

Grundwassermodell Mittelbaden



Analyse und Prognose der PFC-Belastung im Raum Rastatt und Baden-Baden
Stand Dezember 2017



Grundwassermodell Mittelbaden



Analyse und Prognose der PFC-Belastung im Raum Rastatt und Baden-Baden –
Stand Dezember 2017

| | |
|--------------------|---|
| HERAUSGEBER | LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Postfach 100163, 76231 Karlsruhe |
| BEARBEITUNG | LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Postfach 100163, 76231 Karlsruhe Referat 42 - Grundwasser Ingenieurgesellschaft Prof. Kobus und Partner GmbH Heßbrühlstr. 21 70565 Stuttgart |
| REDAKTION | LUBW Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg Postfach 100163, 76231 Karlsruhe Referat 42 - Grundwasser |
| STAND | Dezember 2017 |

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

| | |
|--|-----------|
| ZUSAMMENFASSUNG | 5 |
| 1 EINLEITUNG | 7 |
| 1.1 Aufgabenstellung | 7 |
| 1.2 Ziele | 7 |
| 2 HYDROGEOLOGIE | 9 |
| 2.1 Untersuchungsgebiet | 9 |
| 2.2 Hydrogeologische Einheiten | 10 |
| 2.3 Hydrogeologische Eigenschaften | 10 |
| 3 MODELLSYSTEM | 12 |
| 3.1 Einführung | 12 |
| 3.2 Bodenwasserhaushaltsmodell | 14 |
| 3.3 Austragsmodell für den Pflughorizont | 14 |
| 3.4 Modell für die ungesättigte Zone | 15 |
| 3.5 Dreidimensionales Grundwassermodell | 15 |
| 4 PFC | 17 |
| 4.1 Transporteigenschaften | 18 |
| 4.2 Quotientensumme | 18 |
| 4.3 Ackerflächen mit PFC-Belastung | 19 |
| 5 MODELLKALIBRIERUNG UND ÜBERPRÜFUNG | 20 |
| 5.1 Grundwasserströmung | 20 |
| 5.2 Analyse der Ausbreitung von Neubildungswasser aus PFC-verunreinigten Flächen | 23 |
| 5.3 PFC-Transport | 26 |
| 6 AKTUELLE PFC-VERHÄLTNISSE | 32 |
| 6.1 PFC-Verteilungen | 32 |
| 6.2 PFC-Bilanzen | 33 |
| 7 WEITERE ENTWICKLUNG DER GRUNDWASSERBELASTUNG | 37 |
| 7.1 Zeitliche Entwicklung der Konzentrationen | 38 |
| 7.2 PFC-Fahnenausbreitung | 39 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 7.3 | PFC-Bilanzen | 41 |
| 7.4 | Sensitivitätsanalysen | 43 |
| 7.4.1 | Bandbreitenbetrachtung bei <u>günstigen</u> Austragsverhältnissen | 44 |
| 7.4.2 | Bandbreitenbetrachtung bei <u>ungünstigen</u> Austragsverhältnissen | 45 |
| 8 | EINSATZ DES MODELLSYSTEMS FÜR WASSERWIRTSCHAFTLICHE FRAGESTELLUNGEN | 46 |
| 9 | LITERATUR UND QUELLEN | 47 |
| 10 | ABBILDUNGEN UND TABELLEN | 48 |

Zusammenfassung

Um die Belastung des Grundwassers mit per- und polyfluorierten Chemikalien (PFC) im Raum Rastatt und Baden-Baden aufgrund von landwirtschaftlichen mit PFC verunreinigten Flächen quantifizieren zu können, wurde ein Modellsystem zur Nachbildung des bisherigen PFC-Austrags aus dem Boden, des Transports in der ungesättigten Zone und im Grundwasser entwickelt. Dieses Modellsystem bietet die Möglichkeit, die PFC-Problematik ganzheitlich und konsistent unter Berücksichtigung aller verfügbaren Informationen und Daten zu betrachten. Es basiert auf dem aktuellen Datenstand Herbst 2017 und besteht aus Modulen zur Berechnung der Grundwasserneubildungsprozesse mit PFC-Austrag aus dem Boden, der vertikalen Versickerung von PFC-haltigem Neubildungswasser in der ungesättigten Zone und dem dreidimensionalen Transport im gesättigten Grundwasserleiter des Oberrheingraben im Raum Mittelbaden. Ein aktuelles hydrogeologisches Modell vom Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg bildet die Grundlage des hydraulischen Modells im Untergrund. Mit diesem ganzheitlichen Modellsystem wurde eine erste Prognose der möglichen Entwicklung der PFC-Belastung im Grundwasser über die nächsten zehn Jahre erarbeitet.

Das Modellsystem befindet sich derzeit in der Kalibrierungsphase für die Grundwasserströmung und den PFC-Transport im Grundwasser, wobei Daten mit Stand Herbst 2017 berücksichtigt wurden. In der Strömungskalibrierung werden die Eigenschaften des Grundwasserleiters, die großräumig aus dem hydrogeologischen Modell bekannt sind, lokal so verfeinert, dass eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Grundwasserständen vorliegt. Diese Strömungskalibrierung ist aufgrund der sehr guten Datenlage bei den Grundwasserständen weitestgehend abgeschlossen. Die Kalibrierungsphase für den PFC-Transport ist dagegen noch nicht abgeschlossen, da laufend neue Informationen z. B. zu den potenziellen Eintragsflächen hinzukommen. Bei der PFC-Kalibrierung werden die Eintragsraten variiert und damit die PFC-Eintragsverhältnisse so bestimmt, dass die im Grundwasser gemessenen PFC-Konzentrationen bestmöglich nachvollzogen werden.

Grundsätzlich ist die Aussageschärfe und Prognosegüte von Modellen abhängig von der Datengrundlage. Im Hinblick auf die PFC-Verunreinigung des Grundwassers ist die Datengrundlage heterogen und insbesondere mit der Tiefe im Grundwasserleiter stark abnehmend. Außerdem hat die Datendichte erst mit der Zeit zugenommen und aus dem Zeitraum vor 2013 sind keine PFC-Informationen vorhanden. Hinzu kommt, dass die Analysegenauigkeit derzeit bei bis zu $\pm 30\%$ liegt. Aus diesen datenbedingten Unschärfen resultieren Unsicherheiten, die anhand von Bandbreitenbetrachtungen analysiert und quantifiziert werden müssen. Dies bedeutet, dass für die zukünftige Belastungsdauer und Belastungshöhe derzeit nur Größenordnungen angegeben werden können. Generell werden sich die Unschärfen aufgrund der zunehmenden Erkundungstiefe und dem fortschreitenden Erkenntnisgewinn verringern und die Bandbreiten verkleinern.

In dem erarbeiteten Modellsystem werden die fünf Hauptkomponenten der PFC-Chemikaliengruppe im Grundwasser betrachtet. Als Bewertungsgröße ist die berechnete PFC-Konzentration mit dem jeweiligen Geringfügigkeitsschwellenwert zu vergleichen und summarisch erfolgt die Bewertung über die sogenannte Quotientensumme. Im Grundwassermodell lassen sich sowohl die Konzentrationsverteilungen der einzelnen PFC-Verbindungen im Grundwasser (PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA, PFOA) als auch die Quotientensumme darstellen. Es ist zwischen den maßgeblichen hydrogeologischen Einheiten, dem Oberen, dem Mittleren

und Unteren Grundwasserleiter, zu unterscheiden. Im Grundwassermodell erfolgt die vertikale Differenzierung über insgesamt 12 Modellschichten, die auch die lokalen Trennhorizonte zwischen den Grundwasserleitern berücksichtigen. Die Simulation enthält den Eintrag aus den landwirtschaftlichen Flächen, der nach derzeitigem Kenntnisstand zwischen 2004 und 2008 begonnen hat, und beinhaltet Prognosen bis in das Jahr 2026. Bei den Prognosen ist zu berücksichtigen, dass einerseits aufgrund der Datenlage bei der Beschreibung der aktuellen Verhältnisse von Unsicherheiten auszugehen ist, und andererseits die Entwicklung des zukünftigen Eintrags aufgrund der Vorläufersubstanzen nur grob eingegrenzt werden kann.

Auf der Basis des derzeitigen Entwicklungsstands des Modells ist davon auszugehen, dass aus den belasteten landwirtschaftlichen Flächen ca. 1 100 kg PFC ausgetragen wurden. Nach den Bodenuntersuchungen auf ca. 1000 ha sind auf diesen Flächen derzeit noch ca. 450 kg PFC im Boden vorhanden, die aus vergleichsweise immobilisierten PFC-Komponenten bestehen. Inwieweit diese in der Zukunft mobilisiert werden ist unklar. Wie groß zusätzlich die Menge an Vorläufersubstanzen ist, die noch mobilisiert werden kann, ist unbekannt. In der ungesättigten Zone sind ca. 110 kg gespeichert und ca. 1 000 kg wurden in den Grundwasserleiter eingetragen. Im Grundwasserleiter befinden sich derzeit noch ca. 680 kg. Das bedeutet, dass ca. 320 kg ausgetragen wurden. Der Hauptteil des Austrags fand über die oberirdischen Gewässer statt. Ein geringer Teil wurde bislang auch über die Grundwasserentnahmen im Untersuchungsgebiet ausgetragen. Diese Bilanzen sind mit einer Unschärfe von $\pm 30\%$ belegt.

Die Auswertung der zeitlichen Entwicklung der PFC-Massen im Grundwasserleiter zeigt, dass die Gesamtmasse der kurzkettigen PFC bereits das jeweilige Maximum erreicht hat. Die Gesamtmasse der kurzkettigen PFC nimmt in der Summe bereits ab. Die Gesamtmasse von PFOA hat dagegen gerade das Maximum erreicht oder wird in naher Zukunft noch etwas zunehmen. Differenziert man nach den Grundwasserleitern in der Tiefe, so ist für den mittleren und insbesondere den unteren Grundwasserleiter aufgrund der längeren Fließzeiten eine weitere Zunahme der PFC-Massen noch zu erwarten. In Szenarienbetrachtungen wurden zwei unterschiedliche PFC-Austragsverhältnisse untersucht, bei denen günstige und ungünstige PFC-Austragsverhältnisse angesetzt wurden. In allen Prognosebetrachtungen nimmt die Gesamtmasse im Grundwasserleiter ab. Im ungünstigen Austragsszenario mit weiterer Mobilisierung von PFC-Komponenten aus den Vorläufersubstanzen oder dem immobilisierten Restpool im Boden nimmt die PFC-Gesamtmasse im gesamten Grundwasserleiter um ca. 30 % ab. Im günstigen Austragsszenario liegt die Abnahme der gesamten PFC-Masse im Aquifer bei näherungsweise 50 %. Diese Abnahme beschränkt sich allerdings nur auf den oberen Grundwasserleiter. Im mittleren und unteren Grundwasserleiter ist bis 2026 in allen Prognosen mit einer Zunahme der Gesamtmassen zu rechnen.

Da sich die Datenlage aufgrund der laufenden Erkundungen weiter verbessert, ist auch eine Fortschreibung des Grundwassermodells in den nächsten Jahren notwendig. Dies ermöglicht einerseits eine Überprüfung der bisherigen Modellaussagen und andererseits eine Verbesserung der Prognosefähigkeit des Modells mit Verringerung der derzeitigen Bandbreiten.

Das Modell wird bereits für aktuelle Fragestellungen im Zusammenhang mit wasserwirtschaftlichen Maßnahmen bzw. entnahmebedingten Fragestellungen eingesetzt. Weitere Anwendungen bei der Beurteilung von Sanierungsmaßnahmen mit Quantifizierung ihrer Wirksamkeit werden als Entscheidungsunterstützung für die Verwaltungsbehörden erforderlich sein.

1 Einleitung

1.1 AUFGABENSTELLUNG

Seit Herbst 2013 werden im Landkreis Rastatt und Stadtkreis Baden-Baden erhöhte PFC-Konzentrationen im Grundwasser beobachtet. PFC sind künstlich hergestellte Stoffe, die Abkürzung steht für per- und polyfluorierte Chemikalien. Anhand der beobachteten Befunde im Grundwasser ist auf einen flächenhaften Eintrag aus landwirtschaftlich genutzten Flächen zu schließen. Die Beprobung von über 800 landwirtschaftlichen Flächen ergab, dass nach derzeitigem Kenntnisstand auf ca. 500 Hektar eine Belastung mit PFC vorliegt.

Durch die punktuellen Untersuchungen von Ackerschlägen und Grundwassermessstellen kann das Ausmaß des Schadens durch PFC-Verunreinigungen nur grob eingeschätzt werden. Eine Abschätzung der Gesamtbelastungssituation im Grundwasser, eine Bilanzierung der aktuellen Grundwasserverunreinigung oder eine Abschätzung der Einträge vor dem Jahr 2013 sind auf einfache Weise nicht möglich. Dennoch ist es notwendig, folgende Fragen im Zusammenhang mit der PFC-Verunreinigung in Mittelbaden zu beantworten:

- Wie verteilen sich die PFC im Untergrund und welche PFC-Masse ist derzeit im Untergrund vorhanden?
- Wohin strömen die PFC und wie ist die zukünftige Entwicklung der PFC-Konzentrationen zu beurteilen?
- Welche Maßnahmen führen sinnvollerweise zu einer Reduktion des Schadensausmaßes?

Einige Antworten auf [häufig gestellte Fragen](#) im Zusammenhang mit der PFC-Problematik in Mittelbaden sind auf den Internetseiten der [Stabsstelle PFC des Regierungspräsidiums Karlsruhe](#) zu finden.

1.2 ZIELE

Um die anstehenden Fragestellungen beantworten zu können, ist die PFC-Belastung des Grundwassers zu quantifizieren. Hierzu muss ein Werkzeug bereitgestellt werden, das auf der Basis der Entwicklung der Belastungen in der Vergangenheit die aktuellen Verhältnisse beschreibt und mit entsprechenden Annahmen die zukünftigen Verhältnisse prognostiziert. Dieses Werkzeug muss auch als Entscheidungsunterstützung in der Planung von Sanierungsmaßnahmen einsetzbar sein.

Ein nach den aktuellen Erkenntnissen entwickeltes Grundwassermodell kann diese Anforderungen erfüllen. Dabei werden die verschiedenen Strömungs- und Transportmechanismen im Grundwasser durch ein mathematisch-numerisches Modell simuliert. Mit einem adäquaten Modellkonzept, den auf die hydrogeologischen Verhältnisse angepassten Anfangs- und Randbedingungen und einer umfangreichen Modellkalibrierung wird dieses Modell in die Lage versetzt, die durch die verschiedenen Messungen bekannte reale Situation möglichst genau nachzubilden. Die Modellkalibrierung ist dabei ein iterativer Prozess, bei dem die im Detail unbekannt Parameter innerhalb von plausiblen Bandbreiten so lange variiert werden, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung vorliegt. Je mehr qualifizierte Informationen zur Entwicklung der Grundwasserbelastung und zur aktuellen Situation vorliegen, desto besser kann das Modell

angepasst werden. Ergebnisse aus aktuellen Untersuchungen müssen fortlaufend in das Modell integriert und so das Modell immer wieder fortgeschrieben werden. Unter Berücksichtigung des jeweiligen Kenntnisstands und unter entsprechenden Annahmen für die zukünftigen Randbedingungen wie Grundwasserneubildung und PFC-Eintrag lassen sich mit Hilfe des Modells auch zukünftige Entwicklungen abschätzen.

Das entwickelte Modellsystem besteht aus verschiedenen Komponenten, welche die wesentlichen Transportpfade der PFC beschreiben und in die alle vorhandenen Informationen integriert werden können.

Die Kernkomponente des Modellsystems ist ein dreidimensionales Grundwassermodell. Dieses Grundwassermodell ist entsprechend der aktuellen Datenlage unter Berücksichtigung der hydrogeologischen Interpretation des Untergrunds aufgebaut. Das Grundwassermodell muss zunächst die zeitlich variablen Strömungsverhältnisse und in einem zweiten Schritt den PFC-Transport abbilden. Dazu zählt eine plausible und nachvollziehbare Bilanz der Grundwasserströme und der PFC-Massen.

2 Hydrogeologie

2.1 UNTERSUCHUNGSGEBIET

Das Untersuchungsgebiet liegt im überregionalen Grundwasserleiter des Oberrheingrabens, der aus teils mächtigen quartären Ablagerungen besteht. Es umfasst größtenteils den Bereich des Landkreises Rastatt und den Teil des Stadtkreises Baden-Baden, der im Rheintal liegt. Das Untersuchungsgebiet reicht somit im Süden bis über Bühl hinaus und endet im Norden zwischen Rastatt und Karlsruhe. Der Rhein begrenzt das Untersuchungsgebiet nach Westen und der Schwarzwald nach Osten. Innerhalb des Untersuchungsraumes wurde ein Aussagegebiet definiert, in dem die wesentlichen PFC-Belastungen liegen und für welches das Modell Aussagen zur Entwicklung der PFC-Belastung ermöglicht.

In Abbildung 2.1 ist die Lage des Untersuchungs- und Aussagegebiets dargestellt. Das Aussagegebiet liegt im zentralen Teil des Untersuchungsgebiets und weist im numerischen Grundwassermodell eine hohe Auflösung mit 10x10 m Modellzellgrößen auf. Die Grundwasserströmung verläuft von Südost nach Nordwest. Der Flurabstand des Grundwassers ist aufgrund der vorhandenen Niederungsbereiche (Rhein- und Kinzig-Murg-Niederung) in weiten Teilen gering, im Bereich der Niederterrasse sowie kleinräumig am Grabenrand liegen größere Flurabstände vor. Die grundwassererfüllte Mächtigkeit nimmt von Süden nach Norden sowie vom Rhein zum Grabenrand hin ab (Abbildung 2.2).

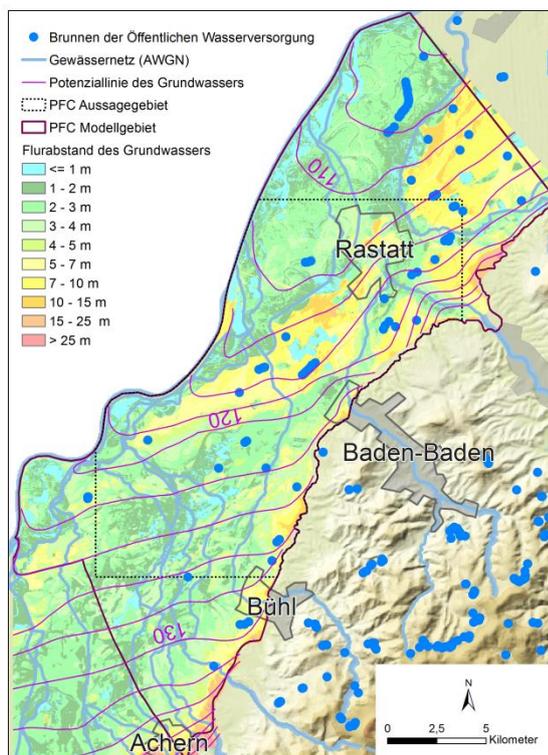


Abbildung 2.1: Lage des Untersuchungs- und Aussagegebiets

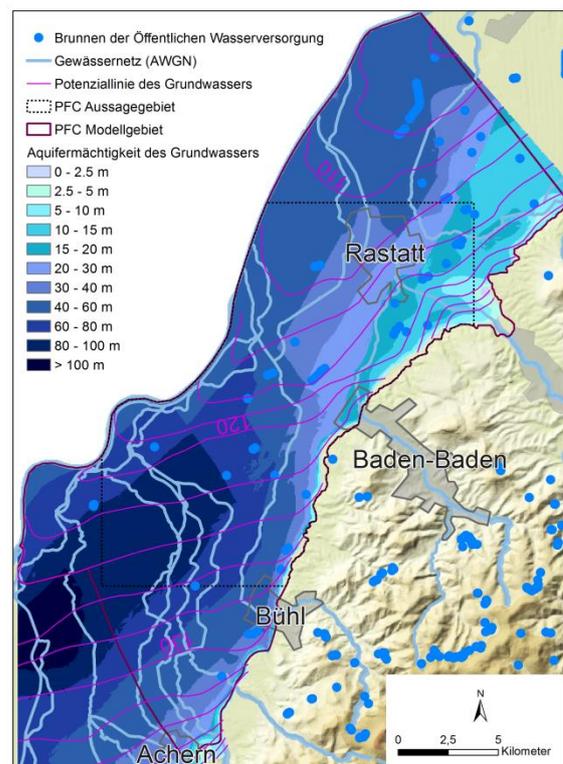


Abbildung 2.2: Grundwassererfüllte Mächtigkeit des Kiesgrundwasserleiters im Untersuchungsraum

2.2 HYDROGEOLOGISCHE EINHEITEN

Für den quartären Grundwasserleiter des Oberrheingrabens wurde vom Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg (LGRB) ein großräumiges hydrogeologisches Modell erarbeitet (Wirsing und Luz, 2007). Dieses wurde im Bereich des Untersuchungsgebiets weiter verfeinert und mit aktuellen Bohrinformationen fortgeschrieben. Im hydrogeologischen Modell werden die hydrogeologischen Einheiten definiert. Dies umfasst die Identifizierung von Grundwasserleitern, die auch als Aquifere bezeichnet werden, und Grundwassergeringleiter, die aufgrund der geringen Durchlässigkeiten eine hydraulische Trennung zwischen zwei Grundwasserleitern darstellen können.

