefen Untergrund erkennbar.

Der Boden hat eine hohe Wasser- und Luftdurchlässigkeit. Im Oberboden ist die gesättigte Wasserleitfähigkeit bei Schätzung nach bodenkundlicher Kartieranleitung für Ls3 bei effektiver Lagerungsdichte Ld2 hoch (82 cm/d). Im Unterboden liegt die gesättigte Wasserleitfähigkeit für SI2-3 bei effektiver Lagerungsdichte Ld2 bei 96 bis 134 cm/d (hoch bis sehr hoch), so dass nach stärkerer Durchfeuchtung ein hohes Sickervermögen vorliegt.

Grundwasser

Ab 155 cm unter GOF (Gro-ICv-Horizont) sind bänderartige Bleichungen sowie Eisenausfällungen vorzufinden. Hier liegt der scheinbare mittlere Grundwasserhochstand (mittlerer Grundwasserhochstand plus Kapillarsaum). Unterhalb von 140 cm unter GOF ist das Bodenmaterial feuchter als oben drüber, was auf Nähe der Grundwasseroberfläche hinweisen kann. Nach den hydromorphen Merkmalen hat der Boden die Grundwasserstufe GWS6. Sicher kann der aktuelle mittlere Grundwasserstand nur aus langfristig verfügbaren Messungen bestimmt werden. Häufig liegt er in der Mitte des Go-Horizontes (AG Boden, 2005). Nach Zeichnung des Bodens wäre der mittlere Grundwasserstand in mehr als 2 m Tiefe zu erwarten. Bei den beiden in Nähe des Schürfes liegenden Grundwasserpegeln liegt der Grundwasserstand bei 4 – 5 m unter GOK, so dass die Grundwassermerkmale des Bodens wahrscheinlich auch hier reliktsch sind.

