

Phosphat im Grundwasser Niedersachsens



Niedersachsen



Wasserrahmenrichtlinie Band 12

Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

Phosphat im Grundwasser Niedersachsens



Niedersachsen

Herausgeber:
Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz
- Direktion -
Am Sportplatz 23
26506 Norden

Autoren:
Dr. Gunter Wriedt, NLWKN Betriebsstelle Cloppenburg
Carsten Randt, NLWKN Betriebsstelle Cloppenburg

1. Auflage: Oktober 2019, 300 Stück
Schutzgebühr: 5,00 € + Versand
Bezug:
Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)
- Veröffentlichungen -
Göttinger Chaussee 76
30453 Hannover
www.nlwkn.niedersachsen.de/webshop

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Rechtliche Rahmenbedingungen	1
3	Verhalten von Phosphat in der Umwelt	3
4	Material und Methoden	5
4.1	Probenahme, Analytik und Datenaufbereitung.....	5
4.2	Grundlegende Auswertungen.....	5
4.3	Hauptkomponentenanalyse.....	6
4.4	Potentielle Phosphatfällung beim Übergang in Oberflächengewässer	7
4.5	Einzelfallbetrachtungen	7
4.6	Trends der Phosphatgehalte im Grundwasser im landesweiten Überblick.....	8
5	Ergebnisse und Diskussion	8
5.1	Verteilung der Phosphatgehalte im Grundwasser.....	8
5.2	Einfluss der Geologie	11
5.3	Einfluss der Redoxverhältnisse	11
5.4	Einfluss der Grundwasserflurabstände	13
5.5	Einfluss der Grundwasserüberdeckung	15
5.6	Einfluss der Landnutzung	16
5.7	Einfluss der Filtertiefe unter GOK.....	18
5.8	Charakterisierung landesweiter hydrochemischer Zusammenhänge – Hauptkomponentenanalyse.....	22
5.9	Potentielle Phosphatfällung beim Übergang in Oberflächengewässer	25
5.10	Ergebnisse der Einzelfallbetrachtung	28
5.11	Ergebnisse der Einzelfallbetrachtung – Zeitliche Entwicklung ausgewählter Güteparameter 33	
5.12	Trends der Phosphatgehalte im landesweiten Überblick.....	35
6	Zusammenfassende Diskussion	42
6.1	Natürliche Faktoren	42
6.2	Anthropogene Einflüsse	43
6.3	Maßnahmen zur Reduktion der Phosphatgehalte im Grundwasser	44
6.4	Bedeutung der Hintergrundwerte	45
6.5	Bedeutung des Schwellenwertes im Grundwasser	45
6.6	Auswirkungen auf Oberflächengewässer.....	46
7	Zusammenfassung	48
8	Literatur	50
	Tabellenverzeichnis	53
	Abbildungsverzeichnis	53

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit der jüngsten Änderung der Grundwasser-verordnung (GwV) wurde für Phosphat ein bundesweit einheitlicher Schwellenwert von 0,5 mg/l (als Orthophosphat, o-PO_4) festgelegt und die Richtlinie 2014/80 der EU-Kommission umgesetzt. Die Richtlinie begründet diesen Schritt damit, dass Phosphor im Grundwasser neben Stickstoff ein erhebliches Eutrophierungsrisiko für damit in Verbindung stehende Oberflächengewässer sowie grundwasserabhängige terrestrische Ökosysteme darstellen kann. Bei dem Schwellenwert handelt es sich um die Obergrenze für Belastungen, die auf anthropogene Ursachen zurückzuführen sind. Eine Festlegung regional angepasster Schwellenwerte ist möglich, wenn die natürlichen Hintergrundwerte oberhalb des Schwellenwertes liegen. Die hier diskutierten Schwellen- und Hintergrundwerte haben eine rein ökologische Bedeutung, aus gesundheitlicher Sicht sind sie unbedenklich.

2 Rechtliche Rahmenbedingungen

Die EU Mitgliedsstaaten wurden von der EU Kommission aufgefordert, einen Schwellenwert für Gesamtphosphor oder für Phosphate festzulegen. Deutschland hat diese Vorgabe mit der Änderungsverordnung der GwV umgesetzt und für den Parameter Orthophosphat einen Schwellenwert in Höhe von 0,5 mg/l festgesetzt (Anlage II GwV).

Orthophosphat erlangt somit Relevanz für die Risikoabschätzung und die Beurteilung des chemischen Zustandes von Grundwasserkörpern (GWK) gemäß EG-WRRL und die Ermittlung von Belastungspotenzialen sowie die Aufstellung von künftigen Bewirtschaftungsplänen und Maßnahmenprogrammen nach EG-WRRL.

Im Unterschied zum Summenparameter Gesamtphosphor, der alle in einer Wasserprobe vorhandenen organischen und anorganischen Phosphorverbindungen umfasst, handelt es sich bei dem Parameter Orthophosphat (im Folgenden auch als Phosphat bezeichnet) um das Anion der Phosphorsäure (PO_4^{3-}). Die Phosphatgehalte im Grundwasser werden üblicherweise auf das Phosphat-Anion (PO_4^{3-}) bezogen und in mg/l angegeben. Alternativ ist

Im Hinblick auf künftige Bestandsaufnahmen, die Beurteilung des chemischen Zustandes der Grundwasserkörper Niedersachsens gemäß EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) sowie der Aufstellung künftiger Bewirtschaftungspläne sollen die hier vorgestellten Untersuchungen klären, ob und in welchem Umfang die beobachteten Phosphatkonzentrationen im Grundwasser Schwellen- und Hintergrundwerte überschreiten, ob die Phosphatgehalte mit natürlichen oder anthropogenen Einflussfaktoren in Beziehung gesetzt werden können und welche Konsequenzen sich daraus für die Durchführung von Maßnahmen ergeben.

Der Bericht behandelt ausschließlich die Phosphatgehalte im Grundwasser Niedersachsens. Eine Betrachtung der Phosphatbelastungen in den Oberflächengewässern ist nicht Teil des vorliegenden Berichtes.

auch die Angabe des Phosphorgehaltes (P) gebräuchlich, hier ausgewiesen als mg P/l. 1 mg Phosphat entspricht einem Phosphorgehalt von 0,326 mg P.

Für eine korrekte Erfassung der anthropogenen Belastungssituation des Grundwassers, ist eine verlässliche Ermittlung der Hintergrundbelastungen des Grundwassers mit natürlich vorkommenden Stoffen oder Stoffgruppen unabdingbar. Die GwV 2017 enthält grundlegende Regelungen für ein bundesweit einheitliches Vorgehen der zuständigen Behörden, um Hintergrundwerte für gleichartige hydrogeochemische Einheiten im Bundesgebiet abzuleiten (GwV §5 Absatz 2 und 3 und Anlage 4a).

Eine hydrogeochemische Einheit ist als eine hydrogeologische Einheit definiert, in der die Zusammensetzung des Grundwassers im oberen Grundwasserleiter einer charakteristischen Verteilung entspricht (Wagner et. al 2014).

Das Verfahren zur Bestimmung der Hintergrundwerte basiert auf einem statistischen Verfahren der Staatlichen Geologischen Dienste Deutschlands (SGD) und der Bundesanstalt für

Geowissenschaften und Rohstoffe (Wagner et al, 2014, BLA-GEO & LAWA 2015).

Die Beurteilung des chemischen Zustandes von Grundwässern als Erfordernis der EG-WRRL erfolgt hingegen auf der räumlichen Ebene der GWK. Die GWK können anteilig mehrere hydrogeochemische Einheiten beinhalten, für die jeweils unterschiedliche Hintergrundwerte gelten. Insbesondere die GWK im Bereich der Nord- und Mitteldeutschen Lockergesteinsgebiete verfügen über vergleichsweise große flächenhafte Ausdehnungen und können durch heterogene hydrogeologische Verhältnisse und entsprechend große Spannweiten der natürlichen Verhältnisse von Stoffkonzentrationen geprägt sein.

In § 7 Satz 2 der GwV, der sich auf die Zustandsbewertung von Grundwasserkörpern bezieht, ist festgelegt, dass jene Messstellen, an denen die Überschreitung eines Schwellenwertes auf natürliche, nicht durch menschliche Tätigkeiten verursachte Gründe zurückzuführen ist, wie Messstellen behandelt werden, an denen die Schwellenwerte eingehalten werden.

Sofern der laut Anlage 2 GwV festgelegte Schwellenwert niedriger als der Hintergrundwert einer Hydrogeochemischen Einheit ist, z.B. im Falle besonderer hydrogeologischer Gegebenheiten, regelt § 5 Absatz 3 GwV, dass die zuständige Behörde für den betroffenen Grundwasserkörper oder Teile des jeweiligen Grundwasserkörpers einen abweichenden Schwellenwert unter Berücksichtigung der Messdaten bzw. der Hintergrundwerte nach Anlage 4a festlegt.

Zwar sind eine Beschreibung der natürlichen Stoffkonzentrationen sowie Angaben, in wel-

cher Höhe die Messergebnisse von den Hintergrundwerten und Schwellenwerten abweichen, nicht Gegenstand künftiger Bewirtschaftungspläne nach EG-WRRL. Dennoch bedarf es einer grundlegenden und frühzeitigen Einschätzung, ob bei Überschreitungen von Schwellenwerten aufgrund anthropogener Einflüsse Maßnahmen zur Reduktion von Phosphateinträgen in das Grundwasser ergriffen werden müssen.

Für Oberflächengewässer fordern die EG-WRRL und auch das niedersächsische Wassergesetz den guten ökologischen Zustand und das gute ökologische Potenzial. Diesen Maßgaben folgend hat die LAWA-AO als Bewertungsgrundlage innerhalb der Rahmenkonzeption Monitoring (RaKon-) Orientierungswerte für physikalisch-chemische Parameter definiert. Unter einem Orientierungswert wird jener Wert verstanden, bei dessen Überschreiten des betreffenden Parameters eine Größenordnung vorliegt, die in aller Regel keinen guten ökologischen Zustand des Gewässers mehr erlaubt, ohne dass es dazu noch eines weiteren Parameters mit Orientierungswertverletzung brauchen würde. Der Orientierungswert ist abhängig vom vorliegenden LAWA-Fließgewässertyp (Tabelle 1, LAWA-AO 2015).

Für die niedersächsischen Fließgewässertypen liegen diese Orientierungswerte für Orthophosphat-Phosphor zwischen 0,07 und 0,1 mg P/l (organisch geprägte Fließgewässer) bzw. 0,2 mg P/l (Marschgewässer). Das sind umgerechnet auf den Orthophosphatgehalt zwischen 0,2 und 0,3 mg/l bzw. für Marschgewässer 0,6 mg/l. Sie liegen damit deutlich unterhalb des o.g. Grundwasserschwellenwertes, bzw. in den Marschengewässern etwas oberhalb.

Tabelle 1: Orientierungswerte für Fließgewässer nach RaKon (Auszug)

Kenngröße	Gesamt-P	Orthophosphat-P	Ammoniumstickstoff
Einheit	mg P/l	mg P/l -	mg N/l
Gewässertypen			
Bäche und Flüsse des Mittelgebirges	0,1	0,07 (= 0,2 mg/l o-PO ₄)	0,3
Große Flüsse und Ströme des Mittelgebirges	0,1	0,07	0,3
Bäche des Tieflandes	0,1	0,07	0,3
Kleine Flüsse des Tieflandes	0,1	0,07	0,3
Große Flüsse und Ströme des Tieflandes	0,1	0,07	0,3
Organische Fließgewässer	0,15	0,1 (= 0,3 mg/l o-PO ₄)	0,3
Marschengewässer	0,3	0,2 (= 0,6 mg/l o-PO ₄)	0,3

3 Verhalten von Phosphat in der Umwelt

Die natürlichen Stoffgehalte des Grundwassers sind in hohem Maße von der chemisch-petrographischen Beschaffenheit des grundwasserführenden Gesteins abhängig (Kunkel et al. 2004). Phosphor liegt im Untergrund meist ausschließlich als Orthophosphat und zum größten Teil in gebundener Form vor.