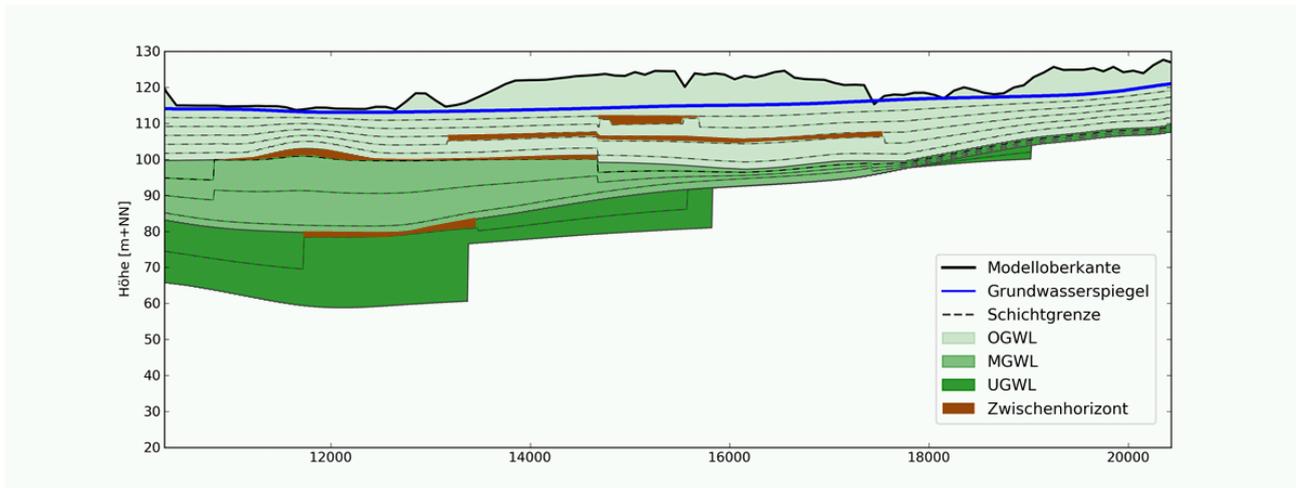


Abbildung 2.3: Beispielhafter vertikaler Schnitt mit den hydrogeologischen Einheiten im Untersuchungsraum

Generell lässt sich der quartäre Grundwasserleiter in drei hydrogeologische Einheiten untergliedern. Diese sind der obere und untere Teil der Oberen Ortenauformation und die Untere Ortenauformation. Aus den Bohrinformationen lassen sich geringer durchlässige Lagen mit feinsandigem oder tonigem Material identifizieren, die als Zwischenhorizonte bezeichnet werden und in die mächtigen sandigen und kiesigen Abfolgen eingelagert sind. Außerdem ergibt sich aus den geologischen Aufnahmen der Bohrprofile, dass sich meist oberhalb dieser Zwischenhorizonte grobkiesige Lagen mit höherer Durchlässigkeit befinden. Diese vertikale Differenzierung ist beispielhaft in Abbildung 2.3 in einem vertikalen Schnitt vom Schwarzwald auf der rechten Seite bis zum Rhein auf der linken Seite dargestellt. Die Zwischenhorizonte sind teilweise nur lokal ausgebildet, so dass von keiner durchgängigen hydraulischen Trennung zwischen den hydrogeologischen Einheiten ausgegangen werden kann.

2.3 HYDROGEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN

Den hydrogeologischen Einheiten lassen sich unterschiedliche hydraulische Eigenschaften zuordnen. Die hydraulischen Eigenschaften bestimmen die Strömungsverhältnisse und die Ausbreitung der PFC. Weisen die hydrogeologischen Einheiten grob körniges Material auf, so ist davon auszugehen, dass diese eine höhere Durchlässigkeit haben und damit auch Wasserinhaltsstoffe wie PFC schneller transportiert werden als in Schichten mit geringer Durchlässigkeit. Beispielhaft ist in Abbildung 2. Untergrundmaterial aus einer Kernbohrung im Untersuchungsgebiet dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass der Untergrund aus unterschiedlichen Kiesen und Sanden besteht und eine vergleichsweise heterogene Durchlässigkeitsstruktur aufweist. Diese lokale heterogene Struktur wird im Grundwassermodell zu Homogenbereichen zusammengefasst. Vertikal orientiert sich die Schichteinteilung im Modell an den hydrogeologischen Schichtgrenzen, die vom LGRB aus den Bohrprofilen abgeleitet wurden.

Die hydraulischen Eigenschaften des Untergrunds lassen sich nur lokal z. B. mit Hilfe von Pumpversuchen bestimmen. Im Untersuchungsgebiet liegen mehrere Informationen aus Pumpversuchen vor, aus denen hervorgeht, dass generell die hydraulische Durchlässigkeit mit der Tiefe abnimmt, so dass im oberen Teil der Oberen Ortenuformation die größten Durchlässigkeiten zu erwarten sind. Dies bedeutet, dass im oberen Teil des Grundwasserleiters der größte Wasserumsatz und damit auch der schnellste Transport der PFC zu erwarten ist.



Abbildung 2.4: Material aus einer Kernbohrung im Untersuchungsgebiet

Da die Untergrundeigenschaften nur punktuell bekannt sind, ist es die Aufgabe der Modellkalibrierung hier ein plausibles, flächendeckendes Abbild der tatsächlichen Verhältnisse zu ermitteln. In der Modellkalibrierung für Strömungsverhältnisse wird deshalb die Durchlässigkeitsstruktur so lange variiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Informationen vorliegt. Im vorliegenden Fall sind es für die Strömungskalibrierung Grundwasserstände, die an Grundwassermessstellen und Brunnen gemessen werden.

Aber der Grundwasserstand alleine reicht nicht aus, um den Transport von Wasserinhaltsstoffen im Grundwasser quantifizieren zu können. Es müssen auch Informationen zum durchflusswirksamen Hohlraumanteil und zur Dispersivität ermittelt werden. Die Dispersivität beschreibt die Eigenschaft eines Grundwasserleiters Inhaltsstoffe nicht ausschließlich entlang eines Transportpfades zu bewegen, sondern durch die Umströmung des Korngerüsts und kleinräumiger Durchlässigkeitsunterschiede sowohl in Strömungsrichtung als auch quer dazu aufzufächern.

Der Hohlraumanteil und die Dispersivität lassen sich nur mit aufwändigen Markierungsversuchen messtechnisch erfassen. Bei einem Markierungsversuch wird Grundwasser mit einem unbedenklichen Stoff markiert und die Ausbreitung innerhalb des Grundwasserleiters an den verfügbaren Grundwassermessstellen beobachtet. Nachdem ein Markierungsversuch im Einzugsgebiet des Wassergewinnungsgebiets Rauental auch mit erheblichem Aufwand kein verwertbares Ergebnis brachte, bleibt hier für die Bestimmung von Hohlraumanteil und Dispersivität nur die Eingrenzung der Parameter mit Hilfe des numerischen Modells durch den Vergleich gemessener und berechneter Konzentrationen von Wasserinhaltsstoffe wie z. B. PFC.

3 Modellsystem

3.1 EINFÜHRUNG

Um die Fragestellungen im Zusammenhang mit der PFC-Problematik bearbeiten zu können wurde ein Modellsystem entwickelt, das die in Abbildung 3.1 schematisch dargestellten PFC-Transportwege nachvollzieht. Aus dem Pflughorizont, der die obersten 60 cm einer bewirtschafteten Ackerfläche umfasst, gelangen die PFC mit der Grundwasserneubildung in die ungesättigte Zone, die aus geringer durchlässigen Deckschichten und dem obersten nicht wassererfüllten Teil des Grundwasserleiters bestehen. Hier werden sie entsprechend der Sickerströmung vertikal nach unten bis zur Grundwasseroberfläche transportiert. Im Grundwasserleiter erfolgt zunächst ein überwiegend horizontaler Transport im obersten Grundwasserleiter entsprechend der natürlichen Grundwasserströmung. Mit zunehmender Transportentfernung werden dann auch tiefere Bereiche im Grundwasserleitersystem erreicht. Bei der modelltechnischen Beschreibung der PFC-Transportwege ist zwischen Strömungs- und Transportmodellen zu unterscheiden. In den Strömungsbetrachtungen werden die Druckhöhen und die Geschwindigkeiten berechnet. Basierend auf dem Geschwindigkeitsfeld erfolgt die Simulation des Transports mit den Prozessen:

- Advektion: Wasserinhaltsstoffe werden entsprechend der Strömungsgeschwindigkeit und -richtung bewegt.
- Dispersion: Wasserinhaltsstoffe vermischen sich in Strömungsrichtung und quer dazu infolge lokal unterschiedlicher Untergrundeigenschaften.
- Reaktion: Durch biogeochemische Prozesse werden Wasserinhaltsstoffe abgebaut und durch Anhaftung an das Korngerüst in der Bewegung verlangsamt. Bei den relevanten PFC-Komponenten ist von keinem Abbau im Untergrund auszugehen, Adsorption/Desorption könnte eine Rolle spielen.

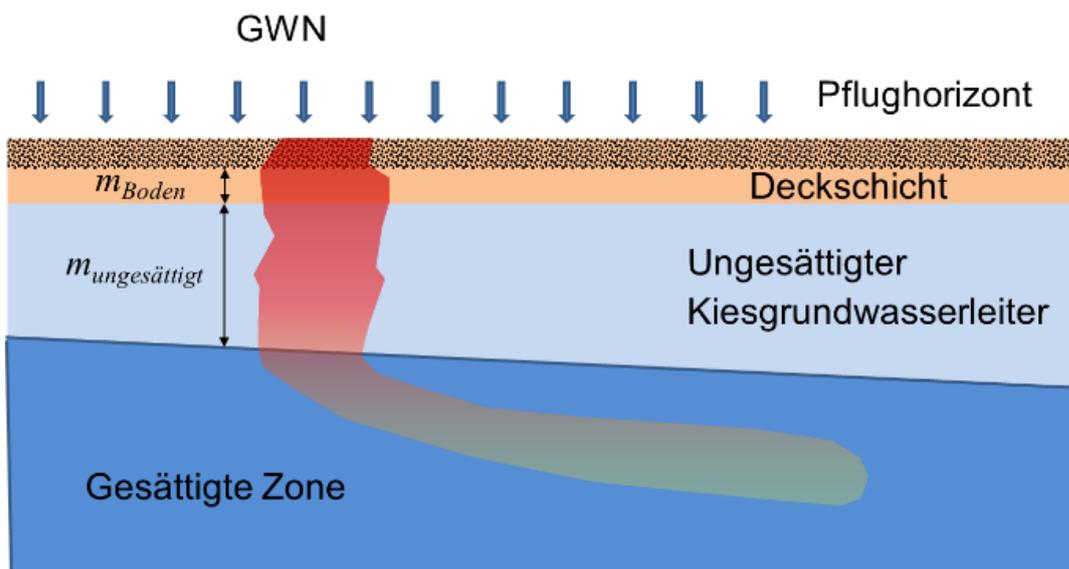


Abbildung 3.1: Prinziphafte Darstellung im vertikalen Schnitt der PFC-Transportwege aus dem Pflughorizont über die ungesättigte Zone bis zum Transport im Grundwasserleiter

Um den PFC-Transport abbilden d. h. simulieren zu können werden folgende Modelle eingesetzt:

- Bodenwasserhaushaltsmodell zur Berechnung der Grundwasserneubildung aus dem Niederschlag
- Austragsmodell für den Austrag der PFC aus dem Pflughorizont
- Eindimensionales Strömungs- und Transportmodell für die Verlagerung der PFC durch die ungesättigte Zone
- Dreidimensionales Grundwasserströmungs- und -transportmodell für die gesättigte Zone.

Diese Modelle sind jeweils ein vereinfachtes Abbild der komplexen natürlichen Verhältnisse. Zur Nachbildung der relevanten Prozesse muss jeweils eine Belegung der Boden- und Aquiferparameter erfolgen, die näherungsweise die Eigenschaften der Böden, des Grundwasserleiters und der PFC beschreiben. Es ist zwischen Strömungs- und Transportprozessen sowie chemischen und mikrobiellen Prozessen zu unterscheiden. Mit den Strömungsprozessen werden die Flüsse und Zustandsgrößen wie Grundwasserneubildung, Sickergeschwindigkeit und dreidimensionale Grundwassergeschwindigkeit beschrieben. Mit Methoden zur Berechnung des Transports wird die Bewegung von Wasserinhaltsstoffen bestimmt. Dabei sind auch die chemischen Eigenschaften und das mikrobielle Milieu des Untergrunds zu berücksichtigen. Diese Prozesse finden auf unterschiedlichen Skalen statt. So laufen die chemischen Prozesse auf der Micro- bis Molekülskala ab. Der Transport in der ungesättigten und gesättigten Zone ist geprägt von den Untergrundeigenschaften, die auf kleinstem Raum sehr unterschiedlich sein können, wie das Bohrprofil mit groben Kieselsteinen und feinen Sanden in Abbildung 2. zeigt. Auf größeren Transportstrecken von einigen 10er m bis 100 m spielen kleinräumige Strukturen mit unterschiedlich Material eine Rolle und in der regionalen Transportskala von mehreren 100 m bis 10 000 m sind Unterschiede maßgebend, die sich aus den großräumigen Ablagerungsbedingungen während der eiszeitlichen Entstehung des quartären Kiesgrundwasserleiters im Rheintal ergeben haben.

Von den sehr unterschiedlichen Untergrundeigenschaften liegen über die vorhandenen Bohrungen nur Punktinformationen vor. Es gibt deutlich mehr Informationslücken als Belegdaten. Diese Lücken müssen aus den vergleichsweise wenigen Messwerten mit bodenkundlichem, hydrogeologischem und modelltechnischem Fachwissen interpretiert und gefüllt werden. Dies zeigt auch auf, dass in jedem Fall Unschärfen bestehen, die sich aus den wenigen Stützstellen der Bohrungen, der notwendigen Interpretation für die Zwischenbereiche und der begrenzten Repräsentativität der Messwerte ergeben. Diesen Unschärfen wird in der wissenschaftlichen Praxis mit Sensitivitäts- und Bandbreitenbetrachtungen begegnet, die auch in der vorliegenden PFC-Studie eingesetzt wurden. Dabei werden mehrere Simulationen durchgeführt, bei denen ein Parameter innerhalb plausibler Grenzen variiert wird. Das Ergebnis ist dann eine so genannte worst- und best-case Betrachtung.

Da die tatsächlichen Prozesse deutlich komplexer sind, als die in den Modellen implementierten Ansätze und extrem unterschiedliche Skalen, von der Molekülskala bis zur Landkreisskala von mehreren 10er-Kilometern vorkommen, müssen bei der Auswertung der Modellergebnisse immer auch die Gültigkeiten und Grenzen der Modelle berücksichtigt werden. So ist es nicht möglich, jeden gemessenen Einzelwert exakt nachzubilden. Es steht vielmehr die plausible Nachbildung der großräumigen Verteilung, der generellen vertikalen Differenzierung und der zeitlichen Entwicklungen und Tendenzen im Vordergrund.

3.2 BODENWASSERHAUSHALTSMODELL

Mit dem Bodenwasserhaushaltsmodell GWN-BW (Gudera, T. und Morhard, A., 2015) wird die Sickerwasserrate bzw. die Grundwasserneubildung berechnet. Im Untersuchungsgebiet kann davon ausgegangen werden, dass nur vernachlässigbare Anteile schneller horizontaler Abflusskomponenten (Oberflächenabfluss und Zwischenabfluss unterhalb der Bodenoberfläche, d.h. alle Komponenten, die nicht lokal zu einer Auffüllung des Grundwasserspeichers beitragen) vorliegen und somit die berechnete Sickerwasserrate zugleich der Grundwasserneubildung aus Niederschlag entspricht.

GWN-BW ist ein deterministisches, flächendifferenziertes Modell zur Berechnung der aktuellen Evapotranspiration (Verdunstungsrate), zur Simulation des Bodenwasserhaushaltes sowie zur Bestimmung der unterhalb der durchwurzelten Bodenzone gebildeten Sickerwassermenge. Die Simulation erfolgt in zeitlich hochaufgelöster Form auf Basis von Tagesschritten, wobei modellinterne Rechenschritte in Zusammenhang mit Strahlungsbilanz und Sickerwasserbildung teils auch auf Stundenbasis abgearbeitet werden. Für Flächen mit hohem Grundwasserstand kann der kapillare Aufstieg entsprechend den Angaben der bodenkundlichen Kartieranleitung abgeschätzt werden, wobei der Flurabstand als zeitlich konstanter Mittelwert vorgegeben oder bei ausreichend dichtem Messnetz für jeden Einzeltag aus beobachteten Zeitreihen regionalisiert werden kann. Die räumliche Auflösung ist abhängig von der zur Verfügung stehenden Datenlage. Die in Form von Stationswerten vorliegenden meteorologischen Eingangsdaten (Niederschlag, Lufttemperatur, relative Luftfeuchtigkeit, Sonnenscheindauer und Windstärke bzw. Windgeschwindigkeit) werden auf die Fläche übertragen.

Für das Untersuchungsgebiet wurden die Berechnungen auf einem 250x250 m Raster durchgeführt unter Berücksichtigung des Flurabstands als zeitlich konstanter Mittelwert. Die Ergebnisse werden als Monatssummen der Sickerwasserrate ausgegeben und finden Eingang in

- das Austragsmodell für den Pflughorizont,
- das eindimensionale Modell für die ungesättigte Zone und
- das dreidimensionale Grundwasserströmungsmodell.

3.3 AUSTRAGSMODELL FÜR DEN PFLUGHORIZONT

Die Sickerwasserrate bestimmt die flächenhaften Wasserflüsse in den Grundwasserleiter. Welche PFC-Masse mit der Grundwasserneubildung in den Grundwasserleiter eingetragen wird, muss separat mit einem Austragsmodell für den Pflughorizont bestimmt werden. Dabei wird der Pflughorizont aufgrund der landwirtschaftlichen Bearbeitung als durchmischte Box betrachtet. Das Austragsmodell basiert auf einem Auswaschungsansatz, der das Ausbluten von PFC-belasteten Flächen über eine so genannte Errorfunktion beschreibt.

Da die ursprünglich aufgebrauchten PFC-Mengen, der Zeitpunkt der Aufbringung auf die Ackerflächen und die mikrobiologischen Prozesse, die zur Freisetzung der PFC führen können, nicht bekannt sind, muss dieses Modell flächendifferenziert so kalibriert werden, dass die gemessenen Verhältnisse im Eluat und im Grundwasser abgebildet werden. Das Modell liefert für die relevanten PFC-Komponenten die im Sickerwasser gelöste Masse und damit eine PFC-Konzentration. Diese ist nur überschlägig mit der gemessenen Eluatkonzentration vergleichbar, da das im DIN-Verfahren (DIN 19529) eingesetzte Wasservolumen einer Neubildungsmenge innerhalb von ca. 10 Jahren entspricht.

Das Austragsmodell beinhaltet aufgrund der wenigen Informationen aus der Vergangenheit Unschärfen, die vor allem bei der Prognose berücksichtigt werden müssen. Trotz dieser Unschärfen ermöglicht das Modell eine massenkonsistente Betrachtung und erlaubt eine Schätzung der noch im Boden gespeicherten PFC-Massen unter den in der Kalibrierung getroffenen Annahmen. Zusätzliche Unsicherheiten bestehen aufgrund der beschränkten Kenntnisse zu den Vorläufersubstanzen und deren Abbau unter Freisetzung von PFC.