Räumliche Lage

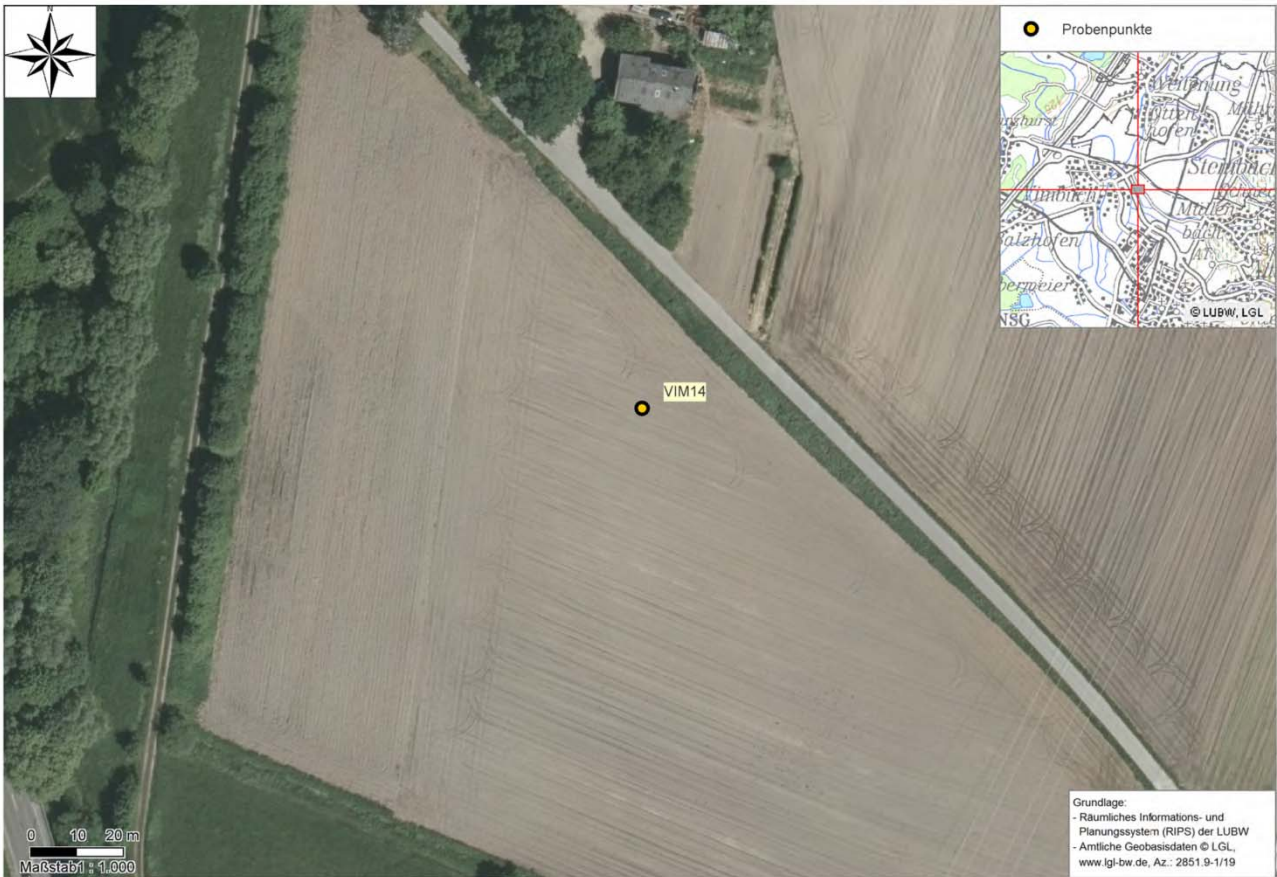


Abbildung 6: Lage des Beprobungsstandort in Vimbuch.

Bodenform

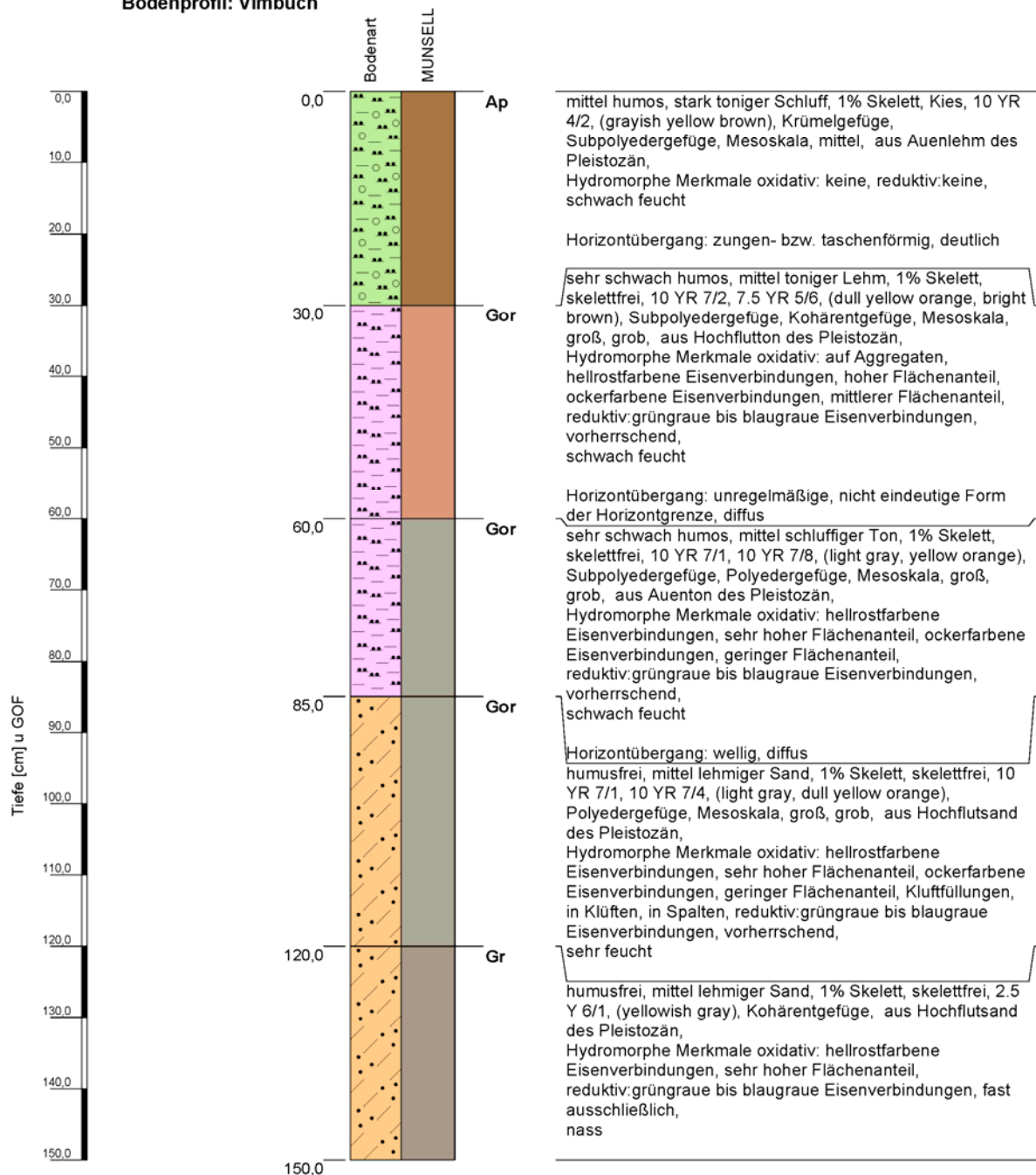
Auengley aus Tonschluff (holozäner Auenlehm) über Schluffton (spätwürmzeitlicher Hochflutlehm) über tiefem Lehmsand (spätwürmzeitlicher Hochflutsand).