Während die Beschaffenheit des tieferen und im Verhältnis älteren Grundwassers überwiegend durch geogene Einflüsse geprägt ist, unterliegt das oberflächennahe, jüngere Grundwasser zunehmenden Einflüssen der Oberfläche und damit verbunden auch anthropogenen Stoffeinträgen. Die Beeinflussung des Grundwassers durch Sickerwasser ist durch die Menge und die Zusammensetzung des Sickerwassers, den Veränderungen in der ungesättigten Zone sowie auch durch vorherrschende Grundwasserflurabstände bestimmt. (BLA-GEO & LAWA 2015)

Phosphate bilden mit Eisen, Aluminium und Calcium schwerlösliche Mineralphasen (Kunkel et al. 2004, Domagalski & Johnson, 2011). Darüber hinaus können Phosphate an der Oberfläche von Metalloxiden und -Hydroxiden sowie von Tonmineralen sorbiert sein. Dabei besteht ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen gelösten und sorbierten Phosphaten. Die Löslichkeit der Phosphatsalze und die Sorptionskapazitäten sind auch pH-abhängig (Blume et al. 2010).

Die Phosphatkonzentrationen im Grundwasser werden durch das Redoxpotential entscheidend beeinflusst. Unter reduzierenden Bedingungen kommt es zur Reduktion von Fe(III) und Mn(IV) zu löslichem Fe(II) und Mn(II). Durch die Auflösung der Eisen- und Manganoxide und -hydroxide wird auch die Sorptionskapazität im Sediment reduziert und Phosphat in das Grundwasser freigesetzt (Galler, o.J.). Daher treten unter reduzierten Bedingungen erhöhte Phosphatkonzentrationen im Grundwasser auf. In reduzierten Grundwässern der Niederungen des Norddeutschen Flachlandes kann Phosphat dabei Konzentrationen von mehr als 0,5 mg PO₄/l erreichen und für die Vorfluter eutrophierend wirken (Jahn & Klein, 1995, zitiert in Kunkel et al., 2004).

Auch die Zersetzung von natürlich im Gestein enthaltenen organischer Materialien wie z.B. Kohle oder Torf ist eine wichtige Phosphat-

quelle. Unter oxidierten Bedingungen wird dieses Phosphat gleich wieder durch Sorptionsprozesse gebunden, im reduzierten Grundwasser kann jedoch mangels Sorptionsmöglichkeiten eine Anreicherung und Verlagerung stattfinden. Gleichzeitig bleiben auch durch Mineralisationsprozesse freigesetztes Ammonium und Mangan im Grundwasser stabil und mobil.

Die Sorption von Phosphat im Sediment des Grundwasserleiters, aber auch im Boden und in der ungesättigten Zone, hat insgesamt eine puffernde Wirkung auf erhöhte Phosphateinträge und führt darüber hinaus zu einer Verzögerung des Stofftransports über die reine Fließzeit des Grundwassers hinaus.

Eine aktuelle Übersicht der für Phosphat bedeutsamen hydrogeochemischen Prozesse und Wechselwirkungen im Grundwasser geben Neidhardt et al. (2018) am Beispiel alluvialer Grundwasserleiter in Süd- und Ostasien. Abbildung 1 zeigt schematisch die wichtigsten Phosphatquellen und Umsatzprozesse im Grundwasser.

Aufgrund der hohen Sorptionskapazität mineralischer Oberböden spielt eine Phosphatverlagerung mit dem Sickerwasser in das Grundwasser eine untergeordnete Rolle. Eine Verlagerung kann jedoch stattfinden, wenn die Phosphat-Sorptionskapazität der Böden ausgeschöpft ist (Whalen & Chang, 2001, Chardon & van Faassen, 1999). Darüber hinaus sind weitere Faktoren zu berücksichtigen, die den Phosphat-Transport beschleunigen, wie z.B. präferenzialer Fluss (Robertson et al., 1998, Chardon & van Faassen 1999).

In lehmigen und tonigen Mineralböden ist die Phosphat-Auswaschung mit dem Sickerwasser in das Grundwasser aufgrund der starken Sorptionseigenschaften auf diesen Standorten meist gering, sofern sie keinen präferenzialen Fluss aufweisen. Sandige Böden weisen dagegen eine deutlich höhere Austragsgefährdung auf, insbesondere, wenn durch langjährige Düngung mit mineralischen und organischen Düngemitteln die maximale Phosphat-Bindungskapazität des Bodens erreicht ist (Stahr et al. 2016). In sauren Hochmoorböden ist ein Großteil der vorhandenen Phosphate organisch gebunden und somit nicht verlagerbar. Mit der Intensität der Bodennutzung auf kultivierten Hochmoorböden nimmt der Abbau der organischen Substanz zu. Das bewirkt auch

eine Freisetzung von Phosphaten, die aufgrund der geringen Sorptionskapazität der eisen- und aluminiumarmen Hochmoorböden bioverfügbar und auch auswaschbar sind. Auf Niedermoorstandorten in Niedersachsen herrscht hingegen eine ähnliche P-Dynamik vor wie in Mineralböden, weil diese meist aschereich und reich an Eisen sind. (Scheffer, 1999)

Insbesondere im Norden und Westen Niedersachsens ist aufgrund langjähriger Düngung infolge einer hohen Viehbesatzdichte und überwiegend leichten Böden damit zu rechnen, dass viele Oberböden mit leicht verfügbarem Phosphor überversorgt sind, wodurch Phosphorverluste und eine Gefährdung der Grund- und Oberflächengewässer durch Auswaschung begünstigt werden (Werner et al. 2006, Römer 2014, Scheffer 1999, Eckhardt & Leinweber 1997, Godlinski et al. 2003, Tetzlaff, 2006). Das tatsächliche Ausmaß der Überversorgung niedersächsischer Böden mit Phosphor lässt sich nicht abschätzen, da die erforderlichen Daten zur P-Versorgung nicht öffentlich zur Verfügung stehen (Römer, 2014). Aufgrund des hohen Anteils an potenziell gedrännten Flächen im Nordwesten Niedersachsens (Tetzlaff, 2006, Tetzlaff et al. 2008) wird Phosphat aus der Dränzone zum großen Teil auch direkt in die Oberflächengewässer eingetragen und nur zu einem geringeren Anteil über Versickerung dem Grundwasser zugeführt, so dass die Phosphatkonzentrationen im Grundwasser in erster Linie geogen geprägt sind.

In Fließgewässern und Seen kommt Phosphor unter natürlichen Bedingungen nur in sehr geringen Konzentrationen vor und stellt den limitierenden Faktor für das Pflanzenwachstum dar. Durch anthropogene Einflüsse werden zusätzlich punktuell und diffus Nährstoffe eingetragen, die in den Gewässern zu Eutrophierungserscheinungen führen (Kunkel et al. 2004, NLWKN 2014a).

Wenn reduziertes Grundwasser als Basisabfluss in Fließgewässer gelangt, findet ein Milieuwechsel zu aeroben und oxidierenden Bedingungen statt (Foppen & Griffioen, 1995). In der Folge werden im Grundwasser enthaltene Eisen(II)- und Mangan(II) zu Eisen(III) bzw. Mangan(IV) unter Bildung schwerlöslicher Oxide und Hydroxide oxidiert (Verockerung). Phosphate können dann entweder direkt als schwerlösliche Eisen(III)- und Mn(IV)-Phosphate ausgefällt oder durch Sorption an Fe(III)-Oxidhydraten aus dem Wasser entfernt werden (Co-Fällung) (Foppen & Griffioen, 1995; Richardson & Craft, 1995 sowie Mitch & Goselink 1993 zitiert in Riemersma et al., 2006). Dadurch kann ein bedeutender Anteil des ursprünglich im Grundwasser enthaltenen Phosphats dem Fließgewässer entzogen und im Gewässersediment festgelegt werden. Über Resorptionsprozesse oder auch eine Remobilisierung unter reduzierenden Bedingungen kann dieses Phosphat jedoch auch wieder in den Nährstoffkreislauf gelangen.

In stehenden Gewässern wird die Phosphatdynamik zusätzlich durch die Zirkulationsdynamik und P-Kreisläufe im Gewässer geprägt.

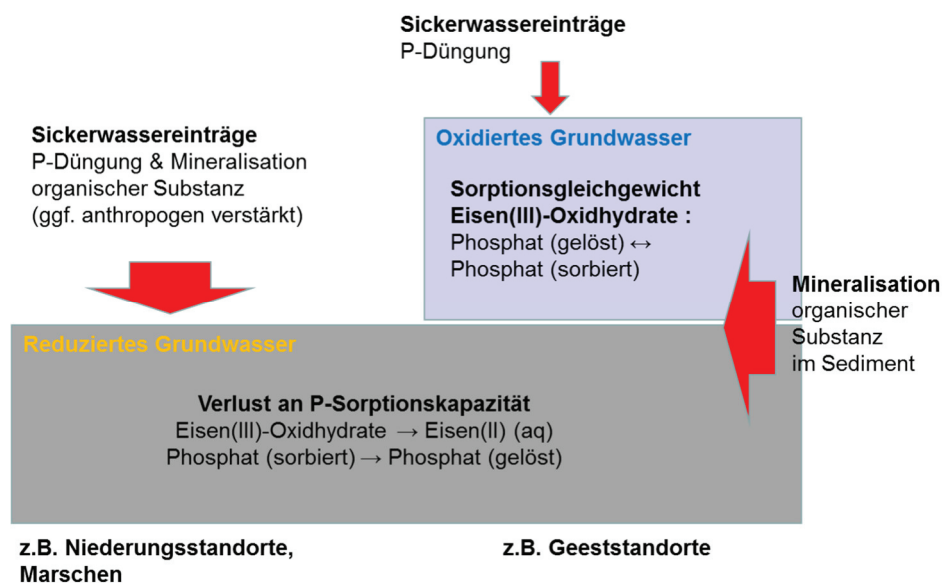


Abbildung 1: Phosphatdynamik im Grundwasser: Umsatzprozesse und Phosphatquellen

4 Material und Methoden

4.1 Probenahme, Analytik und Datenaufbereitung

Der vorliegenden Veröffentlichung liegen Gütedaten der Grundwassergütemessstellen aus den Niedersächsischen Landesmessprogrammen Grundwassergüte und Wasserrahmenrichtlinie (NLWKN, 2014b) zugrunde. Der vorliegende Arbeitsdatensatz enthält insgesamt 1107 Messstellen.

Die Phosphatkonzentrationen liegen überwiegend als Orthophosphatkonzentrationen vor. In einigen Fällen wurde auch Gesamtphosphat bestimmt. Sofern Doppelbestimmungen vorliegen, zeigen sich gute Übereinstimmungen zwischen den Orthophosphat- und Gesamtphosphatgehalten, so dass hier beide Parameter als Phosphat zusammengefasst betrachtet werden.

Die Analyse der Orthophosphatgehalte erfolgt standardmäßig an membranfiltrierten Proben. Für die Analytik werden, je nach ausführendem Labor und gültigen Bestimmungen, verschiedene Verfahren eingesetzt, wie die kontinuierliche Durchflussanalyse (DIN EN ISO 15681-2) und das photometrische Verfahren mittels Ammoniummolybdat (DIN EN ISO 6878).

Die Tiefenlage der Messstellenfilter wird anhand der Überdeckung des Messstellenfilters durch das Grundwasser (Grundwasserüberdeckung) in drei Klassen eingeteilt: flach verfiltert < 10 m, mitteltief verfiltert von 10-30 m und tief verfiltert mit > 30 m Grundwasserüberdeckung.