3.4 MODELL FÜR DIE UNGESÄTTIGTE ZONE

In der ungesättigten Zone werden die aus dem Pflughorizont ausgetragenen PFC vertikal bis zur Grundwasseroberfläche transportiert. Dabei wird ein eindimensionales Modell verwendet, um die Sickerströmung und die vertikale Verlagerung der PFC nachzubilden. Beim eindimensionalen Modell wird davon ausgegangen, dass die Strömung in vertikaler Richtung dominiert und eine horizontale Ausbreitung in der ungesättigten Zone zu vernachlässigen ist. Insbesondere in den Deckschichten können die PFC durch Sorption (Anhaftung von PFC-Masse an das Untergrundmaterial) im Transport verlangsamt werden. Dies ist mit einer allgemein angenommenen Sorptionsrate implementiert. Sensitivitätsuntersuchungen haben aber gezeigt, dass die aus Laborversuchen ableitbaren Sorptionsraten zusammen mit der meist nur wenige Meter mächtigen ungesättigten Zone zu einer Verzögerung des PFC-Transports von einigen Wochen bis maximal 1 bis 2 Jahre führt. Im Vergleich zum mehrjährigen Transport im Grundwasserleiter sind diese Aufenthaltszeiten in der ungesättigten Zone eher kurz. Diese zeitliche Verlagerung spielt für die Gesamtbetrachtung keine entscheidende Rolle, sondern vervollständigt die physikalische Abbildung des gesamten PFC-Transportwegs gemäß Abbildung 3.1. In Detailfragen kann dieses Modell aber dazu verwendet werden, Prognosen zum PFC-Eintrag an der Grundwasseroberfläche mit Sensitivitätsbetrachtungen abzusichern.

3.5 DREIDIMENSIONALES GRUNDWASSERMODELL

Das Kernelement des Modellsystems ist das dreidimensionale Grundwassermodell. Dieses unterteilt sich in ein Strömungs- und Transportmodell. Mit dem Strömungsmodell werden die Strömungsgeschwindigkeiten und Grundwasserstände berechnet. Im Transportmodell wird die Bewegung der PFC im gesättigten Grundwasserleiter bestimmt.

Die räumliche Begrenzung des Grundwassermodells ist so gewählt, dass die jeweils angesetzte Randbedingung keinen Einfluss auf das Aussagegebiet hat. Die Randbedingungen wurden aus den hydrogeologischen Verhältnissen wie z. B. der Verbreitungsgrenze des Grundwasserleiters am Schwarzwald oder dem Rhein abgeleitet.

Das Strömungsmodell Mittelbaden beschreibt die schwankenden Grundwasserverhältnisse auf Monatsbasis seit Januar 2004. Das etwa 377 km² umfassende Modellgebiet ist ein Teilgebiet des länderübergreifenden LOGAR-Modells, das im Süden bis Basel reicht und im Westen auch den französischen Teil des Oberrheingrabens umfasst (Abb. 3.2). Das länderübergreifende Modell bildet die langjährigen GW-Verhältnisse auf Monatsbasis ab Januar 1986 ab und war die Grundlage für den Aufbau des räumlich höher aufgelösten Modells Mittelbaden. Mit der monatlichen Zeitauflösung werden die langfristigen und saisonalen Schwankungen im Grundwasserleiter erfasst. Die Auswirkungen von Hochwasser im Rhein oder in den kleineren Gewässern im Modellgebiet wie der Murg lassen sich damit nicht erfassen. Für derartige Fragestellungen müssen die Zeitschritte verkleinert werden und ggf. lokal die Verhältnisse z. B. in Rheinnähe angepasst werden.

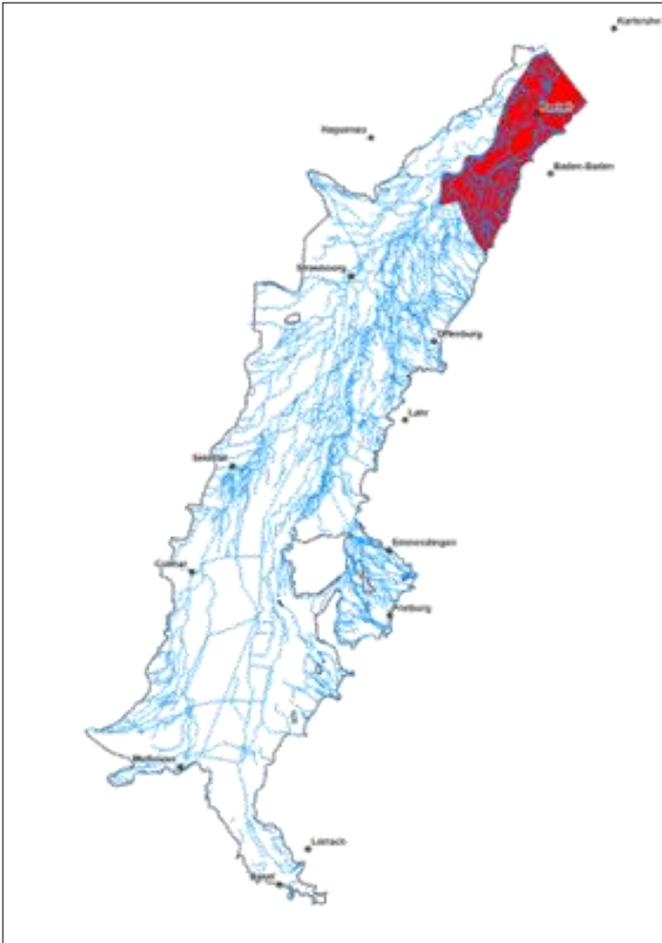


Abbildung 3.2: Modellgebiet Mittelbaden im großräumigen Kontext

Das Strömungsmodell wird durch Zu- und Abströme wie z. B. Grundwasserneubildung aus Niederschlag oder Entnahmen angetrieben. Damit das Modell nicht nur die vergangenen, sondern auch die aktuellen Verhältnisse abbilden kann, muss es regelmäßig aktualisiert werden. Da die notwendigen Daten der Grundwasserneubildung und GW-Entnahmen nur mit einem gewissen Zeitverzug zur Verfügung stehen und dann erst aufbereitet werden können, ist eine Modellaktualisierung nur mit entsprechendem zeitlichem Nachlauf von mehreren Monaten bis zu einem Jahr möglich.

Basierend auf dem Strömungsmodell wird der PFC-Transport in einem separaten Modell berechnet (näheres dazu in Kapitel 4). Dazu wird ein Multi-Spezies Modell verwendet, das alle relevanten PFC-Komponenten berücksichtigt. Da die Transportprozesse auf einer deutlich kleineren Zeitskala als in Monatsschritten ablaufen, weist das Transportmodell eine höhere Zeitauflösung von mehreren Tagen auf.

4 PFC

PFC ist die Abkürzung für per- und polyfluorierte Chemikalien. PFC werden seit den 1940er Jahren künstlich hergestellt und werden wegen ihrer wasser-, schmutz- und fettabweisenden Eigenschaften sowie ihrer thermischen und chemischen Stabilität in vielen Verbraucherprodukten verwendet. PFC ist eine Sammelbezeichnung für eine Vielzahl von Einzelverbindungen. Die drei wichtigsten Untergruppen sind die Fluorcarbonsäuren, die Fluorsulfonsäuren und die Fluortelomeralkohole. Aus der PFC-Stoffgruppe finden sich im Raum Rastatt/Baden-Baden hauptsächlich die Fluorcarbonsäuren. Die im Grundwasser dominierenden Spezies sind die kürzerkettigen Carbonsäuren von der Perfluorbutansäure bis zur Perfluorooctansäure. Im Grundwasser haben diese Spezies im Mittel etwa folgende Anteile an der Gesamtmasse:

- 8 % PFBA (Perfluorbutansäure)
- 24 % PFPeA (Perfluorpentansäure)
- 28 % PFHxA (Perfluorhexansäure)
- 11 % PFHpA (Perfluorheptansäure)
- 29 % PFOA (Perfluorooctansäure)

Von der Perfluorbutansäure bis zur Perfluorooctansäure nimmt die Länge der Kohlenstoffketten jeweils um ein Kohlenstoffatom zu. Bei PFBA, PFPeA, PFHxA und PFHpA handelt es sich um sogenannte kurzkettenige PFC, PFOA wird zu den langkettigen PFC gezählt.

Im Unterschied zum Grundwasser dominieren im Oberboden die wenig mobilen, langkettigen Perfluorcarbonsäuren (u.a. PFDA, PFUdA, PFDoA) und bereichsweise die Perfluorsulfonsäure PFOS. Untergeordnet sind auch weitere Einzelverbindungen messbar.

In einer Reihe hochbelasteter Ackerschläge wurde das Vorliegen von sog. Vorläufersubstanzen nachgewiesen. Aus der Stoffgruppe der polyfluorierten Phosphatester (PAP) wurden zwei Vertreter in Gehalten nachgewiesen, die mit den PFC vergleichbar sind. Erste Untersuchungen zum Gesamtgehalt an extrahierbaren organischen Fluorverbindungen (EOF) weisen darauf hin, dass darüber hinaus noch erhebliche Mengen an bisher nicht bekannten fluororganischen Verbindungen im Boden vorliegen. In den wenigen bisher untersuchten Proben können ca. 40 bis 70 % des Fluors aus organischen Verbindungen nicht den messbaren Stoffen zugeordnet werden. In welchem Umfang und wie schnell diese Verbindungen unter Freisetzung von PFC abgebaut werden, ist noch weitgehend unbekannt.

Untersuchungen zum Gesamtgehalt organischer Fluorverbindungen im Grundwasser in Form des AOF (absorbierbare organische Fluorverbindungen) zeigen, dass diese Verbindungen nur in untergeordnetem Maße mobil sind und das Grundwasser nur bedingt erreichen.

Bei der Bilanzierung der PFC sind diese Vorläufersubstanzen als weitere Unschärfe oder mögliche zusätzliche unbekannt Belastung zu betrachten.

4.1 TRANSPORTEIGENSCHAFTEN

Perfluorierte Chemikalien werden als langlebige organische Substanzen eingestuft. Nach heutigem Kenntnisstand unterliegen die im Untersuchungsgebiet nachgewiesenen PFC keinem nennenswerten mikrobiellen oder chemischen Abbau, so dass davon ausgegangen werden muss, dass eine konservative Betrachtung ohne Massenverlust in den Modellen notwendig ist.

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, dass die PFC an organischem Kohlenstoff adsorbieren d. h. anhaften. Allerdings nimmt die Sorptionsfähigkeit mit Verringerung der Kettenlänge ab und die kurzkettigen PFC haben lediglich im Oberboden mit viel organischem Kohlenstoff eine geringe Sorptionsfähigkeit. Dies bedeutet, dass die kurzkettigen PFC mobiler sind als langkettige PFC. PFOA als einziger Vertreter der langkettigen PFC weist zumindest im Oberboden eine erhöhte Sorptionsfähigkeit auf. Die in den Ackerflächen gemessenen PFC-Gehalte bestätigen dies. In den Böden der betroffenen Ackerflächen ist der PFOA-Gehalt höher als jener der anderen PFC, da PFOA aufgrund der höheren organischen Substanz im Oberboden adsorbiert wird. Im Grundwasser dagegen ist die Ausbreitung der PFOA-Fahnen deutlich geringer als die der kurzkettigen PFC. Das bedeutet, die kurzkettigen PFC sind zu großen Teilen aus den Ackerflächen bis zur ersten Beprobung im Jahr 2014 schon ausgetragen worden und es befindet sich hauptsächlich PFOA und weitere länger-kettige PFC noch im Boden. Die kurzkettigen PFC sind dementsprechend früher im Grundwasserleiter angekommen und haben dort bereits längere Schadstofffahnen ausgebildet.

Im Rahmen einer vom Regierungspräsidium Karlsruhe beauftragten Modellstudie wurde das Sorptionsverhalten einzelner PFC in Laborversuchen mit ausgewählten repräsentativen Oberböden aus dem Belastungsgebiet untersucht. Neben dem Gehalt an organischen Kohlenstoff konnten keine weiteren wesentlichen Einflussgrößen ermittelt werden. Für einzelne PFC konnten Adsorptionskoeffizienten für den Oberboden abgeleitet werden, weitere Proben aus unterschiedlichen Aquifermaterial werden derzeit untersucht. Im Modellsystem wird aufgrund der Beobachtungen ein Adsorptionskoeffizient von $0,00034 \text{ m}^3/\text{kg}$ für PFOA in den Deckschichten angenommen. Dies führt zu einer Verzögerung der Transportgeschwindigkeit um den Faktor 3 gegenüber den nicht adsorbierenden kurzkettigen PFC. Im gesättigten Grundwasserleiter wurde zunächst davon ausgegangen, dass hier nur wenig organischer Kohlenstoff zur Sorption der PFC vorhanden ist und deshalb die Sorption auch für PFOA zu vernachlässigen ist.

Derzeit wird die Annahme zur Sorption im Grundwasserleiter anhand von Laboruntersuchungen an Aquifermaterial aus aktuellen Bohrungen überprüft. Erste Ergebnisse aus der Masterarbeit von Schenkel (2017) zeigen, dass z.T. in tieferen Aquiferschichten und insbesondere in den gering durchlässigen Bereichen mit schluffigem und tonigem Material auch erhöhte Kohlenstoffgehalte zu finden sind. Das bedeutet, dass eine Sorption der PFC auch im Grundwasserleiter bereichsweise möglich ist und deshalb in der Gesamtbetrachtung berücksichtigt wurde. In Sensitivitätsuntersuchungen wurden auch Simulationen ohne Sorption von PFOA durchgeführt. Insbesondere auf die Prognose der Dauer der PFC-Belastung kann die Sorption einen deutlichen Einfluss haben.

4.2 QUOTIENTENSUMME

Im Modellsystem werden insgesamt 5 PFC-Spezies betrachtet. Für eine Beurteilung der PFC-Belastung ist eine summarische Betrachtung erforderlich. Nach dem Erlass des Umweltministeriums Baden-Württemberg „Vorläufige Geringfügigkeitsschwellenwerte PFC für das Grundwasser und Sickerwasser aus schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten“ vom 17.06.2015 ist beim Auftreten mehrerer PFC die sogenannte Quo-

tientensumme zur Bewertung heranzuziehen. Diese Quotientensumme ergibt sich aus den Quotienten der PFC-Konzentrationen der Einzelspezies c_i mit dem jeweiligen Geringfügigkeitsschwellenwert GFS_i der Einzelspezies i . Er wird damit wie folgt berechnet:

$$\sum_i \frac{c_i}{GFS_i} < 1$$

Bei einer Quotientensumme unter 1 ist davon auszugehen, dass keine nachteilige Veränderung der Wasserbeschaffenheit (Grundwasserverunreinigung) vorliegt.

4.3 ACKERFLÄCHEN MIT PFC-BELASTUNG

Bis zum 29.06.2017 lagen Ergebnisse zu insgesamt 858 Ackerschlägen mit einer Fläche von 877 ha vor. Dabei konnten auf 466 Flächen (482 ha) PFC festgestellt werden. In Abbildung 4.1 ist die Verteilung der untersuchten Ackerflächen dargestellt, wobei unterschieden wird in Flächen deren Quotientensumme im Eluat 1 oder kleiner ist und Flächen deren Quotientensumme im Eluat größer 1 ist. Im Grundwassermodell sind sämtliche Flächen als PFC-Eintragsquelle berücksichtigt, die eine nachweisbare PFC-Konzentration im Eluat aufweisen.

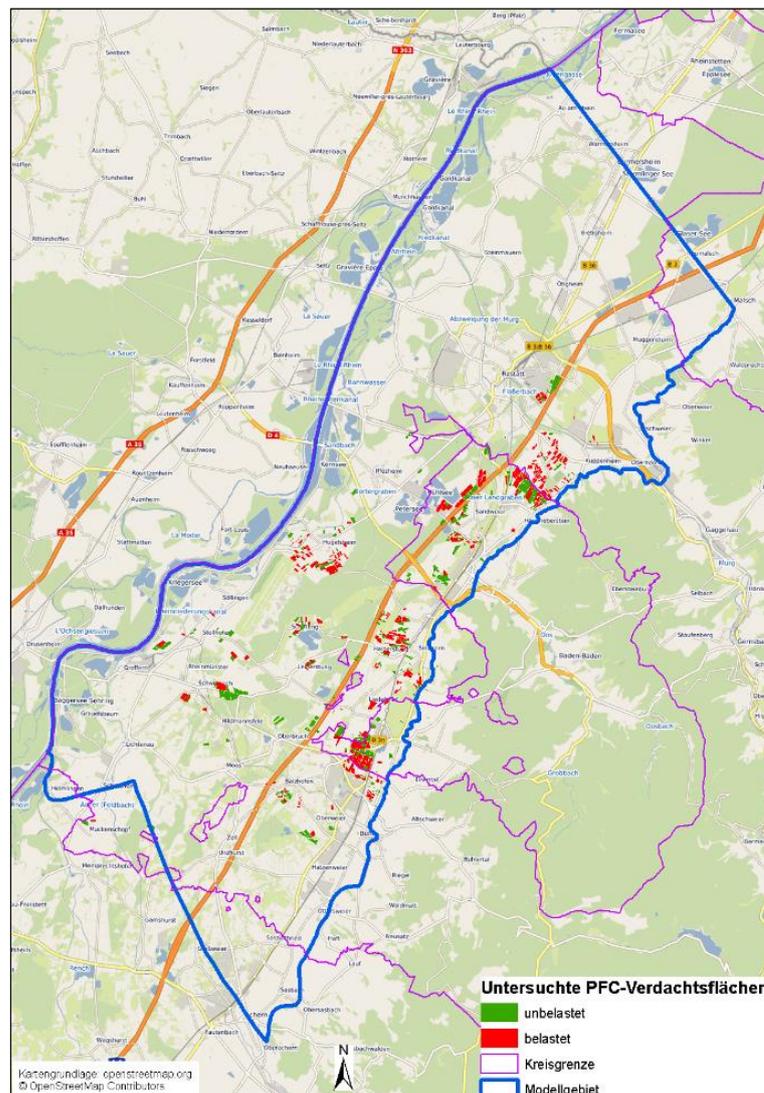


Abbildung 4.1: Übersicht über die untersuchten Ackerflächen

5 Modellkalibrierung und Überprüfung

5.1 GRUNDWASSERSTRÖMUNG

Das dreidimensionale Grundwasserströmungsmodell wurde anhand aller verfügbaren Daten entsprechend dem hydrogeologischen Modell aufgebaut. Zunächst erfolgte eine zeitlich konstante (stationäre) Betrachtung für mittlere GW-Verhältnisse. Im Rahmen einer Modellkalibrierung wurden die Durchlässigkeitsverhältnisse und die Austauschkoefizienten mit den Gewässern im Untersuchungsraum so lange variiert, bis eine bestmögliche Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Grundwasserständen vorhanden war. Dabei wurde auf die Plausibilität der kalibrierten Parameter gemäß dem hydrogeologischen Modell (vgl. Kap. 2) geachtet. Um die Modellanpassung zu überprüfen wurde neben statistischen Parametern auch ein Streudiagramm entsprechend Abbildung 5.1 erstellt.

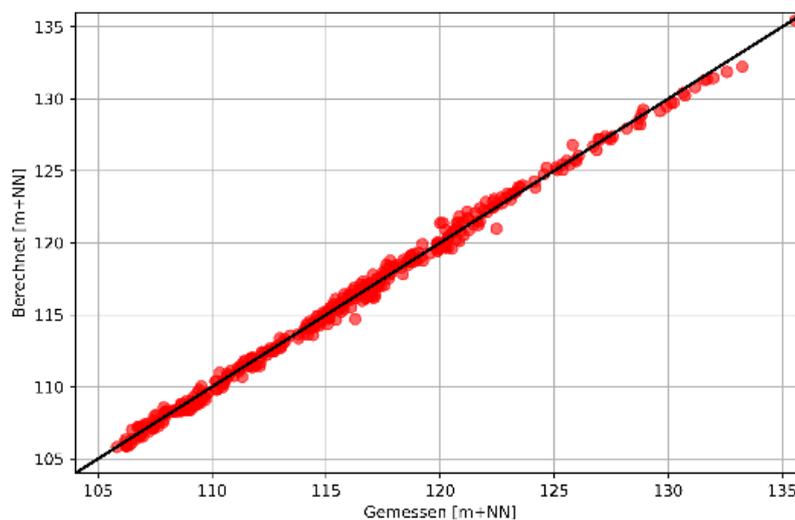


Abbildung 5.1: Scatterdiagramm mit gemessenen und berechneten Grundwasserständen

Im hypothetischen Fall einer exakten Abbildung der gemessenen Werte würden die dargestellten Wertepaare auf der Winkelhalbierenden liegen. Tatsächlich streuen diese um die Winkelhalbierende gleichmäßig. Es sind keine Trends zu zu hohen oder zu niedrigen berechneten Grundwasserständen zu verzeichnen. Auch die Streubreite ist vergleichsweise gering und es wird eine mittlere Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten von unter 30 cm erreicht. Nach dem DVGW Arbeitsblatt W107 ist damit eine sehr gute Modellanpassung erzielt. Da vertikal keine signifikanten Unterschiede in den Grundwasserständen vorliegen gilt diese Anpassungsgüte für den gesamten Modellraum.