Abbildung 7: Schürf Vimbuch (s. auch Deckblatt)

Bodenbeschreibung

Bodenprofil: Vimbuch



Bodensystematische Einheit: GGa
 Substratsystematische Einheit: fo-tu(Lfo)/fo-ut(Tfo)//fp-ls(Shf)
 Humusform: L-Mull
 Bearbeiter: Anna-Lena Löffler Rechtswert / Hochwert: 3435916 / 5398252
 Aufnahme datum: 29.01.2018 Höhe über NN: 126,00



Der ackerbaulich genutzte Boden ist bis 30 cm Tiefe humos. Eine Stoppelbearbeitung hat noch nicht stattgefunden (s. Deckblatt). Die Vorfrucht war Mais. In Folge der Zersetzungshemmung durch das zeitweise hoch anstehende Grundwasser kann an diesem Standort auch ohne Zufuhr von organischer Substanz ein gering erhöhter Humusgehalt vorliegen. Trotzdem ist die Farbe des humosen Oberbodenhorizontes weniger dunkel und gräulich als bei den grundwasserferneren Böden in Hügelsheim und Sandweier. Papierfaserreste wurden nicht gefunden.

Die Bodenart ist bis 85 cm Tiefe von mittel schluffigem Ton (Tu3) (Hochflutlehm) dominiert. Der Oberboden ist schluffiger (Ut4) und weniger tonig. Der Ap-Horizont hat als einziger Horizont einen minimalen Skelettgehalt (<1 Vol.-%). Die mittel schluffigen Tone sind ab 100 cm Tiefe von schwach lehmigen pleistozänen Hochflutsanden (Sl2) unterlagert. Der Boden ist carbonatfrei.

Es handelt sich um einen Grundwasserboden (Auengley). Hydromorphe Merkmale sind ab 30 cm unter GOF festzustellen. Zum Zeitpunkt der Probenahme war der Boden bis 1 m Tiefe schwach feucht und darunter nass. Die Durchwurzelung reicht wegen der häufigen Vernässung nur 60 cm tief.

Bis in 1 m Tiefe hat der Boden ein ausgeprägtes Makrogefüge (Subpolyeder, Polyeder). Im Untergrund ist der Boden in Folge der Vernässung weitgehend strukturlos. Die Lagerungs- und Packungsdichte sind gering bis mittel. Wegen des tonig-lehmigeren Bodens hat dieser im Vergleich zu den beiden anderen Standorten (Hügelsheim, Sandweier) eine geringere Wasser- und Luftdurchlässigkeit.