Eine naturräumliche Unterteilung Niedersachsens dient als Basis für die Untersuchung und Darstellung verschiedener Einflussfaktoren. Die naturräumliche Gliederung unterscheidet

vier Naturräume, die Marschregionen, Niederungsregionen, Geestregionen und Bergregionen. Diesen Naturräumen liegen die hydrogeologischen Räume der HÜK500 (LBEG, 2015) in vereinfachter Form zugrunde. Die Regionen stellen keine homogenen Einheiten dar, sondern ein Mosaik gebietstypischer Landschaftselemente (z.B. Niederungsbereiche und Moore innerhalb der Geestgebiete, Deckschichten und Talsedimente aus Lockergestein in Festgesteinsgebieten, etc.).

Hintergrundwerte für Phosphat wurden einer bundesweiten Auswertung der BGR und der staatlichen geologischen Dienste (Wagner et al., 2014) auf Basis hydrogeochemischer Einheiten im Maßstab 1:200.000 entnommen. Der Hintergrundwert entspricht hier dem 90%-Quantil der Messwerte.

Den einzelnen Messstellen wurden die flächenbezogenen Informationen der relevanten geologischen Kartenwerke zugeordnet:

- Hydrogeologische Räume und Teilräume (Hydrogeologische Übersichtskarte 1:500.000 HÜK500, LBEG, 2015)
- Hydrogeologische Einheiten (= Ausgangssubstrate), HÜK500.
- Hintergrundwerte für Phosphat (Wagner et al., 2014)
- Landnutzung (ATKIS DLM, LGLN, vereinfacht)

Alle folgenden Konzentrationsangaben in mg/l beziehen sich ausschließlich auf Phosphat als PO_4 (mg PO_4/l).

4.2 Grundlegende Auswertungen

Verwendet wurden jeweils die aktuellen Jahresmittelwerte für das Jahr 2016, fehlende Werte wurden durch den jeweils aktuellsten Jahresmittelwert aus dem Zeitraum 2007 bis 2016 ergänzt. Pro Jahr liegen für die Messstellen je nach Messprogramm 1 bis 2 Messwerte vor (Frühjahrs- und ggf. Herbstbeprobung).

Die Verteilung der Messwerte und ihr Verhältnis zu Schwellen- und Hintergrundwerten wird

kartografisch dargestellt und tabellarisch zusammengefasst. Box-Whisker-Diagramme (Abbildung 2) veranschaulichen die Verteilung der Messwerte in Abhängigkeit von Auswerteregionen, hydrogeologischen Einheiten, der Landnutzung, dem Redoxzustand des Grundwassers, dem Flurabstand und der Grundwasserüberdeckung (siehe Abbildung 4, Abbildung 6 - Abbildung 13).

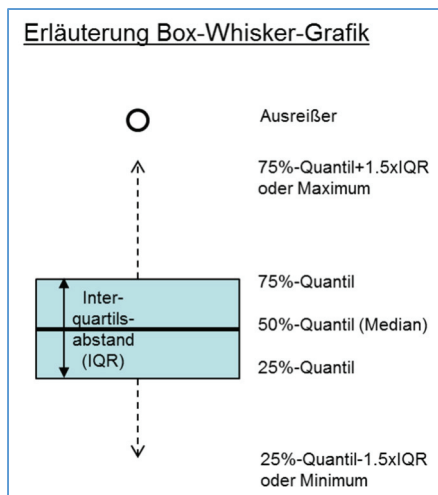


Abbildung 2: Interpretationshilfe Box-Whisker-Plot (IQR = Interquartilsabstand = $Q_{75} - Q_{25}$)

4.3 Hauptkomponentenanalyse

In diesem Bericht dient eine Hauptkomponentenanalyse der Untersuchung von Zusammenhängen zwischen Phosphatgehalten, anderen Güteparametern und der Messstellentiefe und ermöglicht es, Rückschlüsse auf relevante Einflussfaktoren zu ziehen.

Die Hauptkomponentenanalyse ist ein Verfahren, um umfangreiche Datensätze zu strukturieren, zu vereinfachen und zu veranschaulichen. Dazu wird die Varianz einer Vielzahl statistischer Variablen durch eine geringere Zahl möglichst aussagekräftiger Linearkombinationen (die „Hauptkomponenten“) ausgedrückt. Verschiedene Autoren haben das Verfahren zur Analyse von Grundwassergütedaten auf wesentliche Einflussfaktoren in unterschiedlichen Zusammenhängen eingesetzt (z.B. Rao et al., 2007, McLeod et al., 2017, Abou Zakhem et al., 2017).

Das Verfahren ist in Lehrbüchern der multivariaten Statistik eingehend beschrieben (z. B. Bahrenberg et al. (1992)). Im Ergebnis wird der Datensatz durch virtuelle Variablen, die Hauptkomponenten, beschrieben. Sie sind voneinander unabhängig (d.h. sie korrelieren nicht miteinander) und fassen die Gemeinsamkeiten der einzelnen Variablen so zusammen, dass die Variabilität der Daten mit wenigen Hauptkomponenten möglichst gut beschrieben wird. Die Ausgangsvariablen sind mit diesen Hauptkomponenten korreliert. Als Ausgangsvariablen wurden die Parameter Sauerstoff, Nitrat, Nitrit, Ammonium, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan, Sulfat, Chlorid, Säureka-

pazität bei pH 4,3, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit sowie die Kennwerte Flurabstand, Grundwasserüberdeckung berücksichtigt.

Die Korrelationen zwischen Hauptkomponenten und Ausgangsvariablen werden als Ladungen bezeichnet. Anhand der Korrelationen/Ladungen der einzelnen Variablen lassen sich die Hauptkomponenten inhaltlich interpretieren. Darüber hinaus erhält jede Messstelle einen sogenannten Score-Wert, mit dem das Gewicht der Messstelle für die jeweilige Hauptkomponente beschrieben wird. Die Scores können positive oder negative Werte annehmen. Mit Hilfe der Scores können die Hauptkomponenten räumlich dargestellt und analysiert werden. Für die Hauptkomponentenanalyse müssen die Variablen mindestens intervallskaliert und möglichst normalverteilt sein.

Tief verfilterte Grundwassermessstellen (siehe Kapitel 4.1) wurden dabei von der Hauptkomponentenanalyse ausgenommen, weil die Phosphatgehalte hier überwiegend auf geogene Einflüsse zurückzuführen sind und mögliche anthropogene Einflüsse sehr wahrscheinlich keine Rolle spielen (siehe Kapitel 3).

Die einzelnen Güteparameter als Ausgangsvariablen weisen eine schiefe, nicht normalverteilte Häufigkeitsverteilung auf. Daher gehen logarithmierte Variablen in die Analyse ein. Für die meisten Parameter konnte so eine Normalverteilung oder annähernde Normalverteilung hergestellt werden. Lediglich die Parameter Eisen und Nitrat weisen nach der Logarithmierung eine zweigipfelige Verteilung auf.

Für die Hauptkomponentenanalyse wurden darüber hinaus Messstellen mit einer Phosphatkonzentration > 4 mg/l nach Vorversuchen von der Analyse ausgeschlossen. Bei den insgesamt 12 Messstellen handelt es sich ausschließlich um Messstellen aus begrenzten Gebieten der Unterwesermarsch und der Unteren Elbmarsch. Sie zeichnen sich im Gegensatz zu den übrigen Messstellen durch extreme Phosphatgehalte, deutlich erhöhte Salzgehalte und einen im Verhältnis zu Phosphat deutlich geringeren Eisen- und Mangananteil aus. Sie dominieren die Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse und verzerren dadurch

die Ergebnisse für den restlichen Messstellenanteil deutlich. Auch in der landesweiten Analyse und der Einzelfallbetrachtung wurde die Sonderstellung dieser Messstellen deutlich.

In der Hauptkomponentenanalyse wurden alle 5 Hauptkomponenten mit einem Eigenwert > 1 extrahiert. Die Anzahl signifikanter Hauptkomponenten wurde mit einem Scree-Test bestimmt (Catell, 1966).

Die Hauptkomponentenanalyse wurde mit der Statistiksoftware R (R Core Team, 2016) und dem R-Zusatzpaket psych (Revelle, 2018) durchgeführt.

4.4 Potentielle Phosphatfällung beim Übergang in Oberflächengewässer

Das Potential für eine Phosphatfällung beim Übertritt vom Grundwasser in das Oberflächengewässer lässt sich näherungsweise aus den Gehalten an Eisen, Mangan und Phosphat abschätzen. Ein Indikator für die Phosphatfällung beim Übergang ist das Verhältnis der

Stoffmenge von Eisen und Mangan zu Phosphat. Eine Auswertung erfolgt kartografisch, nach den Tiefenbereichen getrennt, über das für jede Messstelle bestimmte molare Verhältnis der Summe aus Eisen und Mangan zu Phosphat.

4.5 Einzelfallbetrachtungen

Für ausgesuchte Messstellen des WRRL-Überblicksmessnetzes wurden Einzelfallbetrachtungen durchgeführt, um eventuelle Auffälligkeiten und Hinweise auf anthropogene Einflüsse festzustellen und die potentielle Ausstragsgefährdung für Oberflächengewässer abzuschätzen. Die Einzelfallbetrachtung konzentriert sich dabei auf Messstellen, mit auffällig erhöhten Phosphatgehalten, die sowohl den Schwellenwert von $0,5$ mg/l überschreiten als auch den für die jeweilige hydrogeochemische Einheit angegebenen Hintergrundwert. Die Messstellen wurden in drei Gruppen nach folgenden Kriterien zusammengefasst:

- Gruppe 1 enthält flach verfilterte Messstellen (Grundwasserüberdeckung < 10 m, siehe Kapitel 4.1) im reduzierten Grundwasser, bei denen der Phosphatgehalt den Schwellenwert und den Hintergrundwert übersteigt.
- Gruppe 2 enthält analog zu Gruppe 1 flach verfilterte Messstellen mit Schwellen- und Hintergrundwertüberschreitung, jedoch mit oxidiertem Grundwasser.
- Gruppe 3 enthält die Messstellen mit den höchsten Phosphatgehalten > 10 mg/l, unabhängig von der Filtertiefe.

Gegenstand der Einzelfallbetrachtung war die Analyse der geologischen Situation der Messstelle anhand der Bohrprofile (z.B. Hinweise auf Stockwerkstrennungen), der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers und die zeitliche Entwicklung ausgewählter Güteparameter anhand der einzelnen Messwerte.

Die Zeitreihenauswertung beinhaltet eine visuell-qualitative Analyse der Entwicklungen von Phosphat und weiterer Güteparameter im Zeitraum von 2000 bis 2016. Als zusätzliche Güteparameter wurden die Konzentrationen von Sauerstoff, Eisen, Ammonium und DOC (als Indikatoren für geogene P-Quellen und Umsatzprozesse) sowie die Konzentrationen von Nitrat, Chlorid und Kalium (als Indikatoren für anthropogener Einflüsse) den Phosphatkonzentrationen gegenübergestellt. Diese Betrachtung erfolgt anhand der jeweiligen Messwerte.

Für jede Messstelle wurde ein Datenblatt mit 3 Diagrammen zur Darstellung und Analyse der Zeitreihen erzeugt (siehe Abbildung 20):

- Diagramm 1: Jahresmittelwerte Phosphat, Gesamttrend 2000-2016 (schwarze Linie, nur wenn signifikant) und 6-Jahrestrend 2011-2016 (grüne Linie, nur wenn signifikant)

- Diagramm 2: Messwerte Phosphat im Vergleich zu den Messwerten der Parameter Ammonium, DOC, Eisen und Sauerstoff

- Diagramm 3: Messwerte Phosphat im Vergleich zu den Messwerten der Parameter Nitrat und Chlorid

4.6 Trends der Phosphatgehalte im Grundwasser im landesweiten Überblick

Für eine Einordnung der zeitlichen Entwicklung der Phosphatkonzentration wurde der lineare Trend der Phosphatkonzentrationen für zwei Vergleichszeiträume bestimmt.