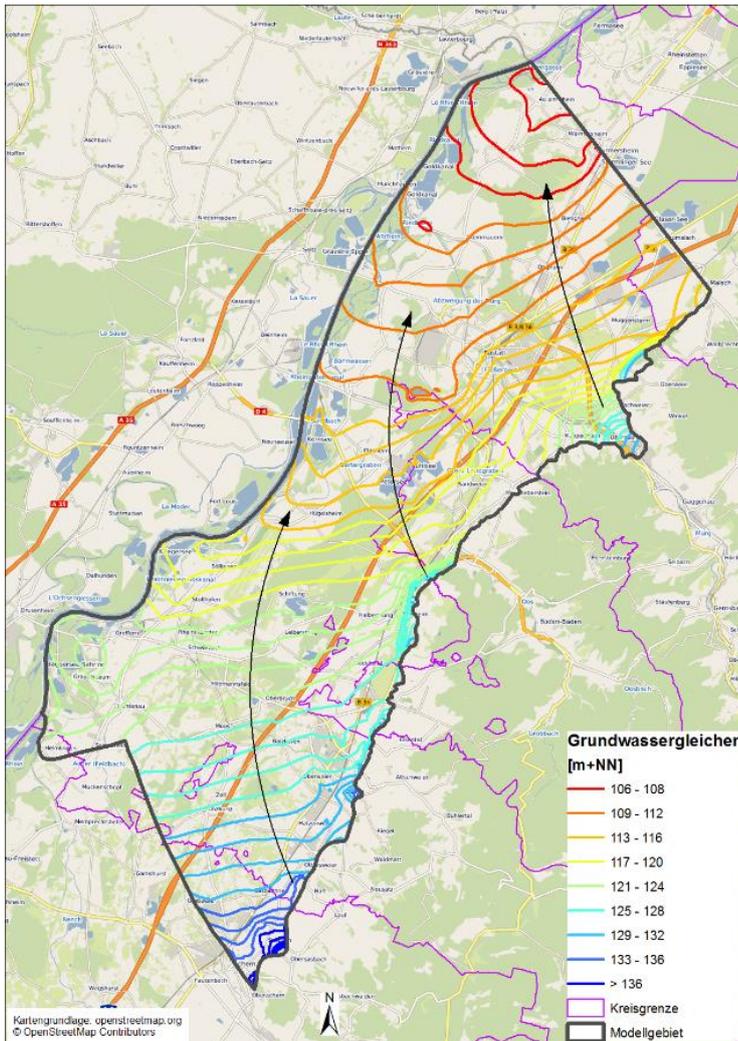


Abbildung 5.2: Berechnete Linien gleicher Grundwasserstände bei Mittelwasserverhältnissen

Eine alleinige stationäre Strömungsbetrachtung ist für die anstehenden Fragestellungen nicht ausreichend. Einerseits lässt sich ein Modell mit Hilfe von schwankenden Grundwasserständen besser kalibrieren und dessen Anpassung an die tatsächlichen Verhältnisse besser beurteilen und andererseits ist es hinsichtlich des Transports der PFC wichtig, die Strömungsverhältnisse und damit die Strömungsrichtungen in der notwendigen zeitlichen Variabilität abbilden zu können. Hinzu kommt, dass mit einem stationären Modell unterschiedliche Entnahmeverhältnisse nur in einzelnen singulären Modellbetrachtungen abbildbar sind und die zeitliche Entwicklung auf den PFC-Transport damit nicht berücksichtigt werden kann. Ein stationäres Strömungsmodell ist somit für die anstehenden Fragestellungen nicht ausreichend.

Die berechneten Grundwasserströmungsverhältnisse bei Mittelwasserverhältnissen sind in Abbildung 5.2 als Linien gleicher Grundwasserstände dargestellt. Die Strömungsrichtung verläuft senkrecht zu diesen Linien, diese ist exemplarisch mit Pfeilen in Abbildung 5.2 visualisiert.

Das Grundwasser fließt im großräumigen Maßstab vom Grabenrand nach Norden in Richtung Rhein bzw. Rheinniederung. Die Strömungsgeschwindigkeiten sind abhängig vom Gefälle der Grundwasseroberfläche und von den Durchlässigkeitsverhältnissen, die im Rahmen der Modellkalibrierung bestimmt wurden. Sie liegen bei 1 bis 3 m/d.

Die Strömungsrichtungen im unteren Teil des Grundwasserleiters unterscheiden sich nicht wesentlich von jenen im oberen Teil. Aufgrund der geringeren Durchlässigkeiten sind aber die Transportgeschwindigkeiten im unteren Teil des Grundwasserleiters geringer als im oberen Teil.

Aus Abbildung 5.3 geht exemplarisch an einer Grundwassermessstelle hervor, wie die Grundwasserstände zeitlich variieren. Die Grundwasserstände zeigen ein deutliches saisonales Verhalten mit Grundwasserhochständen im Frühjahr und Grundwassertiefständen im Herbst. Die Grundwasserstände der ausgewählten Grundwassermessstelle sind nicht vom Rhein oder einem anderen Oberflächengewässer beeinflusst. Die maximale Schwankungsamplitude liegt bei 1 bis 1,5 m. Insbesondere in Rheinnähe kann diese bis zu 4 m betragen. Neben den saisonalen Schwankungen zeigt der Grundwasserstand einen mehrjährigen Gang mit vergleichsweise tiefen Grundwasserständen Anfang der 1990er-Jahren und nach dem Jahr 2003. Die mit dem

Grundwassermodell berechneten Grundwasserstände weisen ebenfalls sowohl saisonale als auch mehrjährige Schwankungen auf. Der berechnete Verlauf des Grundwasserstands folgt dem gemessenen und zeigt eine gute Übereinstimmung.

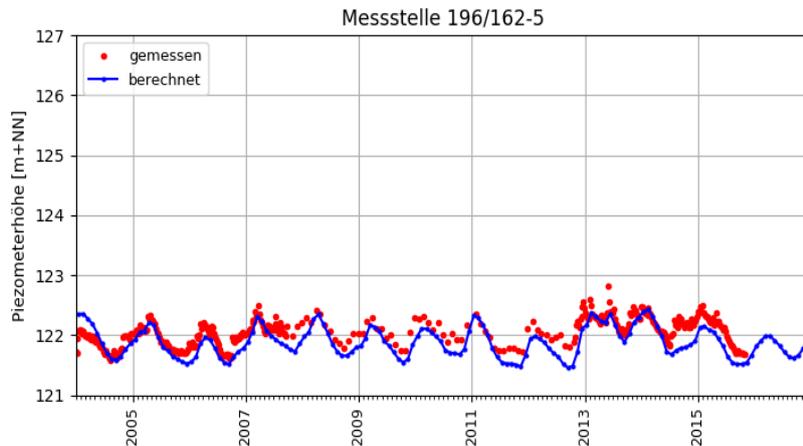


Abbildung 5.3: Berechnete und gemessene Grundwasserstände an einer Grundwassermessstelle

Mit Hilfe des Modells lässt sich auch eine Gesamtbilanz der Zu- und Abflüsse im Modellgebiet erstellen. Diese Gesamtbilanz ist in Tabelle 5.1 zusammengestellt. Die Summe der Zu- bzw. Abflüsse beträgt etwa 16 m³/s. Der hauptsächliche Zufluss erfolgt über die Grundwasserneubildung aus Niederschlag, aus dem Gewässernetz und dem Rhein. Der hohe Anteil an Rheinuferfiltrat deutet darauf hin, dass ein rheinbegleitender Grundwasserstrom zwischen dem Rhein und den Rheinseitengewässern vorliegt. Auf der Abstromseite dominiert der Abfluss in das Gewässernetz. Die Entnahmen im Untersuchungsraum liegen bei 0,8 m³/s und betragen lediglich 5 % des gesamten Grundwasserumsatzes. Auch die randlichen Zuströme sind deutlich geringer als die übrigen Bilanzkomponenten.

Tabelle 5.1: Gesamtbilanz der Zu- und Abflüsse im Modellgebiet bei mittleren Verhältnissen in m³/s

| m ³ /s | Zuflüsse | Abflüsse |
|--|--------------|--------------|
| Grundwasserneubildung | 3,60 | 0 |
| Austausch mit dem Rhein | 7,37 | 0,98 |
| Austausch mit den übrigen Gewässern | 2,66 | 13,88 |
| Entnahmen | 0 | 0,80 |
| Randzufluss Schwarzwald | 0,58 | 0 |
| Zu- und Abstrom im Süden und Norden | 1,81 | 0,36 |
| Gesamt | 16,02 | 16,02 |

Um die Ergebnisse des Grundwasserströmungsmodells abzusichern, ist es notwendig, weitere Informationen in die Betrachtung mit einzubeziehen. Mit der instationären Betrachtung über einen vergleichsweise langen Zeitraum ist nach dem DVGW Arbeitsblatt W107 bereits eine ausreichende Modellüberprüfung vorhanden. Hinsichtlich des Transports von Wasserinhaltsstoffen wurde das Modell noch anhand von Verweilzeiten überprüft. Dazu wurden die Verweilzeitinterpretationen aus Tritiummessungen in den 1990er-Jahren verwendet. Mit den oberirdischen Atomwaffentests in den 1960er-Jahren hat sich die Tritiumkonzentration in der Atmosphäre um ein Vielfaches erhöht. Dieses Signal ist auch noch nach Jahrzehnten im Grundwasser zu

beobachtet worden und wurde mit den Tritiumwerten aus den 1990er-Jahren dazu verwendet, das mittlere Grundwasseralter an ausgewählten Messstellen zu bestimmen. Die mittlere Verweilzeit liegt bei Grundwassermessstellen mit hohem Uferfiltratanteil bei ein bis drei Jahren und kann in Bereichen ohne Gewässereinfluss über zehn Jahre betragen.

Abbildung 5.4 zeigt die Verteilung der berechneten mittleren Verweilzeit im obersten Bereich des Grundwasserleiters. Die geringsten Verweilzeiten finden sich am Grabenrand und im Einflussbereich der Gewässer. Zum Rhein hin steigt vergleichsweise altes Grundwasser auf. Innerhalb der Rheinniederung findet sich Rheinuferfiltrat mit überwiegend jungem Wasser.

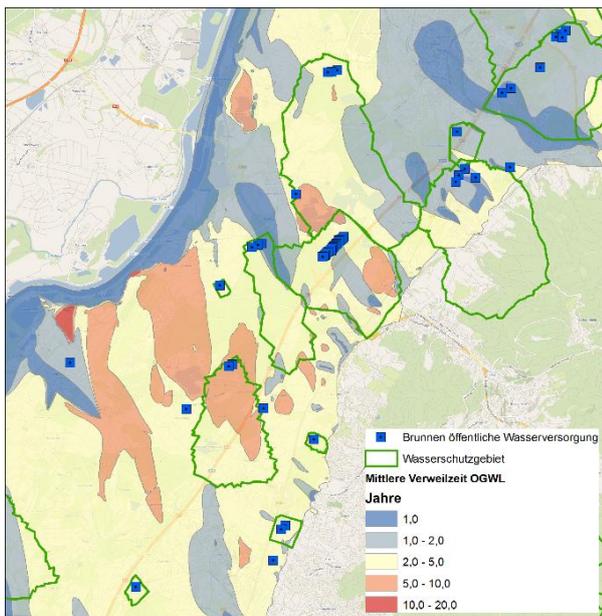


Abbildung 5.4: Berechnete mittlere Verweilzeit im oberen Grundwasserleiter

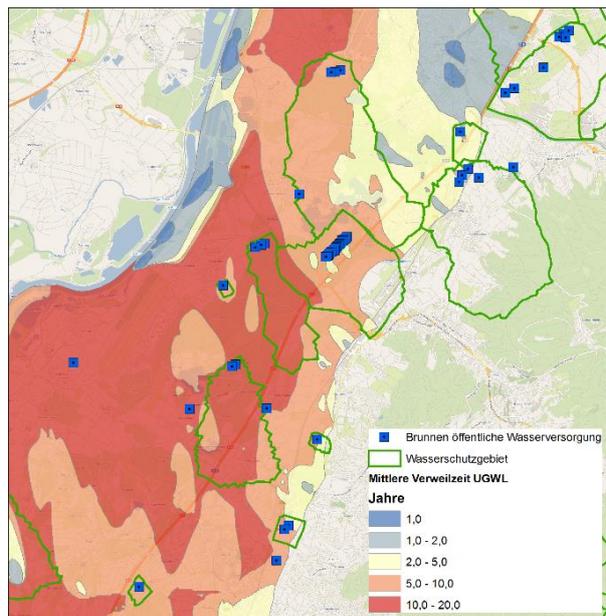


Abbildung 5.5: Berechnete mittlere Verweilzeit im unteren Grundwasserleiter

In Abbildung 5.5 ist die Verteilung der berechneten mittleren Verweilzeit im unteren Aquiferbereich dargestellt. Im Gegensatz zum obersten Bereich des Grundwasserleiters sind die mittleren Verweilzeiten hier deutlich größer und liegen größtenteils zwischen zehn und 20 Jahren. Generell nehmen die mittleren Verweilzeiten zur Rheinniederung hinzu. Anhand der Verweilzeitsimulationen wurde die durchflusswirksame Porosität abgeschätzt. Es hat sich gezeigt, dass diese zwischen 15 und 25 % liegt. Auf Basis der Messwerte zum Tritium wurde eine Verteilung der Porosität mit zum Rhein abnehmenden Werten ermittelt.

5.2 ANALYSE DER AUSBREITUNG VON NEUBILDUNGSWASSER AUS PFC-VERUNREINIGTEN FLÄCHEN

Bevor die Nachbildung der aktuellen PFC-Verhältnisse mit Hilfe des Grundwassermodells erfolgte, wurde über eine Transportbetrachtung analysiert, wohin das Neubildungswasser aus PFC verunreinigten Flächen strömt. Dazu wurde die Grundwasserneubildung auf diesen Flächen mit einer Konzentration von 100 % belegt und die Konzentrationsverteilung im Grundwasserleiter nach zehn Jahren Eintrag ausgewertet. Die sich daraus ergebende Konzentrationsverteilung entspricht dem prozentualen Anteil an Grundwasserneubildung aus verunreinigten PFC-Flächen. Es spiegelt nicht die tatsächlichen PFC-Konzentrationen wider, sondern gibt lediglich an, wohin potenziell mit PFC verunreinigtes Wasser strömt, bzw. welche Bereiche mit vergleichsweise hoher Wahrscheinlichkeit keine PFC-Belastung aufweisen.

Die Verhältnisse im oberen Grundwasserleiter sind in Abbildung 5.6, im mittleren Grundwasserleiter in Abbildung 5.7 und im unteren Grundwasserleiter in Abbildung 5.8 dargestellt. Generell und erwartungsgemäß sind die Flächen und Neubildungsanteile im oberen Grundwasserleiter am größten und nehmen nach unten deutlich ab.

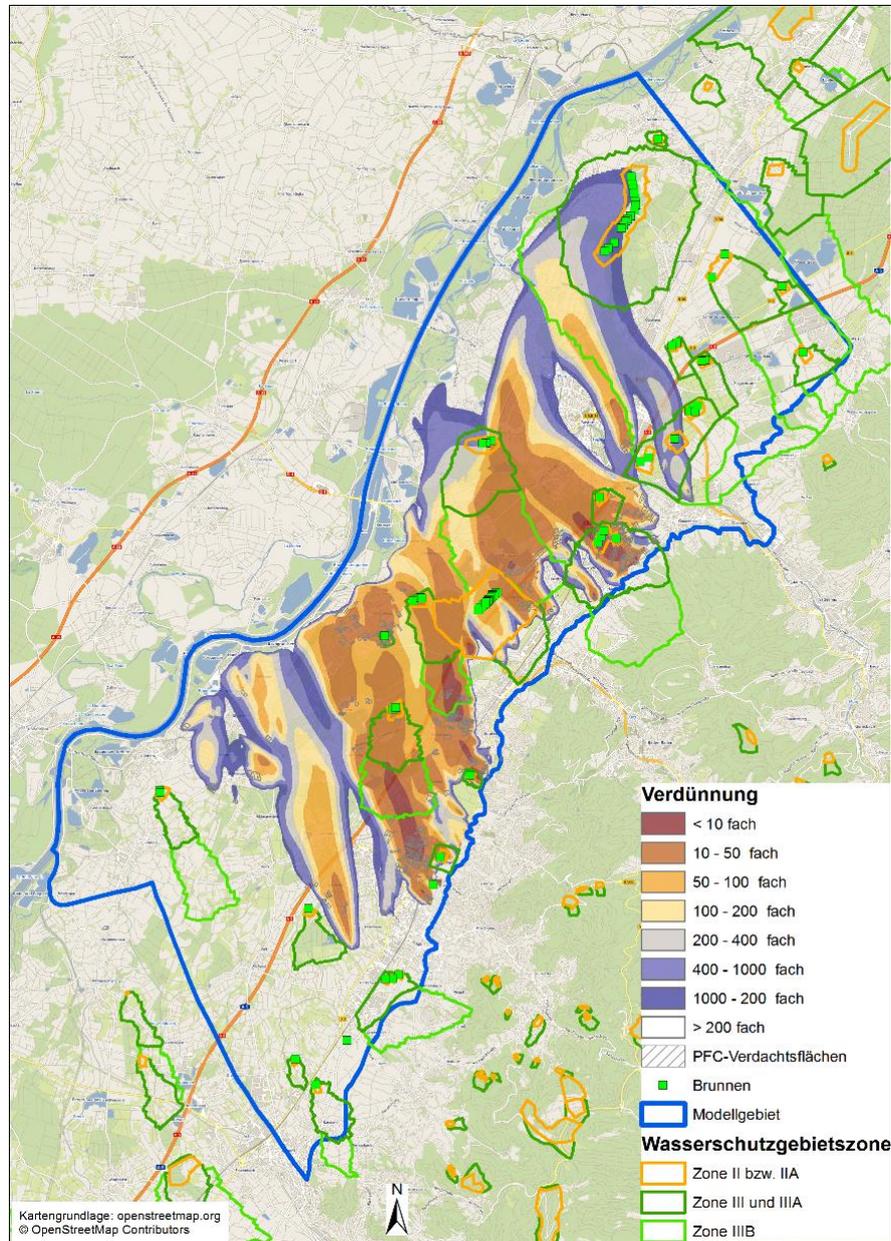


Abbildung 5.6: Berechnete Verteilung des Anteils an Grundwasserneubildung aus PFC verunreinigten Flächen im oberen Grundwasserleiter nach zehn Jahren