Im Oberboden ist die gesättigte Wasserleitfähigkeit hoch und liegt für Ut4 bei effektiver Lagerungsdichte Ld2 nach KA5 (AG Boden, 2005) bei 51 cm/d. Im tonigeren Unterboden (Tu3) ist die Wasserleitfähigkeit mittel und liegt bei einer geringen effektiven Lagerungsdichte (Ld2) bei 23 cm/d.

Grundwasser

Beim Aufgraben lag bis 1,5 m Tiefe nur wenig freies Wasser vor. Das Grundwasser sickerte aber sehr schnell bis 1 m unter GOF in die frische Aufgrabung ein, so dass gespanntes Grundwasser vorliegt. Das Grundwasser staut sich hier evtl. auch unter den dichteren tonigeren Schichten. Da die Grube sehr schnell volllief, konnte die Bodenaufnahme der unterhalb von 1 m Tiefe liegenden Horizonte nicht an der Profilwand, sondern nur durch Begutachtung des ausgehobenen Bodens erfolgen.

Im Oberboden sind keine Oxidations- und Reduktionsmerkmale vorzufinden. Die bereits unterhalb von 30 cm Tiefe stark ausgeprägten Reduktionsmerkmale zeigen häufig hoch anstehende Grundwasserstände an. Der scheinbare mittlere Grundwasserhochstand liegt bei 30 cm unter der GOF. Der mittlere Grundwasserflurabstand ist nach den hydromorphen Merkmalen bei 60 bis 80 cm unter der GOF zu erwarten. Nach Auskunft des Landkreises Rastatt liegt der mittlere Grundwasserstand nach Karte bei 1 – 2 m u. GOK und entspricht damit den vorgefundenen Verhältnissen.

3 ZUSAMMENFASSUNG

In Hügelsheim und Sandweier haben sich auf spätwürmzeitlichen Hochflutsanden tiefvergleyte Braunerden entwickelt. Nach den hydromorphen Merkmalen liegt der scheinbare Grundwasserhochstand bei 1,30 bzw. 1,55 m unter GOF. Der mittlere Grundwasserstand liegt nach diesen Merkmalen bei ca. 2 m unter GOF. Die hydromorphen Merkmale sind wahrscheinlich bei beiden Standorten reliktsch und entsprechen nicht mehr den heutigen Grundwasserverhältnissen. Beide Böden haben eine hohe gesättigte Wasserleitfähigkeit, so dass gelöstes PFC bei hoher Bodenfeuchte schnell ins Grundwasser verlagert werden könnte. Die Pflugtiefe liegt normalerweise bei 30 cm. In Sandweier ist der humose Oberboden 40 cm und in Hügelsheim mit 40 – 60 cm mächtig. Die höhere Mächtigkeit des Oberbodens könnte durch Auftrag von Papierschlämmen und tiefgründige Einarbeitung verursacht sein.

In Vimbuch ist ein Auengley aus holozänen Tonschluff (Ut4) über spätwürmzeitlichen Schluffton (Tu3) über tiefem Lehmsand (spätwürmzeitlicher Hochflutsand) anzutreffen. Die gesättigte Wasserleitfähigkeit ist hier geringer und die Verlagerung mit dem Sickerwasser entsprechend langsamer. Da das Grundwasser aber zeitweise bis in Nähe der Bodenoberfläche ansteigt - der mittlere scheinbare Grundwasserhochstand liegt bei 3 dm – ist die Austragsgefährdung für gelöstes PFC erhöht. An diesem Standort wurde gespanntes Grundwasser vorgefunden, welches nach Aufgrabung der Schürfgrube bis 1 m unter die GOF anstieg. Der mittlere Grundwasserflurabstand liegt nach den hydromorphen Merkmalen bei ca. 60 bis 80 cm unter der GOF.

4 LITERATUR

AG BODEN (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung. 5. verbesserte und erweiterte Auflage (KA5), 438 S., Hannover.