- Der Langzeittrend umfasst den Datenzeitraum von 2000 bis 2016, nur vollständige Zeitreihen wurden berücksichtigt.
- Der 6-Jahrestrend (Kurzzeittrend) beinhaltet den aktuellen Zeitraum 2011 bis 2016.

Die Trendsignifikanz wurde nach dem Signifikanztest von Mann-Kendall (Mann, 1945,

Kendall 1975) für ein Signifikanzniveau von $\alpha=0.1$ bestimmt. In der Auswertung werden nur signifikant steigende und fallende Trends berücksichtigt.

Die Trends werden kartografisch für alle Messstellen und separat für Messstellen mit Phosphatgehalten über 0,375 mg/l dargestellt. Dieser Wert entspricht 75% des Schwellenwertes und damit der nach § 10 GwV geforderten Ausgangskonzentration für die Einleitung von Maßnahmen zur Trendumkehr bei signifikant steigenden Trends. In der Auswertung wird dieser „Warnwert“ als Schwelle für deutlich erhöhte Phosphatgehalte zugrunde gelegt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Verteilung der Phosphatgehalte im Grundwasser

Landesweit wurden 2016 im Grundwasser Jahresmittelwerte der Phosphatkonzentrationen zwischen $< 0,005$ mg/l und 31 mg/l gemessen. Die Mediankonzentration in den 1107 ausgewerteten Messstellen beträgt 0,075 mg/l, der Mittelwert aller Konzentrationen beträgt 0,76 mg/l. In 157 Messstellen (14 %) liegen die Konzentrationen über dem Schwellenwert (Tabelle 2).

Dabei weisen die Phosphatkonzentrationen in Niedersachsen charakteristische, großräumige Verteilungsmuster auf (Abbildung 3). Hohe ($> 0,5$ mg/l) und sehr hohe (> 10 mg/l) Phosphatkonzentrationen oberhalb des Schwellenwertes treten verbreitet in den Marschgebieten auf. In der Unterweser-Marsch und in der Elbmarsch werden in einzelnen Messstellen die landesweiten Extremwerte mit > 10 mg/l (Maximum 31 mg/l) gemessen.

Erhöhte Phosphatgehalte finden sich auch in den pleistozänen Niederungsgebieten mit einer breiten Spannweite von geringen ($> 0,1$ mg/l) bis hohen ($> 0,5$ mg/l) Phosphatkonzentrationen im Grundwasser. Tendenziell finden sich in den Niederungsgebieten Westniedersachsens (Ems, Leda-Jümme, Hunte) häufig erhöhte und hohe Konzentrationen, während in

der Weser-Aller-Leine-Niederung nur vereinzelt mittlere bis hohe Konzentrationen auftreten.

In den Geestgebieten herrschen überwiegend geringe ($< 0,1$ mg/l) bis mittlere ($< 0,3$ mg/l) Konzentrationen im Grundwasser vor. Eine Ausnahme stellt die Oldenburg-Ostfriesische Geest dar, die sich mit mittleren bis hohen Konzentrationen deutlich von den übrigen Geestgebieten abhebt. Die Bergregionen weisen dagegen eher geringe bis mittlere Konzentrationen auf. Der Schwellenwert wird hier nur in drei Einzelfällen (siehe Kapitel 5.10) überschritten.

Die regionalen Konzentrationsniveaus und die Verteilung der Schwellenwertüberschreitungen bleiben in allen drei Tiefenstufen der Grundwasserüberdeckung grundsätzlich erhalten. Allerdings nimmt die Häufigkeit von Schwellenwertüberschreitungen mit zunehmender Grundwasserüberdeckung von 10 % in den flach verfilterten Messstellen auf 24 % in den tief verfilterten Messstellen (Tabelle 2) zu.

Die regionale Verteilung der Hintergrundwerte spiegelt die bereits dargestellte Verteilung der Phosphatkonzentrationen im Grundwasser

wieder. Die durch Festgesteine geprägten Bergregionen weisen mit maximal 0,46 mg/l die geringsten Hintergrundkonzentrationen auf, in den Geestregionen und in den Niederungsregionen zwischen 0,16 und 1,06 mg/l. In den Marschregionen werden Hintergrundwerte von 4,39 mg/l erreicht.

In den Marschen, der Oldenburg-Ostfriesischen Geest und in den pleistozänen Niederungsgebieten überschreiten die Hintergrundwerte den Schwellenwert. Hieraus folgt unmittelbar, dass für große Teile Niedersachsens abweichende Schwellenwerte gemäß § 5 Abs. 3 GwV definiert werden müssten, die mindestens auf dem Niveau der Hintergrundwerte liegen sollten (siehe auch Tabelle 2).

Von den insgesamt 157 Grundwassermessstellen mit Schwellenwertüberschreitung liegen 72 Messstellen auch über den Hintergrundwerten und weisen demnach auffällig erhöhte Konzentrationen auf. Aus der Gruppe der flachen und mittel tiefen Messstellen (Grundwasserüberdeckung < 30 m) weisen insgesamt 50 Messstellen auffällig erhöhte Phosphatkonzentrationen oberhalb der Schwellen- und Hintergrundwerte auf. Das entspricht 46 % der Messstellen mit Schwellenwertüberschreitung. Von den tiefen Messstellen (Grundwasserüberdeckung > 30 m) sind 22 Messstellen (47 %) betroffen. (siehe auch Tabelle 2, Abbildung 3).

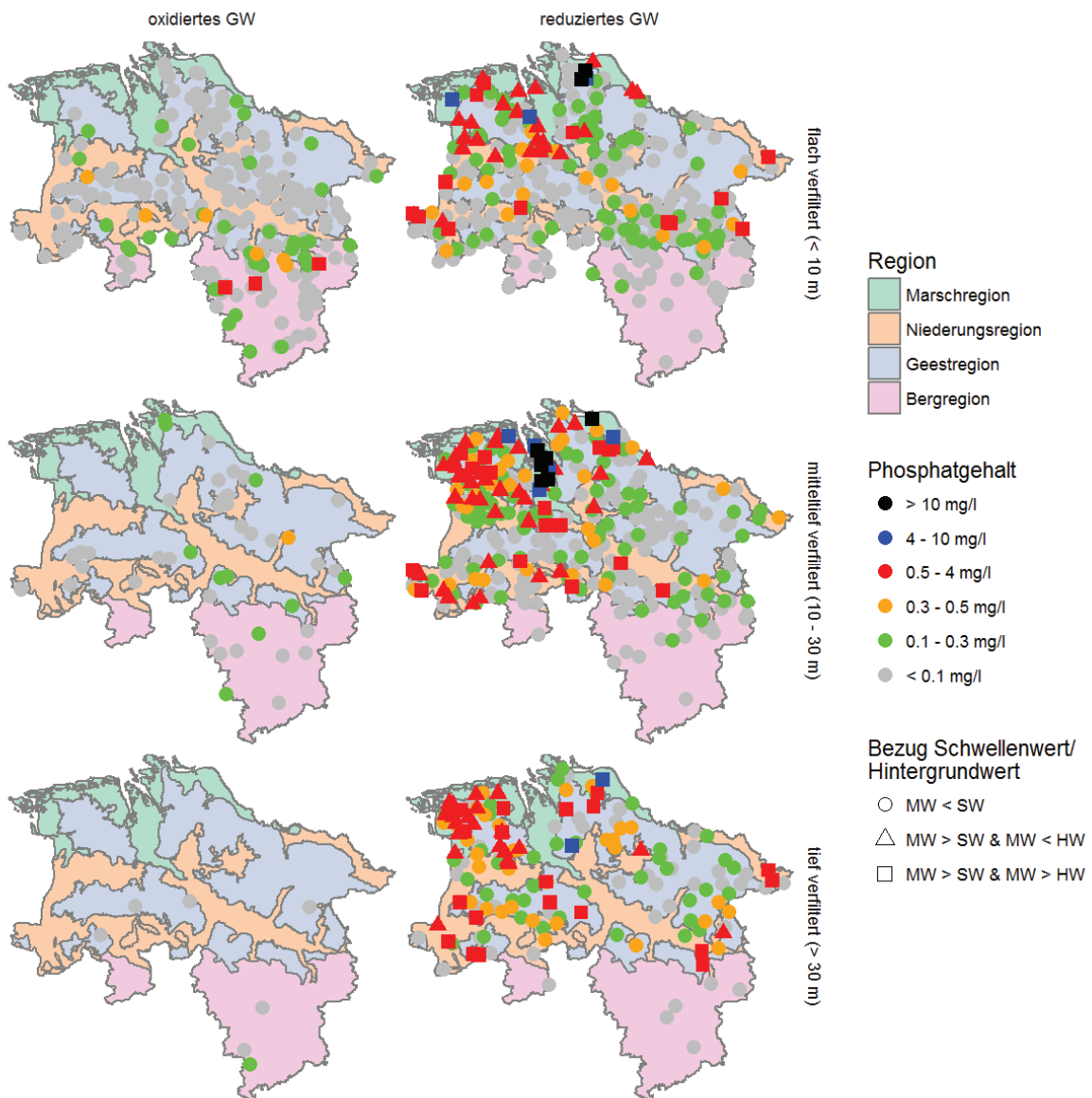


Abbildung 3 Jahresmittelwerte der Phosphatgehalte (2016) im Grundwasser Niedersachsens nach Grundwasserüberdeckung und Redoxzustand im Verhältnis zu Schwellenwert und Hintergrundwert.

Tabelle 2: Jahresmittelwerte der Phosphatgehalte (2016) im Grundwasser Niedersachsens. MW = Messwert, SW=Schwellenwert (=0,5 mg/l), HW=Hintergrundwert.

Phosphatgehalte nach Regionen						
	Einheit	Marsch-region	Niederungs-region	Geest-region	Berg-region	Gesamt
Messwerte	Anzahl	100	319	535	153	1107
Minimum	mg/l	0,03	0,005	0,006	0,005	0,005
Mittelwert	mg/l	2,51	0,24	0,2	0,1	0,76
Median	mg/l	0,64	0,09	0,06	0,06	0,075
Maximum	mg/l	30,7	3,99	6,13	1,75	30,7
gering (< 0,1 mg/l)	Anzahl	11	168	321	121	621 (56 %)
mittel (> 0,1 mg/l)	Anzahl	15	78	121	25	239 (22 %)
erhöht (> 0,3 mg/l)	Anzahl	15	25	46	4	90 (8 %)
hoch (> 0,5 mg/l)	Anzahl	43	48	45	3	139 (12 %)
sehr hoch (> 4 mg/l)	Anzahl	16	0	2	0	18 (1 %)
HW Minimum	mg/l	4,39	0,16	0,17	0	0
HW Maximum	mg/l	4,39	1,06	1,06	0,46	4,39
MW > SW	Anzahl	59	48	47	3	157 (14 %)
HW > SW	Anzahl	100	317	79	0	496 (45 %)
MW > HW	Anzahl	16	22	47	29	114 (10 %)
MW > HW > SW	Anzahl	16	20	12	0	48 (4 %)
MW > SW > HW	Anzahl	0	2	19	3	24 (2 %)
MW > SW & MW > HW	Anzahl	16	22	31	3	72 (7 %)
Phosphatgehalte nach Grundwasserüberdeckung						
		flach verfiltert (< 10 m)	mitteltief verfiltert (< 30 m)	tief verfiltert (> 30 m)		Gesamt
Messwerte	Anzahl	563	347	197		1107
Minimum	mg/l	0,005	0,005	0,005		0,005
Mittelwert	mg/l	0,26	0,62	0,44		0,44
Median	mg/l	0,06	0,1	0,22		0,1
Maximum	mg/l	24,5	30,7	9,34		30,7
gering (< 0,1 mg/l)	Anzahl	388	170	63		621
mittel (> 0,1 mg/l)	Anzahl	107	82	50		239
erhöht (> 0,3 mg/l)	Anzahl	23	30	37		90
hoch (> 0,5 mg/l)	Anzahl	40	54	45		139
sehr hoch (> 4 mg/l)	Anzahl	5	11	2		18
HW Minimum	mg/l	0	0	0		0
HW Maximum	mg/l	4,39	4,39	4,39		4,39
MW > SW	Anzahl	45 (10 %)	65 (19 %)	47 (24 %)		157
HW > SW	Anzahl	222 (39 %)	180 (52 %)	94 (48 %)		496
MW > HW	Anzahl	45 (8 %)	37 (11 %)	32 (16 %)		114
MW > HW > SW	Anzahl	15 (3 %)	21 (6 %)	12 (6 %)		48
MW > SW > HW	Anzahl	6 (1 %)	8 (2 %)	10 (5 %)		24
MW > SW & MW > HW	Anzahl	21 (4 %)	29 (8 %)	22 (11 %)		72