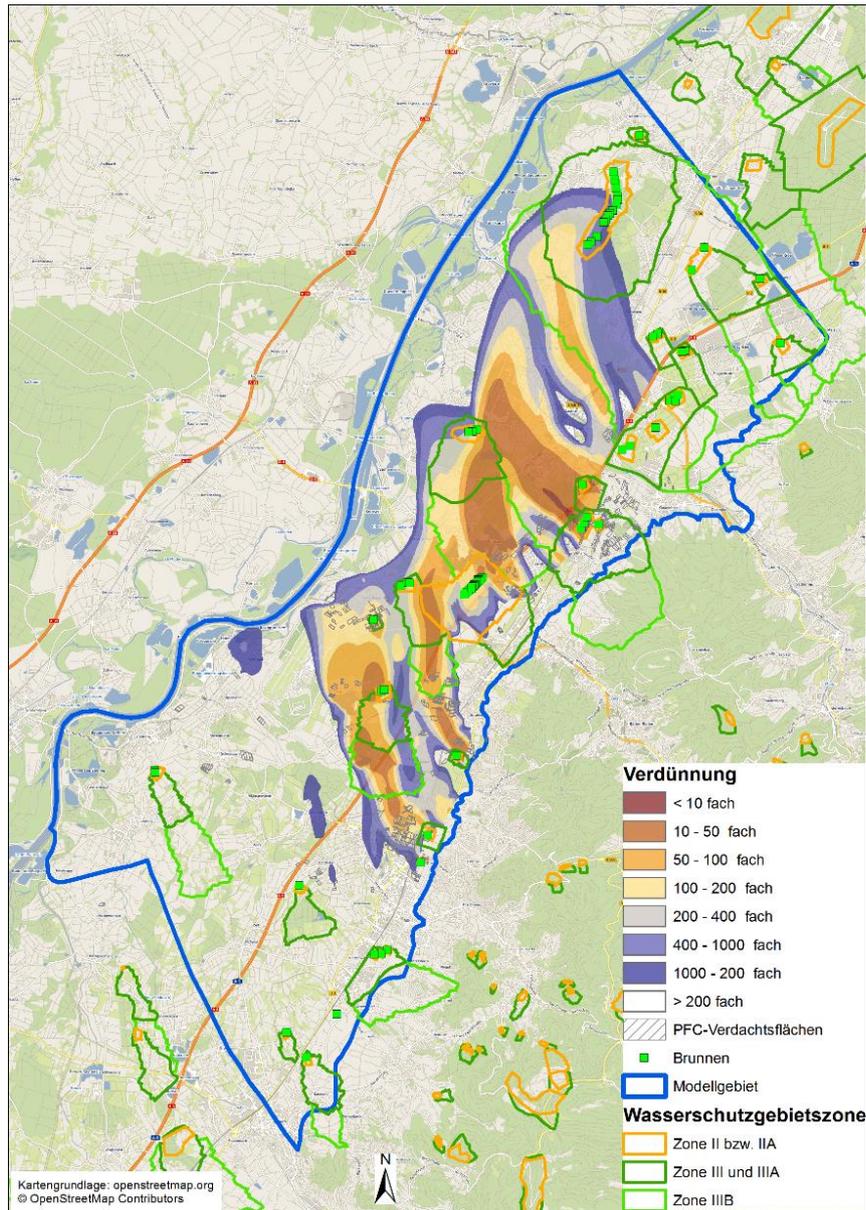


Abbildung 5.7: Berechnete Verteilung des Anteils an Grundwasserneubildung aus PFC verunreinigten Flächen im mittleren Grundwasserleiter nach zehn Jahren

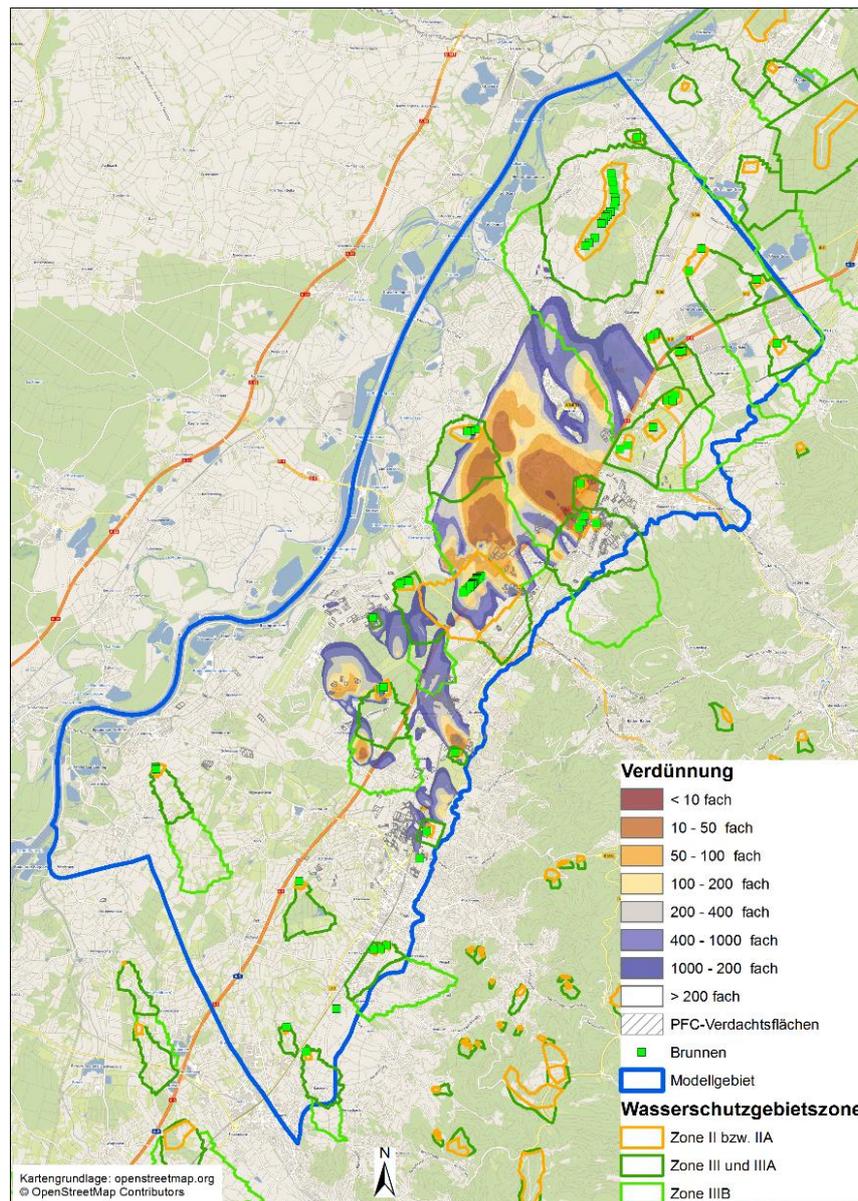


Abbildung 5.8: Berechnete Verteilung des Anteils an Grundwasserneubildung aus PFC verunreinigten Flächen im unteren Grundwasserleiter nach zehn Jahren

Im oberen Grundwasserleiter reichen die Neubildungsanteile von den verunreinigten Flächen bis zum Rhein bzw. den Rheinseitengewässern. Im unteren Grundwasserleiter haben die berechneten Neubildungsfahnen die Rheinniederung nach zehn Jahren aufgrund der geringeren Strömungsgeschwindigkeiten noch nicht erreicht.

5.3 PFC-TRANSPORT

Für den PFC-Transport wird die in Kapitel 3 beschriebene Modellkette durchlaufen. Zunächst wird der Eintrag an der Grundwasseroberfläche mit Hilfe des Austragsmodells für den Pflughorizont und dem eindimensionalen Modell für die ungesättigte Zone für alle in Abbildung 4.1 dargestellten Ackerflächen bestimmt.

In einem Kalibrierprozess wird der PFC-Austrag aus dem Pflughorizont ermittelt. Dabei wird durch Variation der Austragsraten der zeitliche Verlauf des Austrags aus jeder Einzelfläche so bestimmt, dass die gemessenen PFC-Konzentrationen im Grundwasserleiter mit dem gesamten Modellsystem abgebildet werden. Fol-

gende Randbedingungen zum PFC-Austrag aus den belasteten Flächen werden in der Kalibrierung je PFC-Komponente ermittelt:

- Beginn des Eintrags: An einigen Messstellen liegen längere Zeitreihen vor, die seit Messbeginn das Eintreffen der PFC dokumentieren. Zusätzlich geben Messinformationen zur aktuellen Lage der PFC-Front Hinweise, wann der Austrag von PFC aus dem Pflughorizont begonnen hat. Danach liegt der Beginn des PFC-Austrags je nach landwirtschaftlicher Fläche zwischen 2004 und 2008.
- Maximale Austragskonzentration: Insbesondere die gemessenen PFC-Konzentrationen in Grundwassermessstellen im Nahbereich der verunreinigten landwirtschaftlichen Flächen geben Hinweise zur flächenspezifischen maximalen Austragskonzentration.
- Ende der maximalen Austragskonzentration: Bei PFOA wird davon ausgegangen, dass die maximale Austragskonzentration über einen längeren Zeitraum anhält, da der Austrag von sorptiven Prozessen im Pflughorizont abhängt. An einigen Grundwassermessstellen lässt sich ein Rückgang der PFC-Konzentration beobachten und so der Zeitpunkt mit dem Ende der maximalen Austragskonzentration bestimmen. Die weitere Abnahme der Austragskonzentration erfolgt unter der Annahme eines Abklingverhaltens entsprechend der Errorfunktion, mit der sich dispersive Prozesse im Grundwasserleiter beschreiben lassen.
- Maximale aktuelle PFC-Konzentration: Die gemessenen Eluatkonzentrationen geben einen Hinweis über die aktuelle Belastung. Allerdings ist aufgrund des DIN-Verfahrens davon auszugehen, dass die reale Sickerwasserkonzentration unterschätzt wird. Der Eluatherstellung liegt ein Wasser/Feststoffverhältnis von 2:1 zu Grunde, was etwa 10 Mal größer ist als das Verhältnis von jährlicher Grundwasserneubildungsmenge zur Masse Oberboden. Unter der Annahme eines abnehmenden Verhaltens und des Vergleichs mit aktuellen PFC-Konzentrationen im Grundwasser lässt sich diese maximale aktuelle PFC-Konzentration bestimmen.

Aus dem Kalibrierprozess resultiert der in Abbildung 5.9 dargestellte Eintrag für PFOA, PFHxA und PFPeA in das Grundwasser. Für die beiden übrigen Spezies PFBA und PFHpA sehen die Eintragsfunktionen ähnlich aus. Allerdings sind die Massen aufgrund der geringeren Anteile um ca. 1/3 kleiner als die der dargestellten drei Spezies.

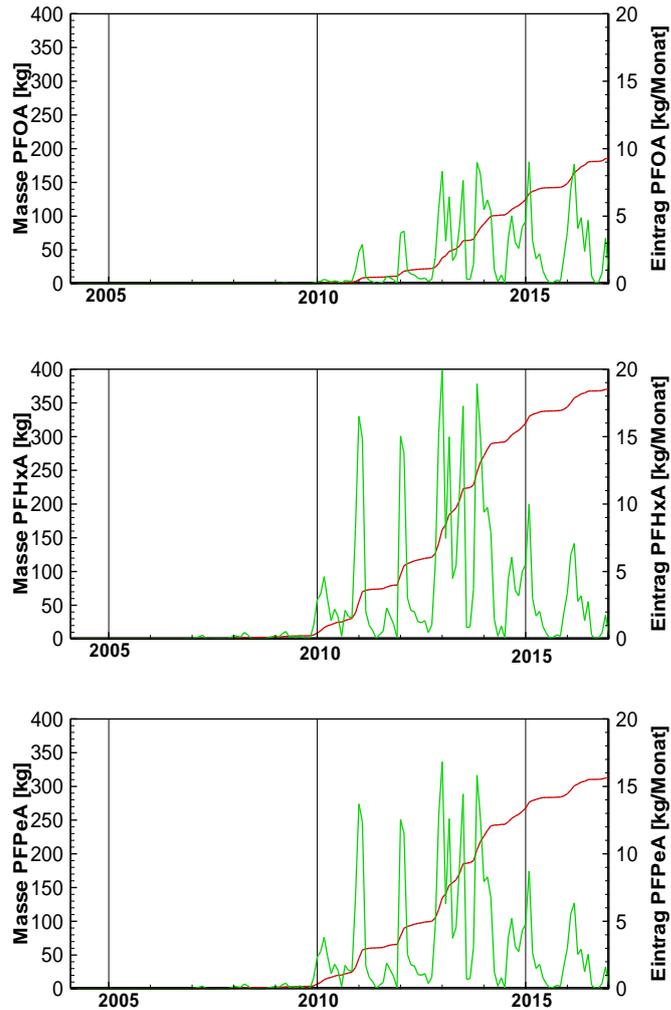


Abbildung 5.9: Eintrag von PFOA, PFHxA und PFPeA aller Belastungsflächen im Untersuchungsraum als Ganglinie und Summenkurve

Die Eintragsfunktion an der Grundwasseroberfläche gemäß Abbildung 5.9 weist einen deutlichen saisonalen Gang auf. Dies liegt an der lokalen Grundwasserneubildung aus dem Niederschlag, da mit dieser die PFC in den Grundwasserleiter eingetragen werden. So findet ein Masseneintrag von PFC auch nur während der Zeiträume mit Grundwasserneubildung, also überwiegend im hydrologischen Winterhalbjahr (01.11. bis 30.04.), statt. Der Eintrag der kurzkettingen Spezies PFHxA und PFPeA beginnt früher als der von PFOA, da letzteres länger in der Bodenzone durch Sorption zurückgehalten wird. Nach den im Modell bestimmten Austragsfunktionen für die landwirtschaftlichen Flächen ergeben sich bis Ende 2016 folgende PFC-Eintragsmengen in den gesättigten Grundwasserleiter:

- 188 kg PFOA
- 67 kg PFHpA
- 375 kg PFHxA
- 317 kg PFPeA
- 57 kg PFBA

Diese Eintragsmengen wurden durch Kalibration ermittelt und weisen eine Unschärfe von ca. $\pm 30\%$ auf. In der Kalibration wurde für jede Einzelfläche ein Startzeitpunkt des Massenaustrags aus dem Pflughorizont ermittelt und die in der Vergangenheit eingetragene Masse abgeschätzt. Als Vergleichsgrößen wurden die seit 2013 beobachteten PFC-Konzentrationen im Grundwasser an 660 Messstellen verwendet und so versucht, den Eintragszeitpunkt und die bisherige Masse flächendifferenziert abzuschätzen.

Da die Verfilterung und damit der Anschluss der Grundwassermessstellen meist über mehrere Modellschichten besteht und die Zustromanteile aus den unterschiedlichen Horizonten in den Grundwassermessstellen nicht bekannt sind, wurden entsprechend im direkten Vergleich zwischen Messung und Rechnung alle Modellschichten ausgewertet, in denen die Grundwassermessstellen jeweils verfiltert sind. Hieraus ergibt sich für die Modellergebnisse der in der Gangliniendarstellung von Abbildung 5.11 und Abbildung 5.10 grau hinterlegte Bereich von minimalen und maximalen PFC-Konzentrationen in einer Grundwassermessstelle. Dies zeigt, dass auch Unschärfen aufgrund der Filterstrecken bei der Nachbildung der PFC-Verhältnisse entstehen, die bei der Bewertung der Modellergebnisse mitberücksichtigt werden müssen.

In Abbildung 5.11 bis Abbildung 5.13 sind beispielhaft gemessene und berechnete PFOA-Konzentrationen an ausgewählten Messstellen dargestellt. Während die Konzentrationen an den beiden Grundwassermessstellen A und B bis 2016 noch ansteigen, hat die PFC-Konzentration der Grundwassermessstelle C ihr Maximum voraussichtlich im Jahr 2016 erreicht. An der Messstelle D ist sowohl in der Rechnung als auch in der Messung eine ausgeprägte saisonale Schwankung erkennbar und das Konzentrationsniveau von 1 bis 3 $\mu\text{g/l}$ ist deutlich höher als an den übrigen Grundwassermessstellen.

Die Grundwassermessstelle A ist oberflächennah verfiltert. Sie befindet sich im weiteren Abstrom von belasteten PFC-Flächen. Hier werden aufgrund der Verdünnung mit lokaler Grundwasserneubildung mit 0,2 $\mu\text{g/l}$ deutlich geringere PFOA-Konzentrationen beobachtet und simuliert, als an der oberstromigen Messstelle D. Die Messstelle B ist im mittleren bis unteren Grundwasserleiter verfiltert. Hier sind mit 0,02 $\mu\text{g/l}$ deutlich geringere PFOA-Konzentrationen vorhanden, als im oberflächennahen Grundwasserleiter. Auch dies wird vom Modell sehr gut erfasst und die zeitliche Entwicklung entspricht der Messung. An der ebenfalls oberflächennah verfilterten Messstelle C liegen die maximalen PFOA-Konzentrationen bei 0,2 $\mu\text{g/l}$ und bestätigen den generellen Unterschied der PFC-Konzentrationen in vertikaler Richtung. Mit dem Grundwassermodell werden in allen Fällen die generellen Tendenzen abgebildet. Auch liegen die berechneten Konzentrationen auf dem gleichen Niveau wie die Messung.

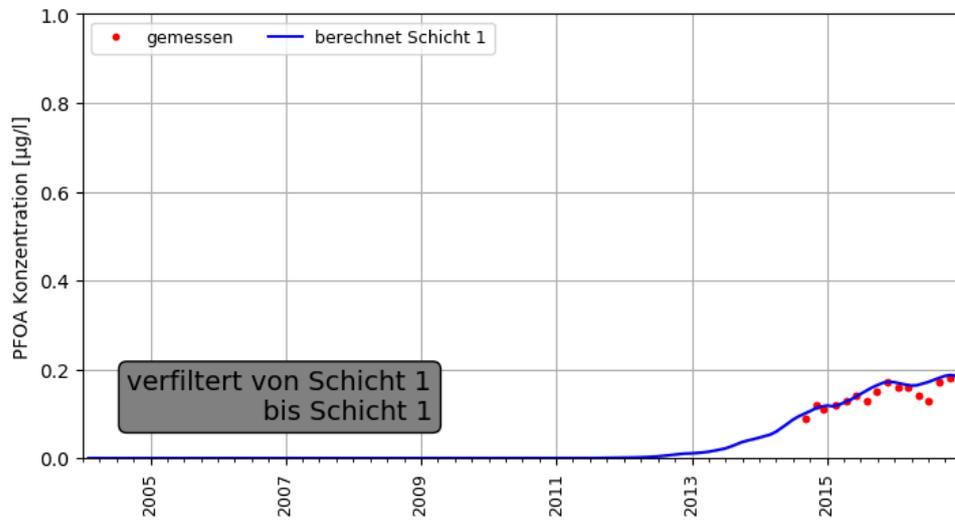


Abbildung 5.10: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Messstelle A im oberen Grundwasserleiter im weiteren Abstrom PFC belasteter Flächen

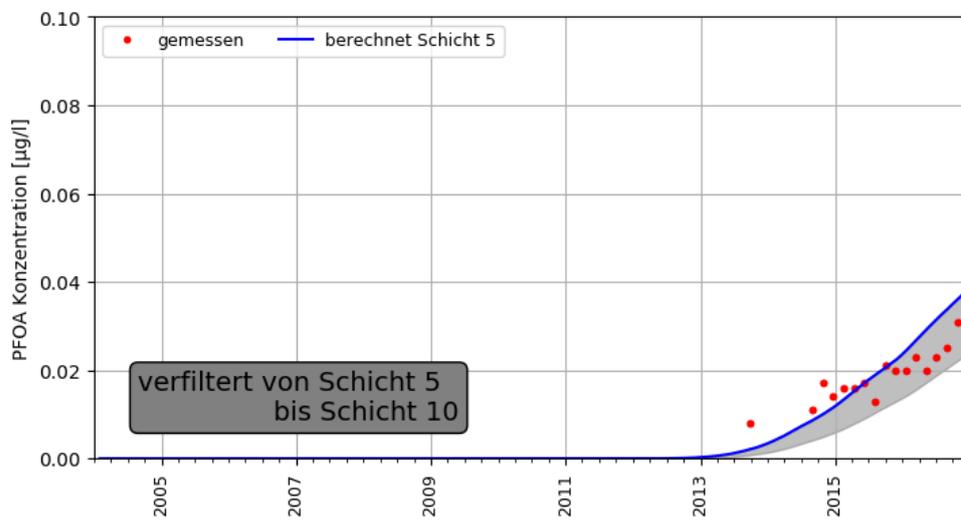


Abbildung 5.11: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Grundwassermessstelle B im mittleren bis unteren Grundwasserleiter

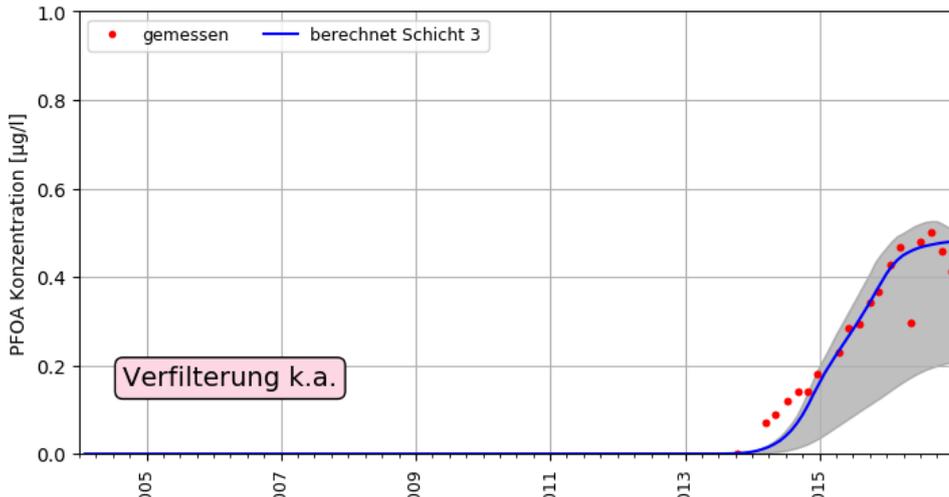


Abbildung 5.12: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Grundwassermessstelle C im weiteren Abstrom von PFC belasteten Flächen

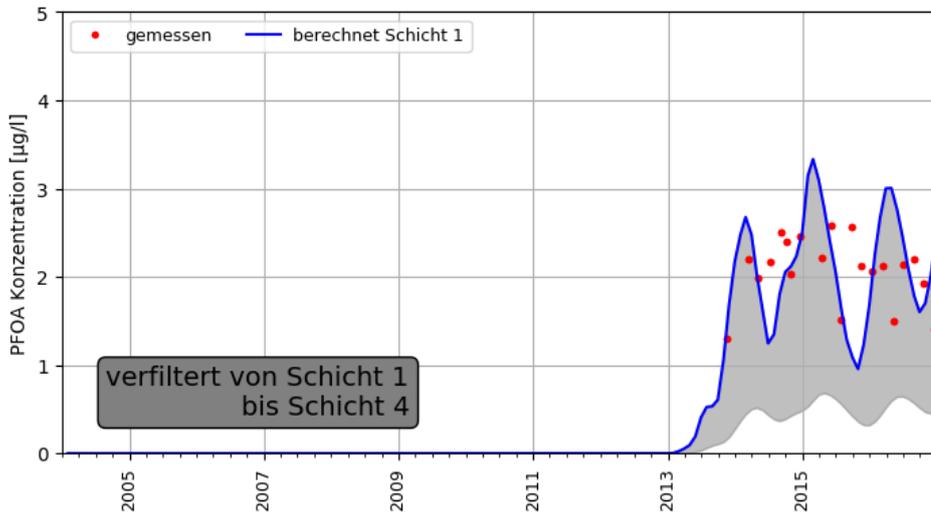


Abbildung 5.13: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Grundwassermessstelle D im direkten Abstrom von PFC belasteten Flächen

Die berechneten und gemessenen Konzentrationsverläufe verdeutlichen die Möglichkeiten aber auch die Grenzen der Modellierung. Mit Hilfe des Modells werden die gemessenen Konzentrationen nicht exakt, sondern in der zu erwartenden Größenordnung abgebildet. Das Modell bietet eine plausible und zur Grundwasserströmung passende Interpretation des PFC-Transports. Das Modell liefert außerdem eine Schätzung im Untergrund vorhandener PFC-Massen. Es ergibt sich ein dreidimensionales Bild der aktuellen Belastungssituation.

6 Aktuelle PFC-Verhältnisse

6.1 PFC-VERTEILUNGEN

Mit Hilfe des Modells wurden die aktuellen PFC-Verteilungen im oberen, mittleren und unteren Grundwasserleiter berechnet. Diese sind in Abbildung 6.1 bis Abbildung 6.3 als Quotientensumme dargestellt. Die Fahnenausbreitung ist im oberen Grundwasserleiter am größten. Dies liegt einerseits am oberflächennahen Eintrag der PFC und andererseits an den höheren Strömungsgeschwindigkeiten im oberen Teil des Grundwasserleiters.

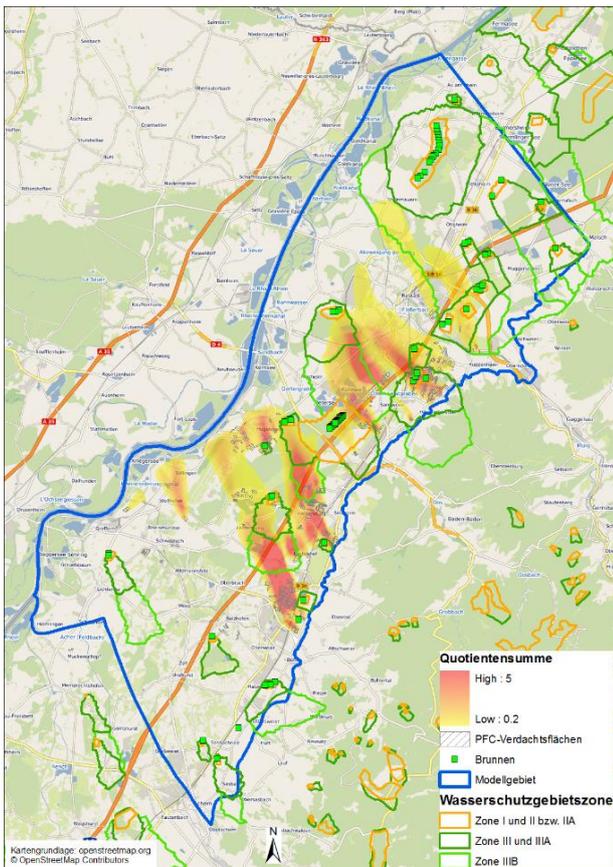


Abbildung 6.1: Berechnete PFC-Belastung im oberen Grundwasserleiter Ende 2016. Dargestellt ist die Quotientensumme aus den Konzentrationsverteilungen der Einzelspezies

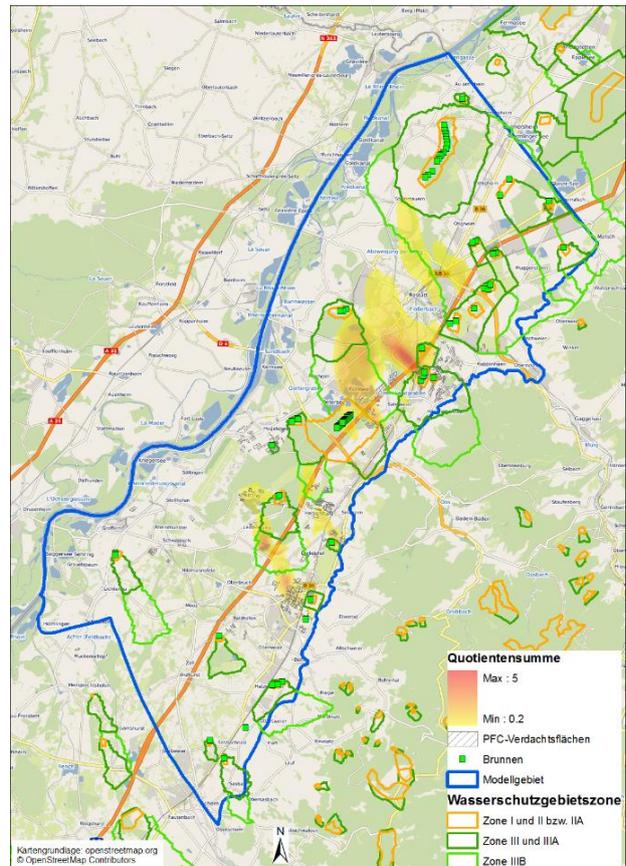


Abbildung 6.2: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im mittleren Grundwasserleiter für Ende 2016

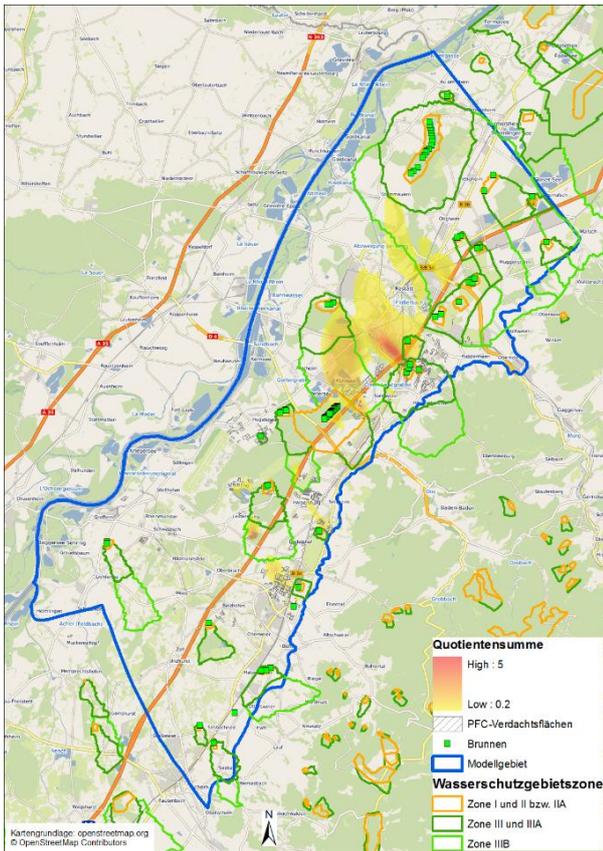


Abbildung 6.3: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im unteren Grundwasserleiter für Ende 2016

Die PFC-Fahnen bewegen sich in allen Tiefen entsprechend der natürlichen Grundströmung von Südost nach Nordwest. Es wird deutlich, dass die Quotientensumme auch in den Wasserschutzgebieten teilweise über 1 liegt. Dabei ist aber zu beachten, dass die meisten Trinkwasserbrunnen das Grundwasser aus den tieferen Grundwasserhorizonten entnehmen. Generell haben die Fahnen im unteren Grundwasserleiter die geringste Ausdehnung und befinden sich noch hauptsächlich im östlichen und mittleren Teil des Modellgebiets.

6.2 PFC-BILANZEN

Mit Hilfe des Modells lässt sich auch ermitteln, welche PFC-Massen sich im gesättigten Grundwasserleiter befinden. Nach dem derzeitigen Stand der Modellierung ergeben sich die in Abbildung 6.4 zusammengestellten PFC-Massen im Untergrund. Danach sind bei den kurzkettingen PFC-Spezies die maximal im Grundwasserleiter vorhandenen Massen gerade erreicht und mit abnehmendem Austrag aus dem Boden ist auch mit einer Abnahme der im Aquifer vorhandenen PFC-Masse im betrachteten Modellraum zu rechnen. Bei PFOA ist die maximale Masse möglicherweise noch nicht erreicht, da der Eintrag in das Grundwasser erst später stattgefunden hat. Ein weiteres Ansteigen der PFOA-Masse im Grundwasser ist in den nächsten Jahren noch möglich.

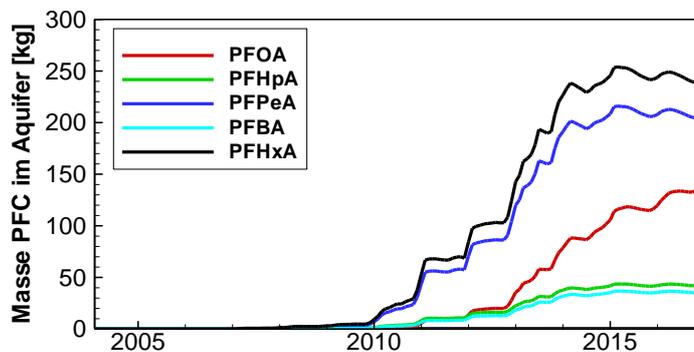


Abbildung 6.4: Berechnete Entwicklung der im gesamten Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen

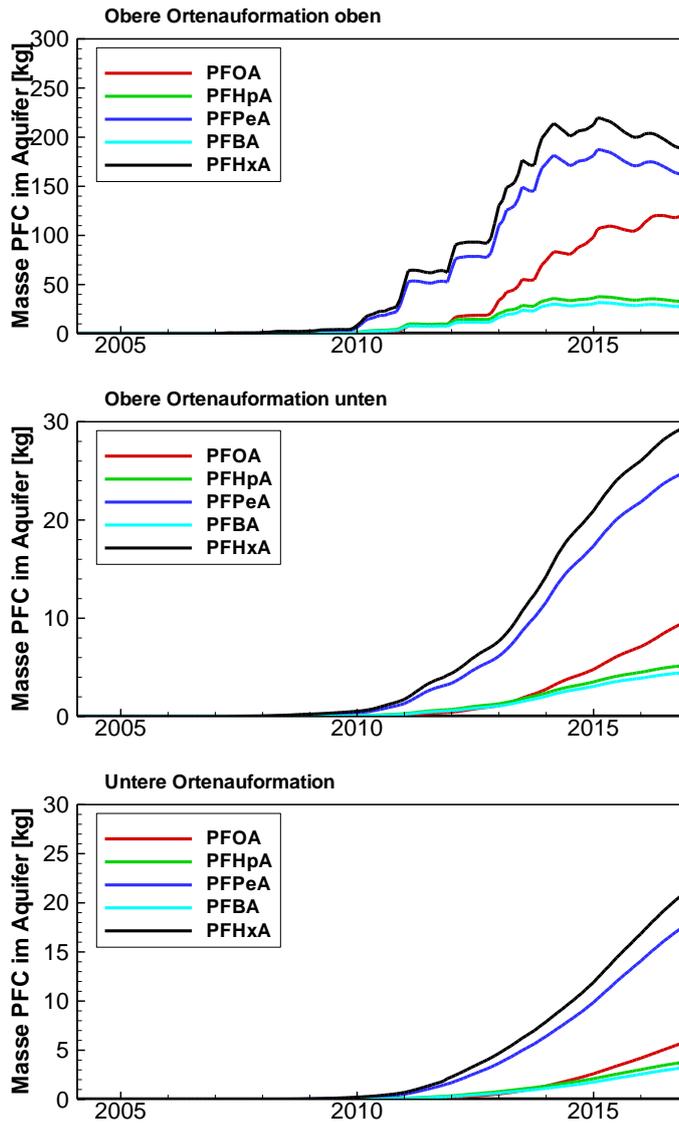


Abbildung 6.5: Berechnete Entwicklung der im Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen differenziert nach hydrogeologischer Einheit

In Abbildung 6.5 ist die Massenentwicklung differenziert nach der hydrogeologischen Einheit dargestellt. Hieraus ist ersichtlich, dass im oberen Teil der Oberen Ortenuaformation die Gesamtmasse bei den kurzket-tigen PFC nach 2015 bereits wieder abnimmt. Die Gesamtmasse von PFOA wird dagegen eher noch in den nächsten Jahren etwas zunehmen. In den darunterliegenden hydrogeologischen Einheiten mit dem unteren Teil der Oberen Ortenuaformation und der Unteren Ortenuaformation sind die Verhältnisse deutlich anders. Hier ist bei allen Spezies mit einer Zunahme der Gesamtmasse auch in den nächsten Jahren noch zu rechnen. Aufgrund der längeren Fließzeiten nimmt die Gesamtmasse hier im Modell noch zu. Es ist zu beachten, dass diese modelltechnische Interpretation ein Ergebnis der Austragskalibrierung der PFC aus dem Pflughorizont ist und damit einer gewissen Bandbreite unterworfen ist. Zudem liegen für die tieferen Bereiche des Grundwasserleiters nur sehr wenige Messstellen vor um das Berechnungsergebnis zu überprüfen.

Mit Hilfe des Modells lässt sich eine geschlossene Massenbilanz für die PFC erstellen. In Tabelle 6.1 ist die Gesamtmasse der einzelnen PFC zusammengestellt, die bis 2016 aus dem Oberboden ausgetragen wurden, die im Jahr 2016 noch in der ungesättigten Zone enthalten sind und die über den Gesamt-betrachtungszeit-raum in den Aquifer eingetragen wurden. Die in Tabelle 6.1 zusammengestellten Massen entstammen dem Grundwassermodell und haben eine rein modelltechnische Genauigkeit.

Unter Berücksichtigung der immer wieder angesprochenen Unsicherheiten ist hier eine Toleranz von mindestens 30 % zu höheren bzw. niedrigeren Gesamtmassen anzusetzen. Dies gilt auch für alle weiteren Massenangaben. Diese Toleranz wurde im Rahmen einer Sensitivitätsstudie ermittelt, bei der das Ergebnis der Kalibrierung variiert und ermittelt wurde, wie stark der PFC-Eintrag im Modell gesteigert bzw. verringert werden kann, damit in etwa dieselbe Anpassungsgüte wie im Ergebnis der Modellkalibrierung erzielt werden kann. Außerdem liegt die analytische Messgenauigkeit der PFC in derselben Größenordnung.

Tabelle 6.1: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2016 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen wurden

| Spezies | Austrag aus Boden | Ungesättigte Zone | Eintrag in Aquifer |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| PFBA | 61 | 4 | 57 |
| PFPeA | 331 | 14 | 317 |
| PFHxA | 390 | 14 | 375 |
| PFHpA | 72 | 5 | 67 |
| PFOA | 261 | 73 | 188 |
| Σ | 1114 | 110 | 1004 |

Nach der PFC-Kalibrierung sind in der Vergangenheit ca. 1 100 kg aus dem Oberboden ausgetragen worden. In der ungesättigten Zone befinden sich im Jahr 2016 ca. 110 kg PFC und damit sind in den Grundwasserleiter ca. 1 000 kg eingetragen worden. Der jeweils größte Austrag fand für die kurzkettingen PFPeA und PFHxA statt. Aufgrund der sorptiven Eigenschaften hat PFOA den größten Massenanteil in der ungesättigten Zone.

Wird die PFC-Masse nach den Grundwasserleitern differenziert, so ergeben sich die in Tabelle 6.2 zusammengestellten Massenanteile. Hieraus wird ersichtlich, dass im oberen Grundwasserleiter (OGWL) die meiste PFC-Masse gespeichert ist. Nach den Modellrechnungen beträgt die Gesamtmasse im OGWL ca. 550 kg. Im mittleren Grundwasserleiter ist die gespeicherte Masse mit rd. 75 kg und im unteren Grundwasserleiter mit rd. 50 kg deutlich geringer als im oberen.

Tabelle 6.2: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2016 im oberen Abschnitt der oberen Ortenaufornation (OGWL), im unteren Abschnitt der oberen Ortenaufornation (MGWL) und in der unteren Ortenaufornation (UGWL)

| Spezies | OGWL | MGWL | UGWL |
|----------|------------|-----------|-----------|
| PFBA | 28 | 5 | 3 |
| PFPeA | 162 | 25 | 18 |
| PFHxA | 188 | 30 | 21 |
| PFHpA | 33 | 5 | 4 |
| PFOA | 140 | 10 | 6 |
| Σ | 551 | 75 | 52 |

Wird die PFC-Masse nach Ein- und Austrag im Grundwasserleitersystem bilanziert so ergeben sich die in Tabelle 6.3 zusammengestellten Massen.

Tabelle 6.3: Massenbilanz in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2016 differenziert nach Eintrag, Austrag über Oberflächengewässer (OFG), Brunnen und im Aquifer gespeicherter Masse

| Spezies | Eintrag | Austrag | Austrag | im Aquifer |
|----------|-------------|---------------------|-----------|------------|
| | | Oberflächengewässer | Entnahmen | |
| PFBA | 57 | 17 | 2 | 36 |
| PFPeA | 317 | 102 | 10 | 205 |
| PFHxA | 375 | 125 | 11 | 239 |
| PFHpA | 67 | 22 | 3 | 42 |
| PFOA | 188 | 30 | 3 | 155 |
| Σ | 1004 | 296 | 29 | 677 |

Der größte Massenanteil umfasst die im Grundwasserleiter gespeicherte PFC-Masse. Diese beträgt ca. 680 kg. Von den insgesamt 1000 kg eingetragenen PFC sind nach den Modellbetrachtungen bislang ca. 300 kg über die Oberflächengewässer ausgetragen worden. Der Austrag über Grundwasserentnahmen an Brunnen ist mit ca. 30 kg vergleichsweise gering.