5.2 Einfluss der Geologie

Die hydrogeologischen Einheiten stellen die Verbreitung der anstehenden Ausgangssubstrate dar. Die Gebiete der Küstenablagerungen stechen mit hohen Messwerten deutlich hervor, die Gebiete der pleistozänen Gletscher- und Flussablagerungen sowie Dünen und Flugsande weisen viele Schwellenwertüberschreitungen auf, auch wenn die Konzentrationsschwerpunkte unterhalb der Schwellenwerte bleiben. Auch die Mooregebiete weisen bei einer relativ großen Spannweite tendenziell erhöhte Konzentrationen auf, darunter auch

Schwellenwertüberschreitungen (Abbildung 4). Unsicherheiten ergeben sich dadurch, dass eine Messstelle nicht zwangsläufig in der oberflächennah ausgewiesenen Substratklasse liegen muss, sondern auch unterhalb in einem anderen Sediment verfiltert sein kann. Dies trifft insbesondere auf die Mooregebiete und die Dünen- und Flugsandgebiete zu, in denen viele Grundwassermessstellen in den darunterliegenden pleistozänen Ablagerungen verfiltert sind, so dass ein hydraulisch-hydrochemischer Kontakt nicht immer vorhanden ist.

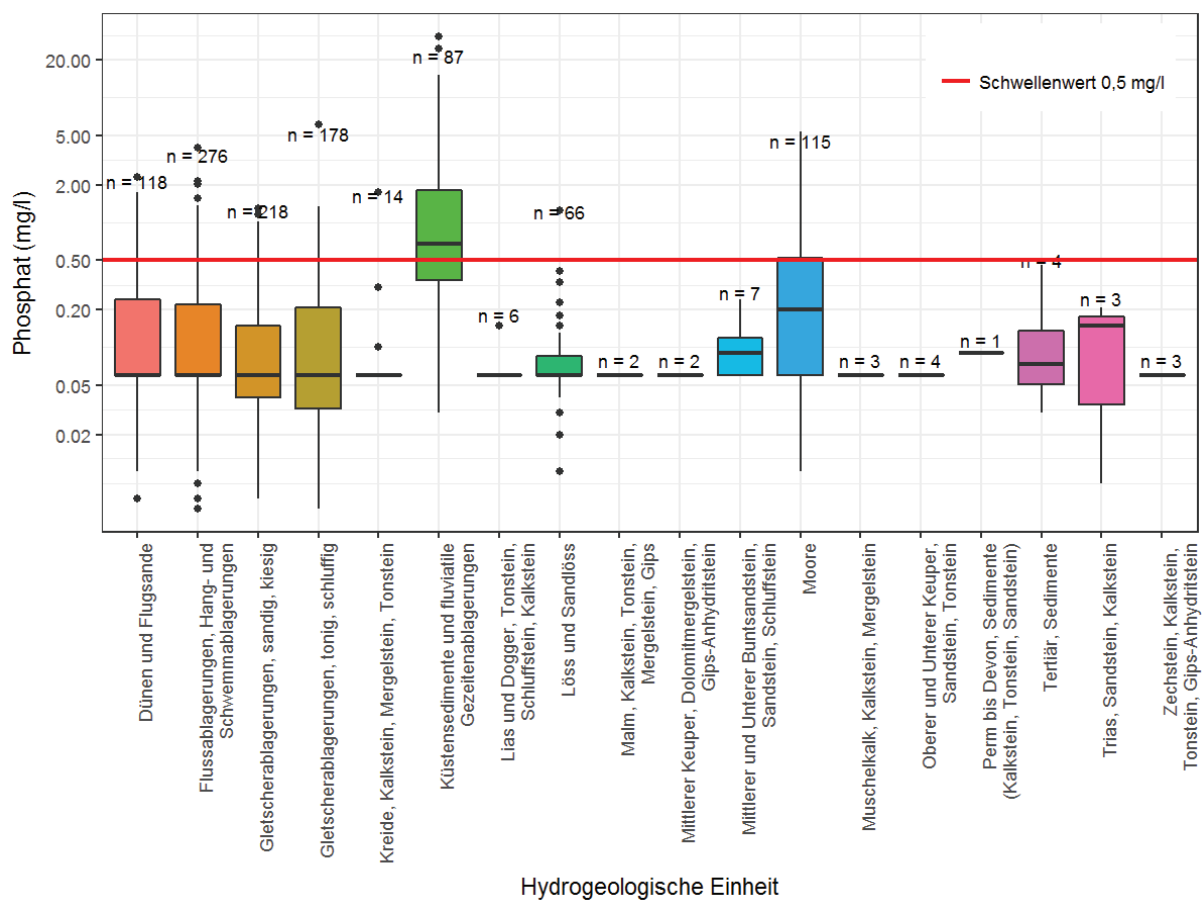


Abbildung 4: Boxplots der Phosphatkonzentration nach hydrogeologischer Einheit (Rote Linie: Phosphat-Schwellenwert 0,5 mg/l).

5.3 Einfluss der Redoxverhältnisse

Die Redoxbedingungen bestimmen die Stabilität der Eisen(III)-Oxide und Hydroxide und somit indirekt auch die Phosphatgehalte. Zur Unterscheidung von oxidiertem und reduziertem Grundwasser werden in der Literatur unterschiedliche Sauerstoffgehalte zwischen 0,5 bis

4 mg/l angegeben (Kunkel et al., 2004, Wendland & Kunkel, 1999) herangezogen. Zur Unterscheidung wurde für diesen Bericht ein Sauerstoffgehalt von 2 mg/l festgelegt.

Von den 1107 Grundwassermessstellen mit Angaben zur Phosphatkonzentration weisen

283 oxidierende und 827 reduzierende Bedingungen auf.

Bei geringen Flurabständen zeigen sich in den Niederungs- und Geestregionen deutlich mehr Messstellen im reduzierten Grundwasser als im oxidierten Grundwasser (Abbildung 5a). Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei geringen Flurabständen aufgrund des Kontakts des Grundwassers mit der Bodenzone eine Sauerstoffzehrung aufgrund der schlechten Durchlüftung und Wassersättigung der Böden sowie der Verfügbarkeit organischer Substanz eher einsetzt als bei hohen Flurabständen. Hohe Flurabstände kennzeichnen tendenziell besser belüftete Böden, so dass sauerstoffhaltiges Sickerwasser die Grundwasseroberfläche erreicht. Mineralisationsprozesse sind in der ungesättigten Zone von untergeordneter Bedeutung, da kaum mineralisierbare organische Substanz zur Verfügung steht. Entsprechend

ist die Anzahl von Grundwassermessstellen im oxidierten Grundwasser in den Niederungsgebieten, den Geestgebieten und Bergregionen unabhängig vom Flurabstand weitgehend gleichmäßig verteilt.

Mit zunehmender Tiefe des Messstellenfilters unter der Grundwasseroberfläche (Grundwasserüberdeckung) nimmt die Anzahl von Messstellen im oxidierten Grundwasser deutlich ab (Abbildung 5b). In den Niederungsregionen sind dabei deutlich mehr Messstellen im reduzierten Grundwasser verfiltert, da größere oxidierte Zonen nur lokal und lückenhaft im Bereich von Geestinseln ausgebildet sind. In der Geestregion sind bei flach verfilterten Messstellen etwas mehr oxidierte als reduzierte Messstellen vorhanden. Diese reflektieren das verbreitete Vorkommen einer oxidierten Zone im oberen Grundwasser in den Geestgebieten.

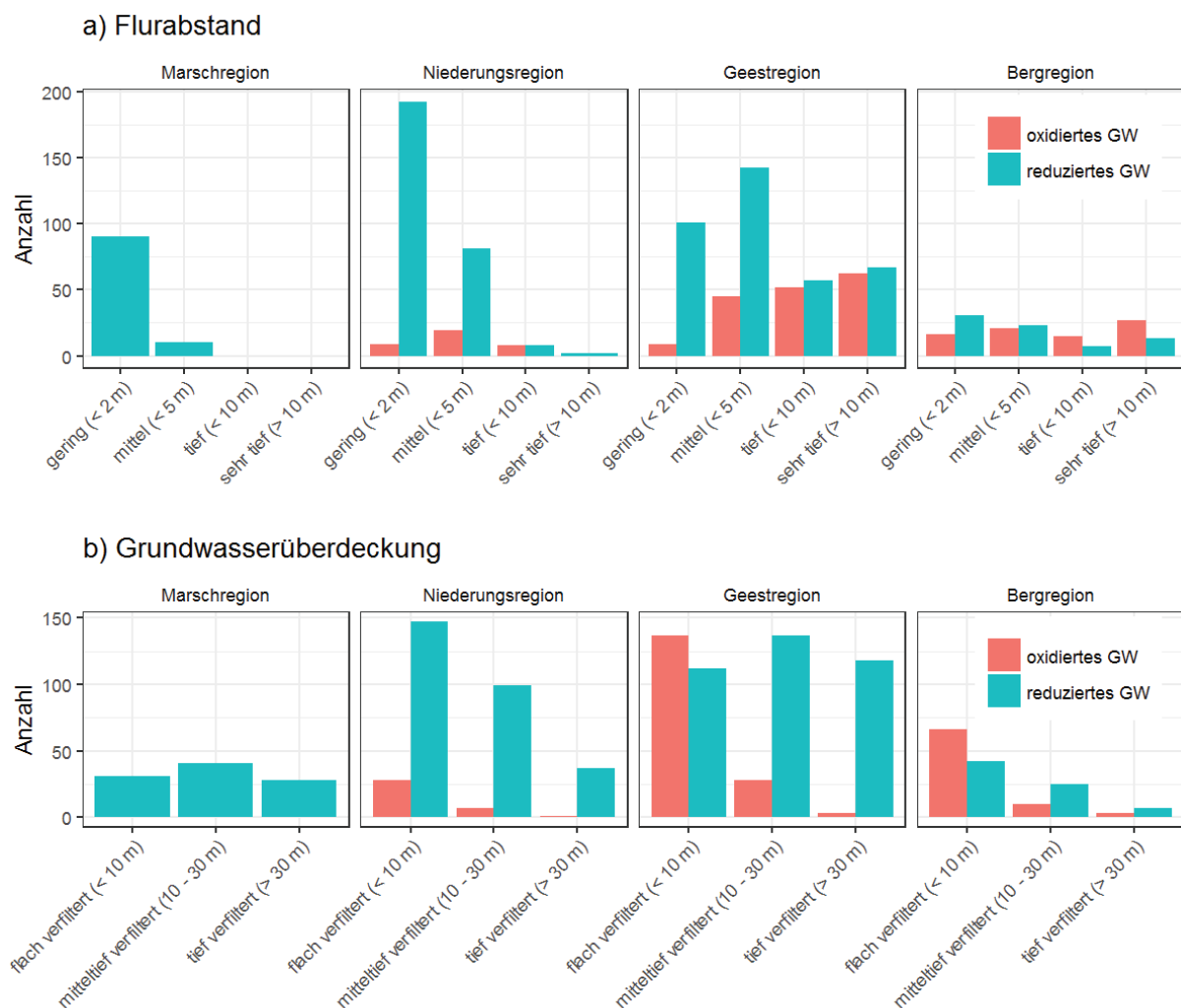


Abbildung 5: Anzahl Grundwassermessstellen im reduzierten und oxidierten Grundwasser nach Flurabstand a) und Grundwasserüberdeckung b) für die einzelnen Auswerteregionen.