7 Weitere Entwicklung der Grundwasserbelastung

Mit Hilfe des Grundwassermodells, das hinsichtlich Grundwasserströmung intensiv kalibriert wurde und das auch bezüglich des PFC-Eintrags über die landwirtschaftlichen Flächen einer Eintragskalibrierung unterzogen wurde, wurden Modellprognosen durchgeführt. Zur Interpretation der Prognosen ist zu beachten, dass mit dem Modell die aktuelle PFC-Situation und die zeitliche Entwicklung in der Vergangenheit näherungsweise abgebildet werden. Allerdings ergeben sich aufgrund lokaler Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen PFC-Konzentrationen und der räumlich variablen Datengüte mit vergleichsweise wenig Informationen aus den unteren hydrogeologischen Einheiten entsprechende Unschärfen, die insbesondere auch die Prognosen beeinflussen. Hinzu kommen Unsicherheiten bei der Prognose der zeitlichen Entwicklung des zukünftigen Austrags von PFC aus den landwirtschaftlichen Flächen. Aus den Unschärfen der Kalibrierung und den Unsicherheiten des zukünftigen PFC-Austrags aus landwirtschaftlichen Flächen resultiert eine Bandbreitenbetrachtung, die eine günstige und ungünstige Prognose des PFC-Austrags ermöglicht. Die Ergebnisse der Bandbreitenbetrachtung für günstige und ungünstige Verhältnisse sind in zusätzlichen Unterkapiteln zu Sensitivitätsanalysen diskutiert.

Nachfolgend sind zunächst die Prognoseergebnisse für hydraulische Verhältnisse gemäß der Kalibrierung und einem weiter abnehmenden Eintrag von PFC aus den landwirtschaftlichen Flächen dokumentiert. Diese Eintragsverhältnisse werden als moderat bezeichnet.

In der Kalibrierung hat sich gezeigt, dass die gemessenen Eluatkonzentrationen die aktuellen Verhältnisse im Sickerwasser unterschätzen (siehe Kap. 5.3). Bei der Prognose mit moderatem PFC-Austrag wurde angenommen, dass langfristig die derzeit gemessenen Eluatkonzentrationen erreicht werden und auf diesem Niveau bleiben (s. Beispiel in Abbildung 7.1)

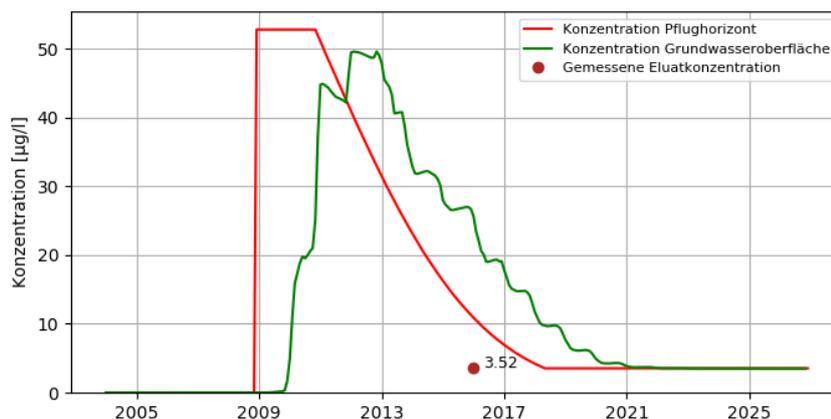


Abbildung 7.1. Eintragsfunktion an einer exemplarischen Eintragsfläche

7.1 ZEITLICHE ENTWICKLUNG DER KONZENTRATIONEN

Die Prognose der zeitlichen Entwicklung der PFC-Konzentrationen ist beispielhaft für PFOA in Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3 an einem Entnahmehrunnen und an einer Grundwassermessstelle dargestellt. Aus den gemessenen PFOA-Werten und der Simulation der Historie am Entnahmehrunnen lässt sich erkennen, dass hier die PFOA-Konzentrationen aktuell noch ansteigen. In der Prognose der Verhältnisse über die nächsten sechs bis sieben Jahre ist hier ein näherungsweise gleichbleibendes Konzentrationsniveau zu erwarten. Nach sieben Jahren wird vom Modell eine Abnahme der PFOA-Konzentrationen prognostiziert. Die prognostizierte PFOA-Konzentration zeigt einen ausgeprägten saisonalen Verlauf. Dieser ergibt sich aus den angesetzten hydraulischen Verhältnissen in der Zukunft. Die Prognose wurde mit mittleren Monatswerten der Grundwasserneubildung durchgeführt, so dass aufgrund der saisonal schwankenden Grundwasserneubildung und damit der aus den landwirtschaftlichen Flächen ausgetragenen PFOA-Frachten sich eine Jahresschwankung im Grundwasser ergibt.

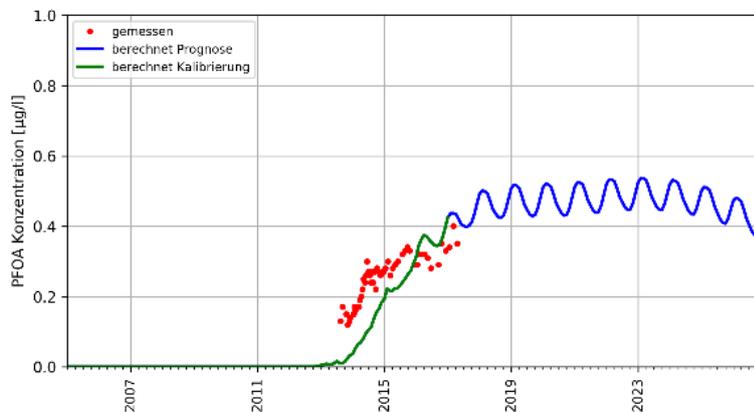


Abbildung 7.2. Prognose der PFOA-Konzentrationen an einem Entnahmehrunnen

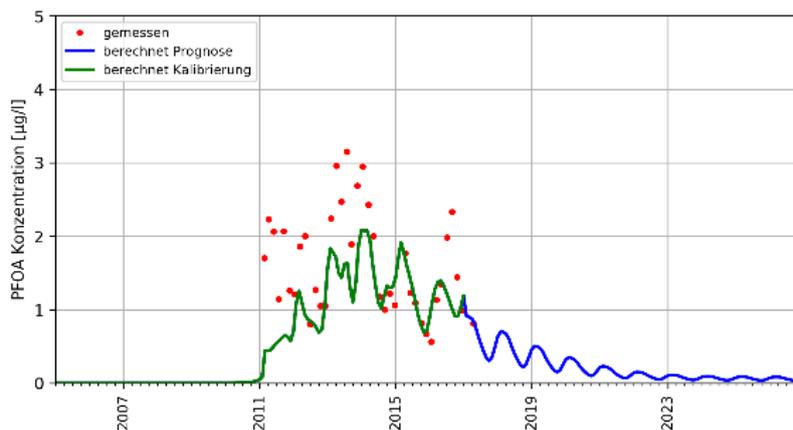


Abbildung 7.3. Prognose der PFOA-Konzentrationen an einer Grundwassermessstelle

An der Grundwassermessstelle gemäß Abbildung 7.3 wird mit dem Modell eine weitere Abnahme der PFOA-Konzentrationen prognostiziert. Dieser Trend lässt sich sowohl aus den Messwerten als auch der Simulation der Vergangenheit ableiten.

Beim Vergleich der beiden Ganglinien in Abbildung 7.2 und Abbildung 7.3 ist zu beachten, dass die Maximalkonzentration am Entnahmehrunnen bei $0,5 \mu\text{g/l}$ liegt und am Ende der Prognose noch $0,4 \mu\text{g/l}$ erwartet

werden. An der Grundwassermessstelle liegen die historischen Maximalkonzentrationen in der Messung bei $3 \mu\text{g/l}$ und in der Rechnung bei $2 \mu\text{g/l}$. In der Prognose ergibt sich nach zehn Jahren eine PFOA-Konzentration von $0,1 \mu\text{g/l}$.

7.2 PFC-FAHNENAUSBREITUNG

Wertet man die PFC-Prognosen flächig aus, so ergeben sich die in Abbildung 7.4 bis Abbildung 7.6 dargestellten Verteilungen der Quotientensumme im Jahr 2026 für die hydrogeologischen Einheiten. Verglichen mit dem Jahr 2016 ergibt sich im oberen Grundwasserleiter (oberer Teil der Oberen Ortenuaformation) eine Reduzierung der Gesamtbelastung. Insbesondere die östlichen hohen Belastungen in der Nähe der Eintragsflächen nehmen deutlich ab und der Schwerpunkt der PFC-Belastung mit Quotientensummen größer 1 bewegt sich mit der generellen Grundwasserströmung nach Nordwesten. Die oberflächennahe Belastung im nördlichen Teil des Untersuchungsgebiets wird durch die Grundwasserneubildung abgemindert und die PFC-Konzentrationen werden verdünnt.

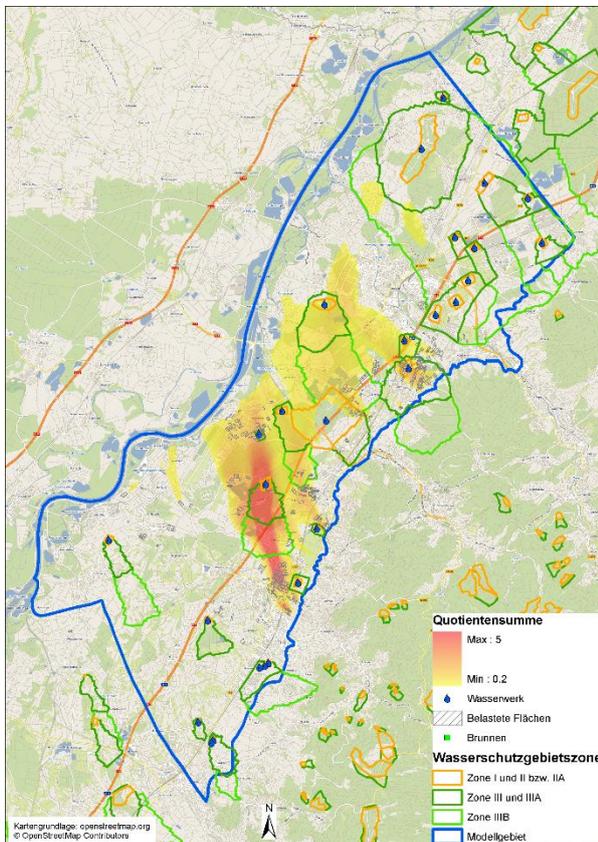


Abbildung 7.4: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im oberen Grundwasserleiter für Ende 2026

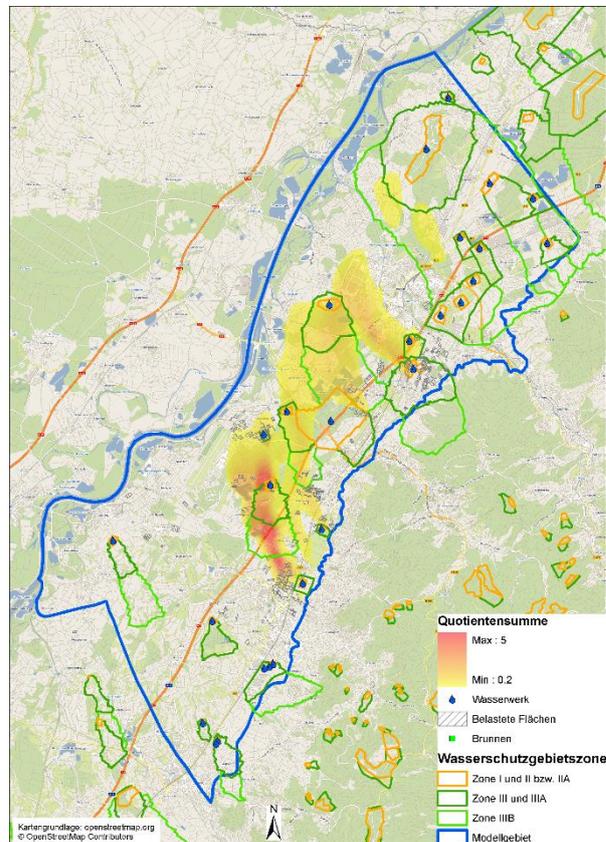


Abbildung 7.5: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im mittleren Grundwasserleiter für Ende 2026

Die größten PFC-Belastungen des oberen Grundwasserleiters im Jahr 2026 liegen im südlichen Betrachtungsraum. Der Belastungsschwerpunkt der PFC-Fahne aus den Belastungsflächen Steinbach-Bühl-Vimbuch verlagert sich nach Norden.

Im mittleren Grundwasserleiter kommt es bis 2026 gegenüber 2016 zu einer Zunahme der Belastungssituation insbesondere im südlichen Untersuchungsraum durch die PFC-Fahnen von den Belastungsflächen bei Sinzheim und Steinbach-Bühl-Vimbuch. Die Fahnen Spitze der Belastung aus den Flächen von Sandweiler bewegt sich weiter in nördlicher Richtung.

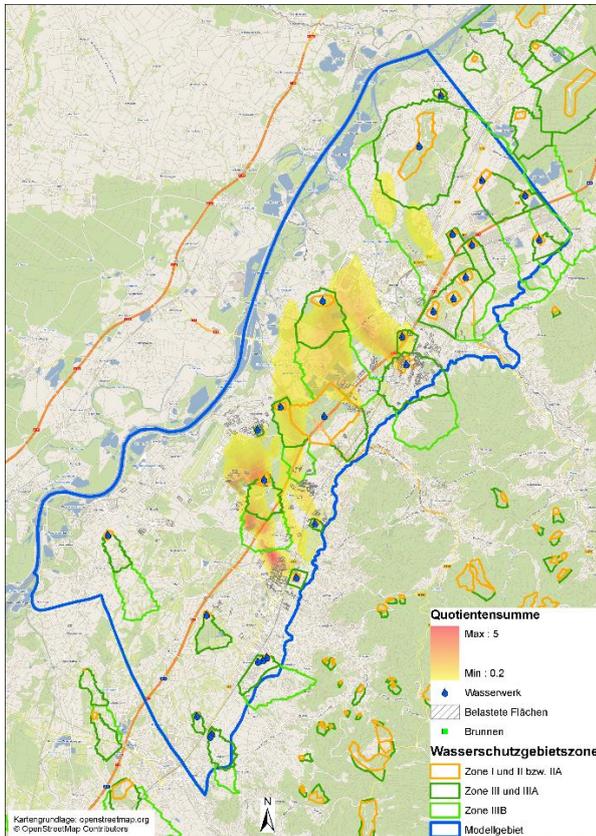


Abbildung 7.6: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im unteren Grundwasserleiter für Ende 2026

Im unteren Grundwasserleiter ist die räumliche Verlagerung der PFC-Fahnen bis 2026 ähnlich wie im mittleren Grundwasserleiter. Teilweise entwickeln sich erst in den nächsten 10 Jahren die PFC-Fahnen im unteren Grundwasserleiter oder die Fahnen spitzen wandern weiter in Strömungsrichtung.

7.3 PFC-BILANZEN

Entsprechend der angesetzten Austragsfunktion für PFC aus dem Boden, bei der von einem gleich bleibenden Austrag ausgegangen wird, werden sich bis 2026 die in Tabelle 6.1 zusammengestellten Aus- und Eintragungsmassen ergeben. Danach werden noch ca. 90 kg PFC aus dem Boden ausgetragen. Aufgrund der bis 2016 in der ungesättigten Zone gespeicherten PFC wird sich der Gesamteintrag in den Grundwasserleiter bis 2026 noch um ca. 180 kg erhöhen, so dass bis 2026 insgesamt 1 180 kg PFC in den Grundwasserleiter eingetragen wurden.

Tabelle 7.1: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2026 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen wurden

| Spezies | Austrag aus Boden | Ungesättigte Zone | Eintrag in Aquifer |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| PFBA | 67 | 1,1 | 66 |
| PFPeA | 344 | 2,4 | 342 |
| PFHxA | 402 | 2,2 | 399 |
| PFHpA | 80 | 1,3 | 78 |
| PFOA | 312 | 18,2 | 294 |
| Σ | 1205 | 25 | 1180 |

Die mit Hilfe des Modells prognostizierte PFC-Masse im Grundwasserleiter des Untersuchungsraumes ist in Abbildung 7.7 dargestellt. Danach ist trotz des weiteren PFC-Austrags aus dem Boden und Eintrags in den Grundwasserleiter mit einem deutlichen Rückgang der kurzkettingen PFC-Masse zu rechnen. Die Gesamtmasse von PFOA wird bis 2020 noch etwas ansteigen und erst danach in geringem Umfang zurückgehen.

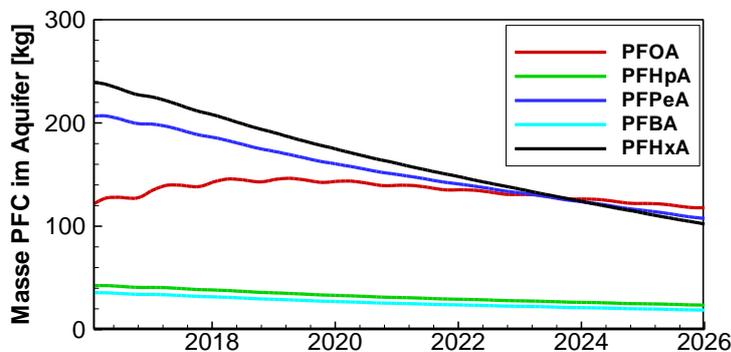


Abbildung 7.7: Prognose der im Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen bis 2026

Differenziert man die Entwicklung der PFC-Massen nach hydrogeologischen Einheiten, so ergibt sich die in Abbildung 7.8 dargestellte Entwicklung. Während im oberen Grundwasserleiter eine deutliche Abnahme bei allen Spezies zu verzeichnen ist, ist im mittleren und unteren Grundwasserleiter bei den kurzkettingen PFC zunächst noch mit einem Ansteigen und nach 2020 erst mit einer Abnahme der Masse zu rechnen. Die Masse an langkettingem PFOA wird im Mittleren und Unteren Grundwasserleiter weiter ansteigen. Im Unteren Grundwasserleiter wird auch die Masse an kurzkettingen PFC in den nächsten 10 Jahren noch ansteigen.

Dies bedeutet zunächst, dass die Belastung im Oberen Grundwasserleiter in naher Zukunft zwar abnehmen wird. Allerdings zeigt der Vergleich der PFC-Massen für 2016 und für 2026, dass die PFC-Massen derzeit

im Oberen Grundwasserleiter deutlich höher sind als im Unteren Grundwasserleiter und sich nach der Prognose die PFC-Massen in den Grundwasserleitern angleichen werden. Damit werden die Belastungsniveaus in den Grundwasserleitern in Zukunft in der gleichen Größenordnung liegen. Inwieweit das Grundwasser von oberflächennahen Brunnen schneller wiederverwendet werden kann, ist individuell und in Abhängigkeit der Nutzung (Landwirtschaft oder Trinkwasser) zu analysieren. Bei tiefen Grundwasserentnahmen wird damit die Einschätzung bestätigt, dass hier mit zunehmenden PFC-Konzentrationen in Zukunft noch zu rechnen ist.

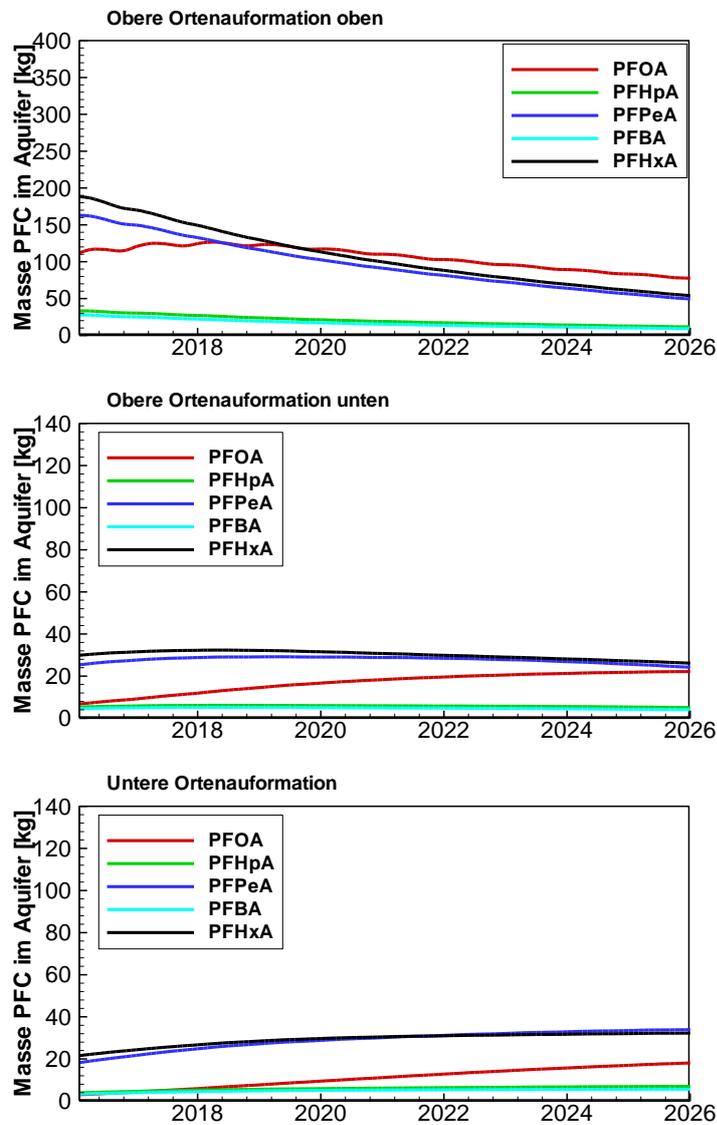


Abbildung 7.8: Prognose der im Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen bis 2026 differenziert nach hydrogeologischen Einheiten

Die mit dem Modell berechnete Gesamtmasse an PFC nach zehn Jahren für 2026 in den einzelnen Grundwasserleitern ist in Tabelle 7.2 Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2026 differenziert nach Grundwasserleitern² zusammengestellt. In allen hydrogeologischen Einheiten ergibt sich danach eine Gesamtsumme von ca. 380 kg. Damit wird die Gesamtmasse an PFC im Grundwasserleiter nach den Prognosebetrachtungen um ca. 30 % abnehmen. Diese Abnahme beschränkt sich ausschließlich auf den oberen Grundwasserleiter. Hier geht nach der Modellbetrachtung die Gesamtmasse um mehr als die Hälfte zurück. Im mittleren Grundwasserleiter nimmt die Masse bis 2026 dagegen zu. Im unteren Grundwasserleiter ver-

doppelt sich die Gesamtmasse gegenüber 2016 und erreicht ca. 100 kg. Dies liegt an der gegenüber dem mittleren Grundwasserleiter vergleichsweise großen Mächtigkeit.

Tabelle 7.2 Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2026 differenziert nach Grundwasserleitern

| Spezies | OGWL | MGWL | UGWL |
|----------|------------|-----------|-----------|
| PFBA | 9 | 4 | 6 |
| PFPeA | 49 | 24 | 34 |
| PFHxA | 54 | 26 | 32 |
| PFHpA | 12 | 5 | 7 |
| PFOA | 78 | 22 | 18 |
| Σ | 202 | 81 | 97 |

7.4 SENSIVITÄTSANALYSEN

Sensitivitätsanalysen zur Prognose der Verhältnisse wurden anhand von Bandbreitenbetrachtungen durchgeführt. Dabei wurden zwei Szenarien betrachtet, die hinsichtlich des PFC-Austrags aus dem Boden vergleichsweise günstige und ungünstige Verhältnisse berücksichtigen.

Im Rahmen der Kalibrierung wurden Bandbreitenbetrachtungen zur Dispersivität durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass diese vor allem Auswirkungen auf die Verhältnisse an der Spitze und am Rand der PFC-Fahnen haben. Die im Rahmen der Kalibrierung eingegrenzte Längsdispersivität von 40 m hat sich als plausibler Homogenwert für den gesamten Untersuchungsraum ergeben, der sich auch aus den umfangreichen Auswertungen von Markierungsversuchen von Gelhar et al. (1992) in unterschiedlichen Skalen ableiten lässt.

Die Porosität wurde im Rahmen der Verweilzeitauswertungen anhand von Tritiumdaten grob eingegrenzt und so regionalisiert, dass ein plausibles Bild entsteht. Hinsichtlich der Adsorption wurden zwei Modellsimulationen im Rahmen der Kalibrierung betrachtet, die eine Sorption sowohl berücksichtigt als auch davon ausgeht, dass die langkettigen PFC keiner Sorption unterworfen sind. In den Prognosebetrachtungen wurde keine Sorption bei einer vergleichsweise günstigen Entwicklung des Austrags angesetzt. Beim ungünstigen Austragsszenario wurde die Sorption wie in der Modellkalibrierung angenommen. Sorptive Eigenschaften im Grundwasserleiter wurden nur für PFOA angenommen.

7.4.1 BANDBREITENBETRACHTUNG BEI GÜNSTIGEN AUSTRAGSVERHÄLTNISSEN

Im Rahmen der Bandbreitenbetrachtungen wurden zunächst verhältnismäßig günstige Austragsverhältnisse aus dem Boden betrachtet. Bei dieser Betrachtung wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- Im Grundwasserleiter wird PFOA nicht adsorbiert.
- Der Austrag aus dem Boden geht anhand der verwendeten Errorfunktion auf Null zurück. Weitere PFC aus den Vorläufersubstanzen werden damit nicht oder nur marginal mobilisiert.

Werden günstige Verhältnisse beim zukünftigen PFC-Austrag aus dem Boden angesetzt, so ergeben sich die in Tabelle 7.3 zusammengestellten Aus- und Eintragungsmassen. Gegenüber dem moderaten Austrag ist der Austrag aus dem Boden ca. 50 kg geringer und in der ungesättigten Zone sind am Ende des Prognosezeitraumes noch ca. 10 kg PFC gespeichert. Der Gesamteintrag in den Grundwasserleiter nimmt damit gegenüber 2016 noch um ca. 140 kg PFC zu.

Tabelle 7.3: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2026 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen werden, wenn günstige Austragsverhältnisse angenommen werden

| Spezies | Austrag aus Boden | Ungesättigte Zone | Eintrag in Aquifer |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| PFBA | 64 | 0,2 | 63 |
| PFPeA | 335 | 0,5 | 335 |
| PFHxA | 394 | 0,5 | 393 |
| PFHpA | 75 | 0,2 | 75 |
| PFOA | 286 | 6,9 | 279 |
| Σ | 1154 | 8 | 1146 |

In Tabelle 7.4 sind die PFC-Massen in den einzelnen Grundwasserleitern nach zehn Jahren zum Jahresende 2026 zusammengestellt. Gegenüber der Annahme vergleichsweise moderater Einträge gemäß Kap. 7.3 ist die Gesamtmasse im Aquifer im Jahr 2026 mit rd. 345 kg etwas geringer.

Tabelle 7.4: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2026 bei günstigen Austragsverhältnissen

| Spezies | OGWL | MGWL | UGWL |
|----------|------------|-----------|------------|
| PFBA | 7 | 4 | 5 |
| PFPeA | 36 | 22 | 33 |
| PFHxA | 39 | 25 | 37 |
| PFHpA | 8 | 5 | 7 |
| PFOA | 65 | 25 | 28 |
| Σ | 155 | 81 | 110 |

Bei günstigen Verhältnissen erfolgt eine deutliche Abnahme der PFC-Massen im Oberen Grundwasserleiter. Im Jahr 2026 sind hier noch ca. 160 kg vorhanden. Im Mittleren Grundwasserleiter ist die Gesamtmasse quasi identisch mit dem moderaten Eintragungsszenario. Allerdings gibt es Unterschiede bei den einzelnen Spezies. Aber auch bei günstigen Eintragsverhältnissen erhöht sich die Gesamtmasse im Unteren Grundwasserleiter bis zum Jahr 2026. Gegenüber dem moderaten Austragsszenario ist die Gesamtmasse bei günstigem Austrag größer. Dies liegt vor allem daran, dass für dieses Szenario keine Sorption für PFOA angenommen wird. Deshalb wird PFOA im Grundwasserleiter schneller transportiert und erreicht damit auch schneller Bereiche die im moderaten Szenario noch ohne PFOA-Belastung sind.

7.4.2 BANDBREITENBETRACHTUNG BEI UNGÜNSTIGEN AUSTRAGSVERHÄLTNISSEN

Im Rahmen der Bandbreitenbetrachtungen wurden zusätzlich verhältnismäßig ungünstige Verhältnisse betrachtet. Bei dieser Betrachtung wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

- Im Grundwasserleiter wird PFOA adsorbiert.
- Der Eintrag bleibt aufgrund der Vorläufersubstanzen auf dem Niveau von 2016.

Diese ungünstige Annahme bedeutet, dass sich der Ein- und Austrag von PFC gemäß Tabelle 7.5 bis 2026 entwickelt. Danach wird der Gesamtaustrag bis 2026 noch um ca. 200 kg zunehmen. In den Grundwasserleiter werden dann ca. 250 kg mehr gegenüber 2016 eingetragen. In der ungesättigten Zone sind dann noch ca. 50 kg im Jahr 2026 gespeichert.

Tabelle 7.5: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2026 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen wurden, wenn ungünstige Austragsverhältnisse angenommen werden

| Spezies | Austrag aus Boden | Ungesättigte Zone | Eintrag in Aquifer |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| PFBA | 73 | 2,1 | 71 |
| PFPeA | 367 | 6,2 | 360 |
| PFHxA | 424 | 6,0 | 418 |
| PFHpA | 88 | 2,7 | 85 |
| PFOA | 351 | 31,0 | 320 |
| Σ | 1303 | 48 | 1255 |

In Tabelle 7.6 ist die Gesamtmasse im Jahr 2026 differenziert nach Grundwasserleitern zusammengestellt. Im Gegensatz zur Situation 2016 und zur Prognose mit Parametern gemäß Kalibrierung und moderatem Eintrag, wird die PFC-Gesamtmasse im Grundwasserleiter nur auf ca. 440 kg abnehmen und damit auf ca. 70 % der Masse von 2016 zurückgehen. Im Oberen Grundwasserleiter wird die PFC-Masse wie in den anderen Prognosen abnehmen. Die Abnahme liegt in der Größenordnung von 50 %. Im Mittleren und Unteren Grundwasserleiter wird die Gesamtmasse jeweils noch zunehmen.

Tabelle 7.6: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2026 bei ungünstigen Verhältnissen differenziert nach Grundwasserleitern

| Spezies | OGWL | MGWL | UGWL |
|----------|------------|-----------|------------|
| PFBA | 12 | 4 | 6 |
| PFPeA | 58 | 25 | 35 |
| PFHxA | 60 | 28 | 40 |
| PFHpA | 15 | 6 | 7 |
| PFOA | 105 | 24 | 18 |
| Σ | 250 | 87 | 106 |

Der Massenzuwachs lässt sich aufgrund des anhaltend hohen Eintrags gemäß den Verhältnissen von 2016 und der Sorption von PFOA erklären. Die Masse an PFOA geht nur gering gegenüber der Situation von 2016 zurück. Bei den kurzkettigen Spezies ist die Verringerung fast 50 %.

8 Einsatz des Modellsystems für wasserwirtschaftliche Fragestellungen

Neben der Prognose der zukünftigen PFC-Verhältnisse im Grundwasser unter günstigen bis ungünstigen Annahmen zum weiteren PFC-Eintrag, wird das Modell für aktuelle wasserwirtschaftliche Fragestellungen eingesetzt. Dies sind beispielhaft folgende Fragestellungen:

Welche Auswirkungen haben neue Grundwasserentnahmen auf die Verlagerung der PFC-Fahnen?

Mit einer Grundwasserentnahme erfolgt die Veränderung der Strömungsverhältnisse. Dadurch können lokal horizontale Strömungsrichtungen und vertikal Austauschprozesse zwischen den Grundwasserleitern verändert werden. Dies bedeutet, dass PFC-Fahnen herangezogen oder verschoben werden. Mit dem Grundwassermodellssystem wird zunächst die veränderte Strömung simuliert und darauf aufbauend der Transport von PFC prognostiziert. Nur mit Hilfe des Grundwassermodells ist es möglich, die Veränderungen zu quantifizieren. Dies gilt auch für verhältnismäßig kleine Änderungen, die entsprechend zu bewerten sind.

Wie effizient ist die Sanierung einzelner mit PFC belasteter Flächen?

Die Schadenssituation wird durch zahlreiche Flächen verursacht, deren Einzelfahnen sich überlagern. Die Sanierung einzelner Flächen und damit die Reduktion des zukünftigen PFC-Eintrags lässt sich im Modell berücksichtigen. Anhand der Simulationsergebnisse lässt sich die Wirksamkeit von Sanierungsmaßnahmen bewerten. Es lässt sich auch analysieren, welche lokalen Sanierungsmaßnahmen notwendig wären, um vorgegebene Ziele zu erreichen.

Sind hydraulische Sanierungsverfahren zielführend?

Hydraulische Sanierungsverfahren haben zum Ziel, die anströmende PFC-Fahne zu erfassen und das abgepumpte Grundwasser zu reinigen und wieder zu infiltrieren. Dabei stellt sich zunächst die Frage, welche Entnahmemengen notwendig sind, um PFC-Fahnen zu fassen. Dabei spielen die Lage der Sanierungsbrunnen und der Betrieb eine wichtige Rolle. Beides lässt sich mit Variantenbetrachtungen im Modellsystem optimieren und so auch die Effizienz objektiv ermitteln.

Welche Auswirkungen haben Eingriffe in Oberflächengewässer?

Fließgewässer und Baggerseen stehen im hydraulischen Kontakt mit dem Grundwasserleiter. Werden die Austauschverhältnisse zwischen Grundwasser und Gewässer verändert, so wird die lokale Wasserbilanz und im Falle von PFC-Verunreinigungen auch die Ausbreitung von PFC-haltigem Grundwasser beeinflusst. Mit dem entwickelten Modellsystem lassen sich diese Veränderungen prognostizieren. Dabei wird zunächst das veränderte Strömungssystem berechnet und darauf aufbauend der PFC-Transport simuliert. Differenzenbetrachtungen ermöglichen die Auswirkungen von entsprechenden Eingriffen zu quantifizieren.

9 Literatur und Quellen

GELHAR, L.W., WELTY, C. and REHFELDT, K.R. (1992): A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research* 28, no. 7: 1955–1974

GUDERA, T. und MORHARD, A. (2015): Hoch aufgelöste Modellierung des Bodenwasserhaushalts und der Grundwasserneubildung mit GWN-BW. – *Hydrologie und Wasserbewirtschaftung* 59 (5), 205-216; DOI: 10.5675/HyWa_2015,5_1.

LOGAR (2012): Länderübergreifende Organisation für Grundwasserschutz am Rhein, Programm Interreg IV Oberrhein. Region Alsace, Strasbourg, 2012.

MONIT (2006): INTERREG III A-Projekt MoNit „Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben“ – Grundwasserströmung und Nitrattransport, Karlsruhe, 2006.

SCHENKEL, C. (2017): Schichtaufbau und Verteilung der organischen Kohlenstoffgehalte in quartären Sedimenten (bis 65 m Tiefe) im Hinblick auf Retardationspotentiale organischer Schadstoffe im Bereich Ottersdorf und Steinbach/ Baden-Baden. Unveröff. Masterarbeit am Institut für Angewandte Geowissenschaften des Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 110 Seiten, 32 Abbildungen, 15 Tabellen; Karlsruhe.

DVGW (2016): Arbeitsblatt W 107 - Aufbau und Anwendung numerischer Grundwassermodelle in Wassergewinnungsgebieten, DVGW Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V

WIRSING, G. und LUZ, A. (2007): Hydrogeologischer Bau und Aquifereigenschaften der Lockergesteine im Oberrheingraben (Baden-Württemberg), LGRB Informationen 19

10 Abbildungen und Tabellen

Abbildung 2.1: Lage des Untersuchungs- und Aussagegebiets

Abbildung 2.2: Grundwassererfüllte Mächtigkeit des Kiesgrundwasserleiters im Untersuchungsraum

Abbildung 2.3: Beispielhafter vertikaler Schnitt mit den hydrogeologischen Einheiten im Untersuchungsraum

Abbildung 3.1: Prinziphafte Darstellung im vertikalen Schnitt der PFC-Transportwege aus dem Pflughorizont über die ungesättigte Zone bis zum Transport im Grundwasserleiter

Abbildung 3.2: Modellgebiet Mittelbaden im großräumigen Kontext

Abbildung 4.1: Übersicht über die untersuchten Ackerflächen

Abbildung 5.1: Scatterdiagramm mit gemessenen und berechneten Grundwasserständen

Abbildung 5.2: Berechnete Linien gleicher Grundwasserstände bei Mittelwasserverhältnissen

Abbildung 5.3: Berechnete und gemessene Grundwasserstände an einer Grundwassermessstelle

Abbildung 5.4: Berechnete mittlere Verweilzeit im oberen Grundwasserleiter

Abbildung 5.5: Berechnete mittlere Verweilzeit im unteren Grundwasserleiter

Abbildung 5.6: Berechnete Verteilung des Anteils an Grundwasserneubildung aus PFC verunreinigten Flächen im oberen Grundwasserleiter nach zehn Jahren

Abbildung 5.7: Berechnete Verteilung des Anteils an Grundwasserneubildung aus PFC verunreinigten Flächen im mittleren Grundwasserleiter nach zehn Jahren

Abbildung 5.8: Berechnete Verteilung des Anteils an Grundwasserneubildung aus PFC verunreinigten Flächen im unteren Grundwasserleiter nach zehn Jahren

Abbildung 5.9: Eintrag von PFOA, PFHxA und PFPeA aller Belastungsflächen im Untersuchungsraum als Ganglinie und Summenkurve

Abbildung 5.10: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Messstelle A im oberen Grundwasserleiter im weiteren Abstrom PFC belasteter Flächen

Abbildung 5.11: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Grundwassermessstelle B im mittleren bis unteren Grundwasserleiter

Abbildung 5.12: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Grundwassermessstelle C im weiteren Abstrom von PFC belasteten Flächen

Abbildung 5.13: Berechnete und gemessene PFOA-Konzentrationen an der Grundwassermessstelle D im direkten Abstrom von PFC belasteten Flächen

Abbildung 6.1: Berechnete PFC-Belastung im oberen Grundwasserleiter Ende 2016. Dargestellt ist die Quotientensumme aus den Konzentrationsverteilungen der Einzelspezies

Abbildung 6.2: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im mittleren Grundwasserleiter für Ende 2016

Abbildung 6.3: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im unteren Grundwasserleiter für Ende 2016

Abbildung 6.4: Berechnete Entwicklung der im gesamten Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen

Abbildung 6.5: Berechnete Entwicklung der im Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen differenziert nach hydrogeologischer Einheit

Abbildung 7.1: Eintragsfunktion an einer exemplarischen Eintragsfläche

Abbildung 7.2: Prognose der PFOA-Konzentrationen an einem Entnahmebrunnen

Abbildung 7.3: Prognose der PFOA-Konzentrationen an einer Grundwassermessstelle

Abbildung 7.4: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im oberen Grundwasserleiter für Ende 2026

Abbildung 7.5: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im mittleren Grundwasserleiter für Ende 2026

Abbildung 7.6: Mit Hilfe des Modells berechnete Quotientensumme im unteren Grundwasserleiter für Ende 2026

Abbildung 7.7: Prognose der im Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen bis 2026

Abbildung 7.8: Prognose der im Grundwasserleiter gespeicherten PFC-Massen bis 2026 differenziert nach hydrogeologischen Einheiten

Tabelle 5.1: Gesamtbilanz der Zu- und Abflüsse im Modellgebiet bei mittleren Verhältnissen in m³/s

Tabelle 6.1: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2016 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen wurden

Tabelle 6.2: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2016 im oberen Abschnitt der oberen Orternaufformation (OGWL), im unteren Abschnitt der oberen Orternaufformation (MGWL) und in der unteren Orternaufformation (UGWL)

Tabelle 6.3: Massenbilanz in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2016 differenziert nach Eintrag, Austrag über Oberflächengewässer (OFG), Brunnen und im Aquifer gespeicherter Masse

Tabelle 7.1: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2026 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen wurden

Tabelle 7.2 Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2026 differenziert nach Grundwasserleitern

Tabelle 7.3: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2026 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen werden, wenn günstige Austragsverhältnisse angenommen werden

Tabelle 7.4: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2026 bei günstigen Austragsverhältnissen

Tabelle 7.5: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies die bis 2026 aus dem Boden ausgetragen, in die ungesättigte Zone und in den Aquifer eingetragen wurden, wenn ungünstige Austragsverhältnisse angenommen werden

Tabelle 7.6: Gesamtmasse in kg der einzelnen PFC-Spezies für 2026 bei ungünstigen Verhältnissen differenziert nach Grundwasserleitern