Die Unterschiede zwischen den einzelnen Auswerteregionen illustriert Abbildung 6: In den Marschregionen liegen keine Grundwassermessstellen mit oxidierenden Verhältnissen. Die Phosphatkonzentrationen liegen überwiegend oberhalb des Schwellenwertes. In den Geest- und Niederungsregionen sind die Phosphatkonzentrationen unter reduzierenden Bedingungen deutlich höher als unter oxidierenden Bedingungen. Schwellenwertüberschreitungen treten nur unter reduzierenden Bedingungen auf. In den Bergregionen ist kein bedeutender Unterschied zwischen den Phosphatgehalten im reduzierten und im oxidierten Grundwasser feststellbar. In dieser Auswerteregion sind insgesamt drei Schwellenwertüberschreitungen (siehe Kapitel 5.10) vorhanden, die im oxidierten Grundwasser auftreten (Abbildung 6). Da die Bergregionen geologisch sehr heterogen aufgebaut sind und insgesamt nur wenige Messstellen vorhanden sind, lassen

sich die Befunde nicht abschließend beurteilen.

Abgesehen von diesen 3 Ausnahmen treten alle festgestellten Schwellenwertüberschreitungen ausschließlich in reduziertem Grundwasser auf (154 Messstellen). Damit weisen 19% der Grundwassermessstellen mit reduzierenden Bedingungen und <1 % der Grundwassermessstellen mit oxidierenden Bedingungen Schwellenwertüberschreitungen auf.

Deutlich wird, dass mindestens in den Lockergesteinsregionen Niedersachsens reduzierte Grundwässer höhere Phosphatkonzentrationen aufweisen als oxidierte Grundwässer. Ähnliche Zusammenhänge gibt es auch für die Parameter Eisen, Ammonium und DOC. Eine Berücksichtigung der Redoxverhältnisse bei der Beurteilung der Phosphatgehalte ist daher sinnvoll.

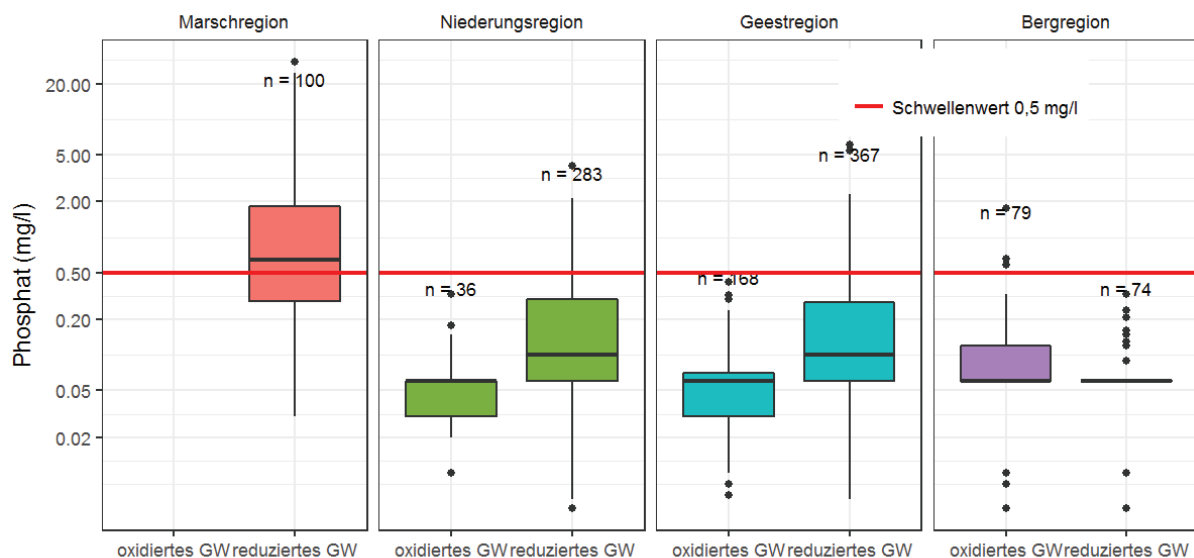


Abbildung 6: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Auswerteregion und Redoxstatus.

5.4 Einfluss der Grundwasserflurabstände

Der Grundwasserflurabstand ist ein wichtiger Faktor für die Vulnerabilität des Grundwassers durch Stoffeinträge aus der Bodenzone. Geringe Flurabstände begünstigen den Stoffaustausch zwischen Grundwasser und der Bodenzone, während lange Sickerstrecken durch Sorptionsprozesse einen Rückhalt von Phosphat bewirken können. Entsprechend sollten anthropogene Phosphateinträge dadurch deutlich werden, dass die Phosphatgehalte mit zunehmendem Flurabstand abnehmen.

In flach verfilterten Messstellen mit oxidiertem Grundwasser ist jedoch in keiner Region eine Veränderung der Phosphatkonzentrationen in Abhängigkeit vom Flurabstand feststellbar (Abbildung 7). Auch liegen die Phosphatgehalte generell auf einem niedrigen Niveau. Aufgrund der Sorptionsprozesse wird die Phosphatkonzentrationen im Grundwasser durch das Austauschgleichgewicht zwischen Sediment und Grundwasser bestimmt (siehe Abschnitt 3). Sofern auf entsprechenden Böden ein nennenswerter Sickerwasseraustrag von Phosphat

in das Grundwasser stattfindet, kann eine Sorption während der Sickerwasserpassage sowie im oxidierten Grundwasser stattfinden.

In den Niederungsregionen und ansatzweise auch in den Geestregionen nehmen die Phosphatgehalte im reduzierten Grundwasser mit zunehmendem Flurabstand ab (Abbildung 7). Dieser Effekt kann, wie oben beschrieben, auf direkte anthropogene Einträge hinweisen. Er ist jedoch auch durch die Differenzierung unterschiedlicher Standorttypen in diesen Gebieten erklärbar, In diesen Regionen verweisen geringe und mittlere Flurabstände auf die typischen Niederungsstandorte, in denen hydro-morphe Böden mit hohem Humusgehalt vorherrschen (Gleyböden, Auenböden, Moorböden) und reduzierte Verhältnisse bereits nahe der Grundwasseroberfläche erreicht werden. Diese Böden stehen in direktem Kontakt mit dem Grundwasser. Die organische Substanz dieser Böden stellt eine wichtige Quelle für Phosphat dar, das durch Mineralisationsprozesse freigesetzt wird. Allerdings kann hier eine P-Düngung auf Böden mit geringer P-Sorptionskapazität (z.B. Sande, ehemalige Hochmoorflächen) ebenfalls erhöhte Sickerwasserausträge bewirken. Natürliche und anthropogene Quellen können daher hier nicht unterschieden werden. Höhere Flurabstände charakterisieren eher Geeststandorte, an denen (im Gegensatz zu den Niederungen) humusärmere Böden zu finden sind, die nicht in unmittelbarem Kontakt mit dem Grundwasser stehen.

Auch an diesen Standorten können Sorptionsprozesse in der ungesättigten Zone und im oxidierten Grundwasser oberhalb des reduzierten Grundwassers die Phosphatgehalte beeinflussen.

In flach verfilterten Messstellen mit reduziertem Grundwasser weisen weder die Bergregion noch die Marschregion gesicherte Abhängigkeiten zum Flurabstand auf (Abbildung 7). Die oben dargestellten Zusammenhänge gelten prinzipiell auch für die Marschen sowie für die Festgesteine und quartären Deckschichten in der Bergregion. Deutlich werden jedoch die beschriebenen geologischen Charakteristika der Marschen mit hohem und der Bergregion mit niedrigen Phosphatkonzentrationen im Grundwasser.

Abschließend lässt sich in den flach verfilterten Messstellen im oxidierten Grundwasser in keiner Region eine Veränderung der Phosphatgehalte mit zunehmendem Flurabstand feststellen. Die in allen Gebieten relativ geringen Phosphatgehalte der flach verfilterten Messstellen lassen sich als Gleichgewichtskonzentrationen der im Grundwasserleiter ablaufenden Sorptionsprozesse erklären. Die beobachteten Abnahmen im reduzierten Grundwasser der Geest- und Niederungsregion können durch Einträge aber auch durch eine flurabstandsabhängige Standortdifferenzierung erklärt werden. Eine Unterscheidung ist anhand der vorliegenden Grundwassergütedaten nicht möglich.

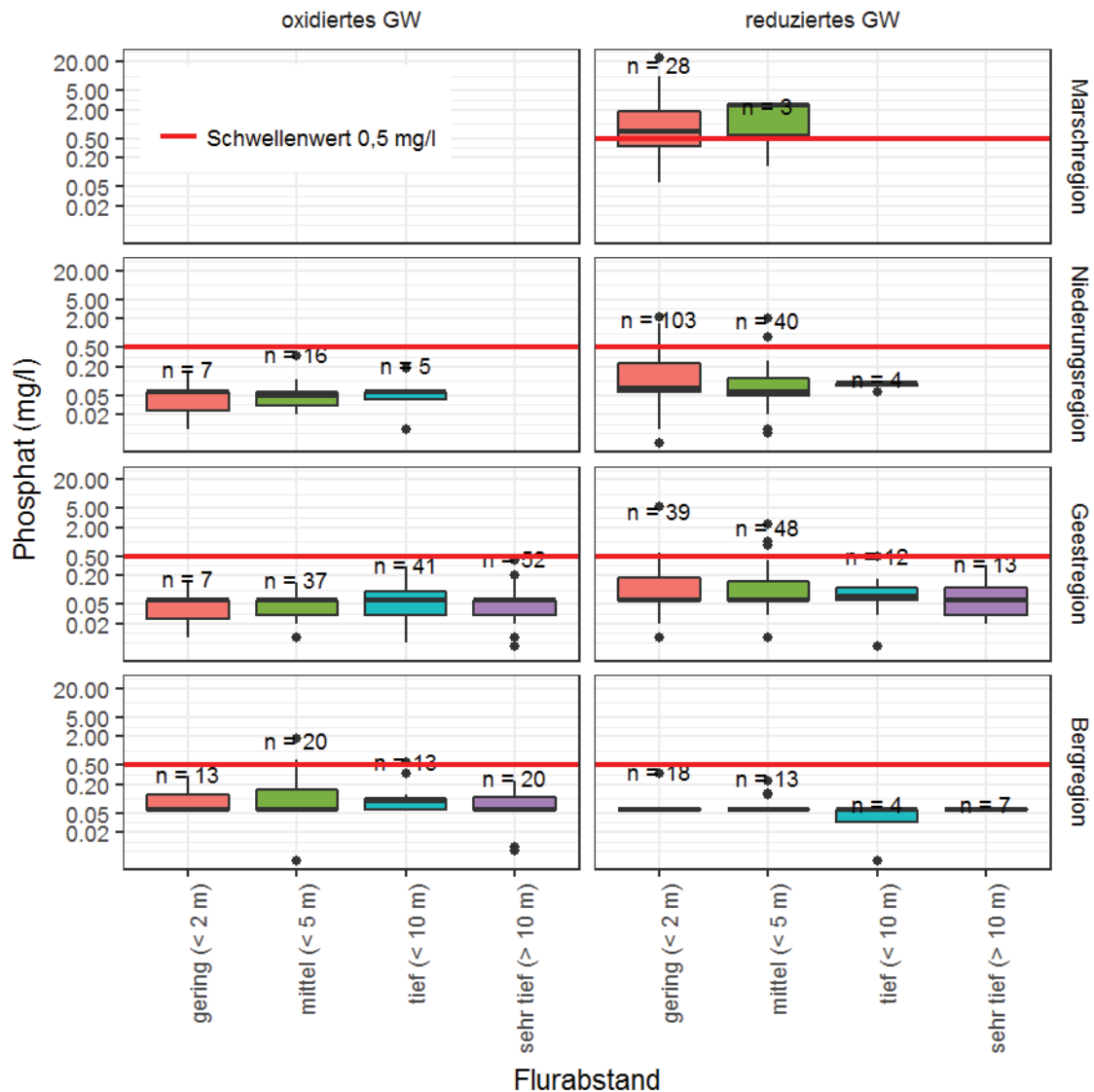


Abbildung 7: Boxplots der Phosphatkonzentration in flach verfilterten Messstellen nach Grundwasserflurabstand und Redoxstatus.

5.5 Einfluss der Grundwasserüberdeckung

Eine Konzentrationszunahme bei geringer werdender Grundwasserüberdeckung kann als Indiz für bedeutende, potentiell anthropogen verursachte Sickerwassereinträge gewertet werden. In den Marschen und im Bergland ist aber weder im reduzierten noch im oxidierten Grundwasser eine Abhängigkeit zur Grundwasserüberdeckung feststellbar. Auch im oxidierten Grundwasser der Niederungen und Geestgebiete zeigen sich keine Abhängigkeiten zur Grundwasserüberdeckung. Im reduzierten Grundwasser der Niederungen und (etwas schwächer ausgeprägt) der Geestgebiete zeigt sich dagegen mit zunehmender Grundwasserüberdeckung eine Zunahme der Phosphatkonzentrationen (Abbildung 8).

Im oxidierten Grundwasser wird der Phosphatgehalt im Wesentlichen durch das Sorptionsgleichgewicht mit dem an Eisen(III)-Oxidhydraten und Tonmineralen gebundenen Phosphat bestimmt. Das Sorptionsgleichgewicht hat auch einen puffernden Einfluss auf (möglicherweise anthropogen erhöhte) Sickerwassereinträge. Im reduzierten Grundwasser findet durch die Reduktion von Eisen(III)-Oxidhydraten mit zunehmender Tiefe und Grundwasseralter ein fortschreitender Verlust an Sorptionskapazität und in der Folge eine Anreicherung von Phosphat statt. Anhaltspunkte für bedeutende direkte anthropogene Einträge liegen demnach nicht vor.

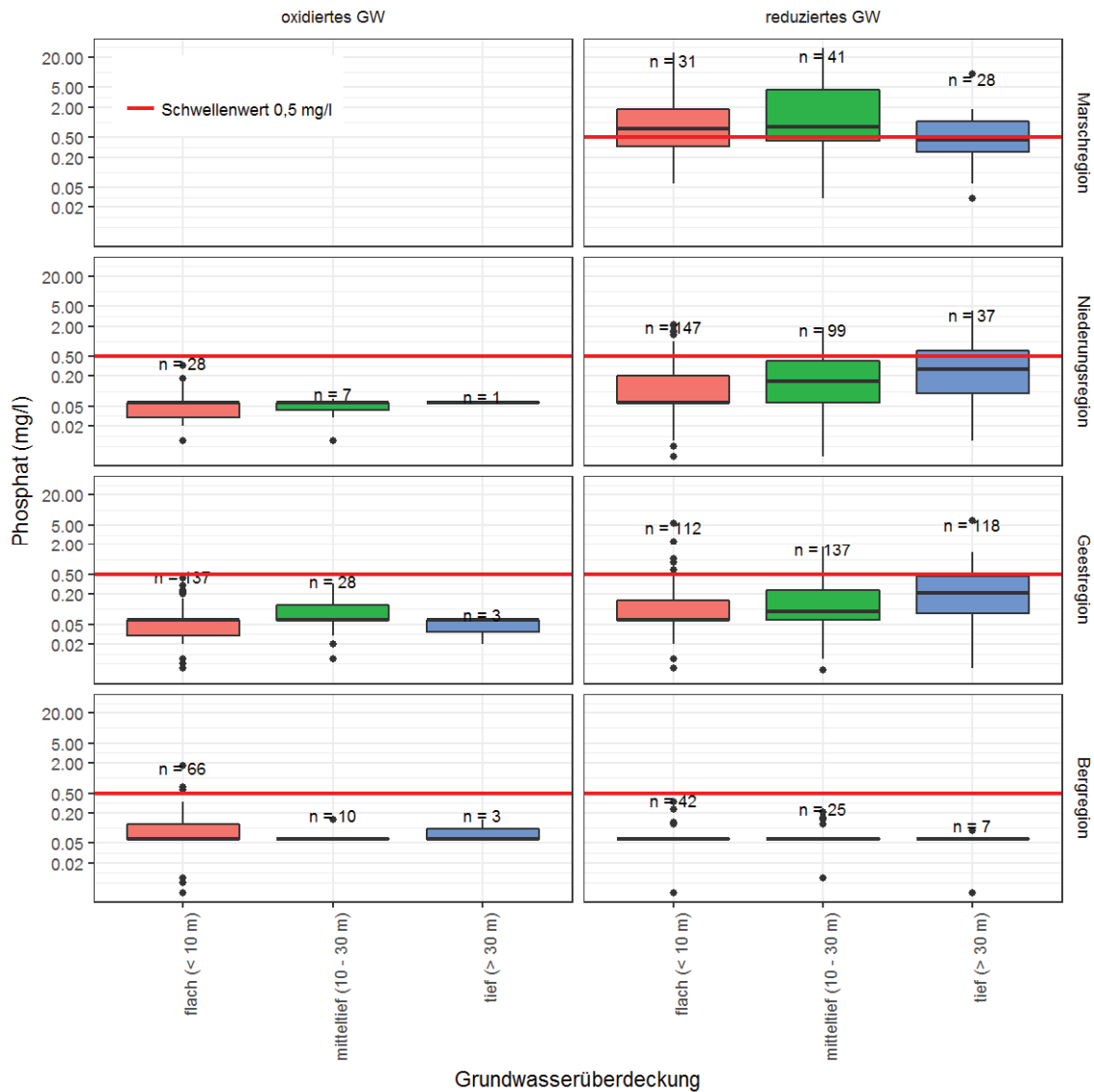


Abbildung 8: Boxplots Phosphatkonzentration nach Grundwasserüberdeckung und Redoxstatus.

5.6 Einfluss der Landnutzung

Bei den dominanten Landnutzungen Acker, Grünland und Wald zeigen sich in den Grundwassermessstellen innerhalb der Niederungs-, Geest- und Bergregion keine deutlichen Unterschiede in den Verteilungen der Phosphatkonzentrationen. Die Wertebereiche der einzelnen Landnutzungen zeigen vielmehr erhebliche Überlappungen. Für andere Landnutzungs-

typen können aufgrund der geringen Messstellenanzahl keine gesicherten Aussagen erfolgen. Sie erreichen tendenziell die gleichen Niveaus wie Acker, Grünland und Wald (Abbildung 9). In den Marschen fällt jedoch auf, dass die Konzentrationen unter Acker deutlich höher liegen als unter Grünland oder den übrigen Landnutzungen.

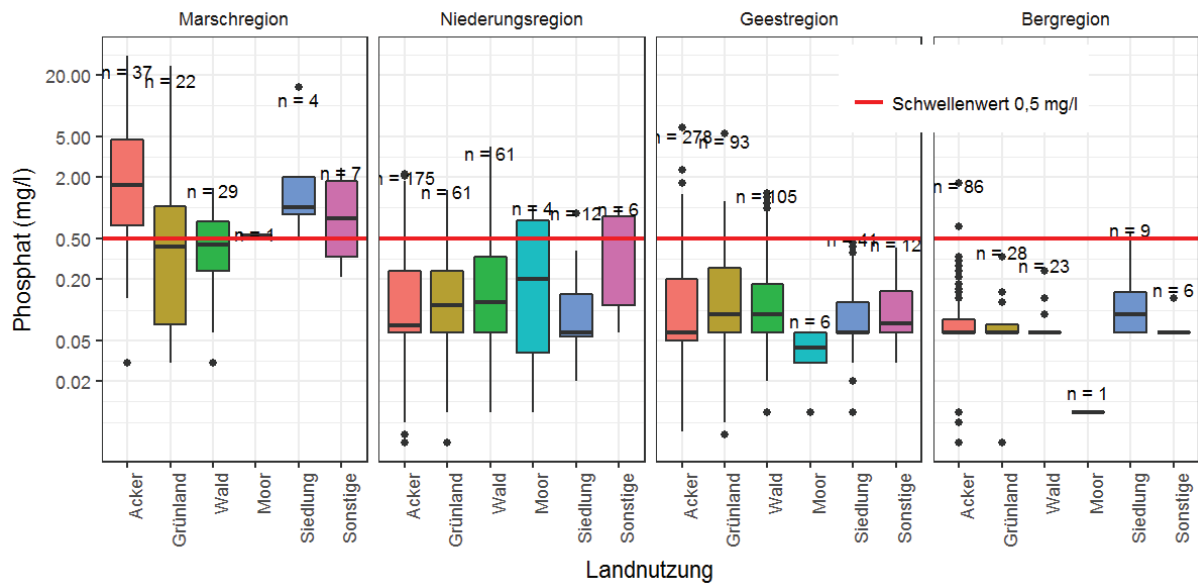


Abbildung 9: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Landnutzung.

Eine eingehende Betrachtung der Phosphatkonzentrationen in den Marschregionen unter den Aspekten Flurabstand und Grundwasserüberdeckung für die Landnutzungen Acker, Grünland und Wald führt zu folgenden Schlüssen (Abbildung 10):

- Der Flurabstand zeigt keine Beziehung zu den Phosphatgehalten. Alle Messstellen weisen flache und mitteltiefe Flurabstände auf, Grünlandstandorte und Waldstandorte (mit einer Ausnahme) treten nur in Verbindung mit geringen Flurabständen < 2 m auf.
- Unter Grünland treten die hohen Konzentrationen vor allem in Messstellen mit einer flachen Grundwasserüberdeckung auf, bei größerer Grundwasserüberdeckung liegen die Konzentrationen überwiegend unter dem Schwellenwert. Die hohen Phosphatgehalte können hier auch auf Mineralisationsprozesse in humusreichen, hydromorphen Böden zurückzuführen sein.
- Unter Acker fallen die hohen Phosphatgehalte > 2 mg/l auf Messstellen mit einer mitteltiefen Grundwasserüberdeckung von 10-30 m. In diesem Tiefenbereich sollte ein Düngungseinfluss aus der Bodenzone nicht mehr

erkennbar sein, zumal die Marschböden insgesamt eine hohe P-Sorptionskapazität aufweisen. Flach und tief verfilterte Messstellen weisen dagegen geringere Konzentrationen < 2 mg/l auf. Im Fall der flach verfilterten Messstellen liegen die Phosphatgehalte sogar unterhalb der entsprechenden Messstellen unter Grünland.

- Unter Wald zeigen sich dagegen relativ einheitliche Konzentrationen über alle Tiefenbereiche um den Schwellenwert.

Damit sind die in der Marschregion beobachteten Unterschiede unter Acker und Grünland bei näherer Betrachtung nicht eindeutig auf Landnutzungseffekte zurückzuführen, da sich ein Düngereintrag vorrangig in den flach verfilterten Messstellen widerspiegeln sollte.

Bei der Interpretation ist außerdem zu berücksichtigen, dass diese Unterschiede auch durch die geringe Anzahl der Messstellen oder lokale Gegebenheiten wie die sedimentäre Beschaffenheit und die hydraulische bzw. hydrogeologische Situation an den einzelnen Messstellen beeinflusst sein können.

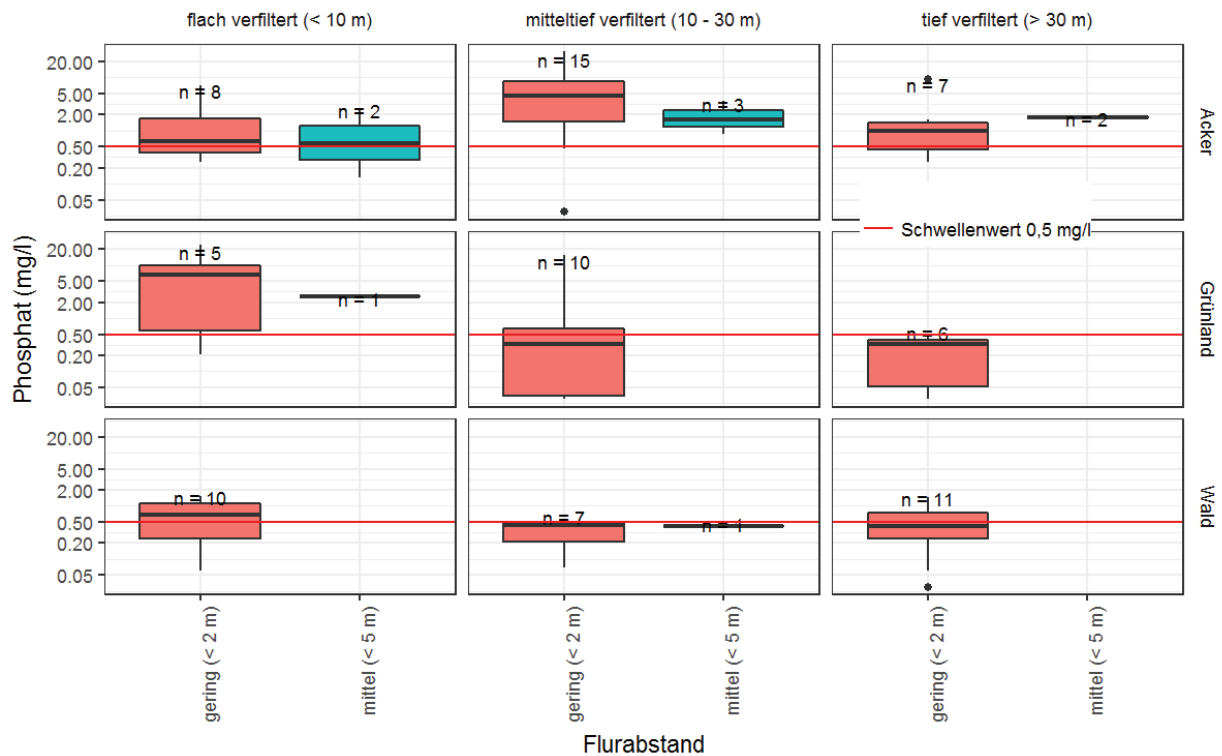


Abbildung 10: Verteilung der Phosphatgehalte in der Marschregion nach Landnutzung, Grundwasserüberdeckung und Flurabstand.

5.7 Einfluss der Filtertiefe unter GOK

Als Alternative zur Auswertung nach Filtertiefe und Grundwasserüberdeckung bietet sich auch die Filtertiefe unter der Geländeoberfläche als Bezugswert an. Dieses Vorgehen hat z.B. das Land Brandenburg in seinem Grundwasserbericht verfolgt. Die Phosphatgehalte nahmen hier mit zunehmender Filtertiefe insbesondere für die Landnutzungen Acker und Grünland deutlich ab. Gleichzeitig wiesen die flachen Tiefenbereiche (Tiefe < 10 m) eine sehr hohe Spannweite der Phosphatkonzentrationen auf. Dies wurde nach LfU (2015) als deutlicher Hinweis auf anthropogene Einflüsse gewertet. Neben der Landwirtschaft waren in Brandenburg

auch Einflüsse von Rieselfeldern und Versauerungsprozesse in Bergbaufolgelandschaften von großer Bedeutung.

Die Verteilung der Phosphatgehalte nach Messstellentiefe und Auswerteregion (Abbildung 11) zeigt ähnlich den vorangegangenen Auswertungen die erhöhten Phosphatgehalte in der Marschregion sowie mit zunehmender Tiefe ansteigende Phosphatgehalte in der Niederungsregion und weniger ausgeprägt in der Geestregion.

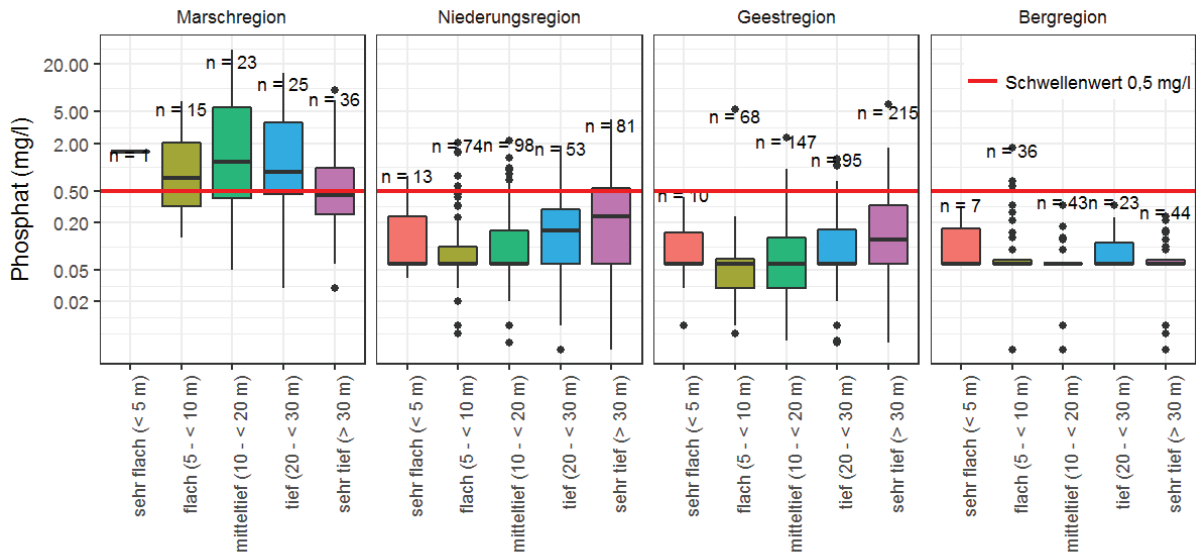


Abbildung 11: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Filtertiefe unter Geländeoberkante und Auswerteregion.

In der Verteilung der Phosphatgehalte nach Messstellentiefe und Landnutzung zeigen sich keine deutlichen Muster (Abbildung 12). In sehr flachen Messstellen (Filteroberkante < 5 m unter GOK) zeigen sich tendenziell höhere

Phosphatgehalte als in den flachen Messstellen, jedoch sind im sehr flachen Tiefenbereich die Fallzahlen zu gering, um hier gesicherte Aussagen vorzunehmen.

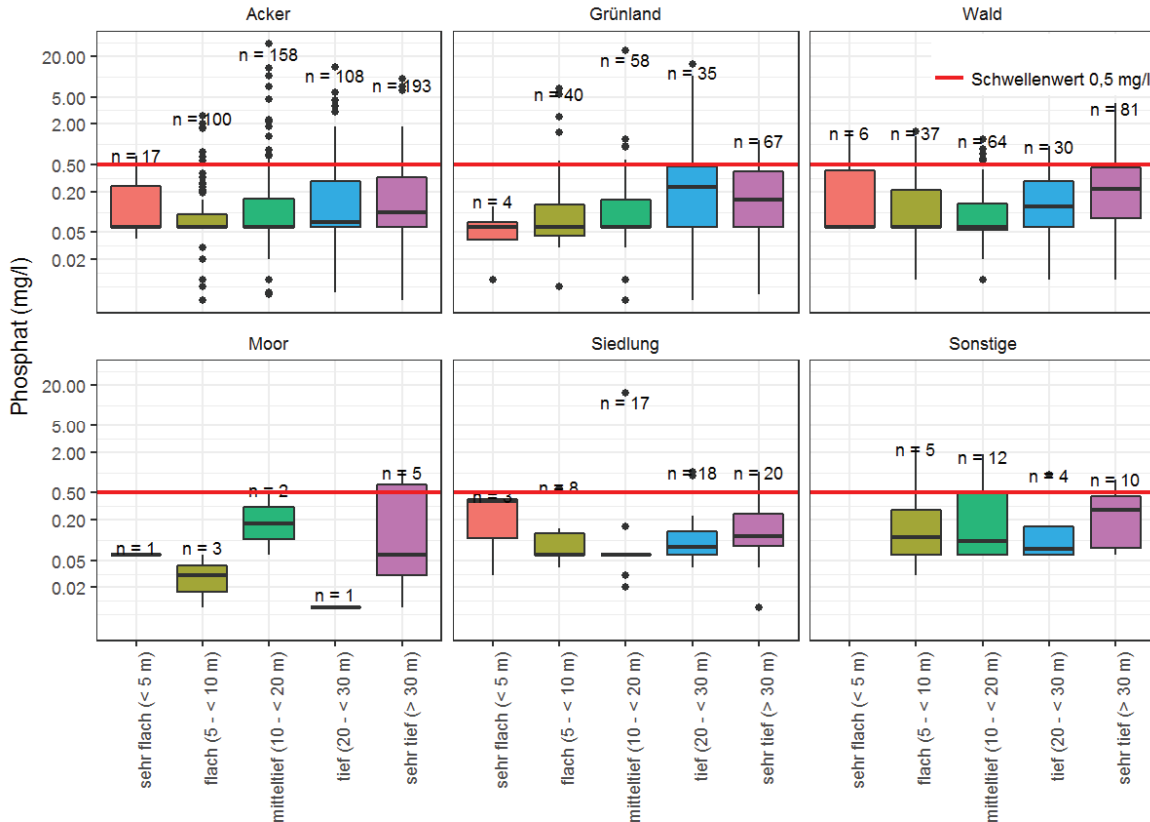


Abbildung 12: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Filtertiefe unter Geländeoberkante und Landnutzung.

Eine detaillierte Auswertung nach Landnutzung, Auswerteregion und Messstellentiefe unter Geländeoberfläche enthält Abbildung 13:

- In der Marschregion sind die Phosphatgehalte in den mitteltiefen Messstellen am höchsten, dabei zeichnen sich im Gegensatz zu Kapitel 5.6 keine Unterschiede zwischen Acker und Grünland ab (Abbildung 13).
- In der Niederungsregion und der Geestregion ist eine Zunahme der Phosphatgehalte im Grundwasser mit der Messstellentiefe unter Gelände feststellbar (Abbildung 13). Das entspricht der in Kapitel 5.5 festgestellten Zunahme der Phosphatgehalte mit ansteigender Grundwasserüberdeckung.
- Unter Acker finden sich bei sehr flachen Messstellen etwas höhere Phosphatgehalte als bei den flachen Messstellen (Abbildung 13). Dies könnte auf einen möglichen Eintrag von Phosphat

aus der Landwirtschaft oder durch Mineralisationsprozesse in hydromorphen Böden hinweisen, ist aber wahrscheinlich auf den Effekt der geringen Fallzahlen in der Klasse sehr flacher Messstellen zurückzuführen (7 sehr flache gegen 44 flache Messstellen in der Niederungsregion, 4 gegen 30 in der Geestregion, 6 gegen 21 in der Bergregion).

Im Gegensatz zu den Auswertungen des Grundwasserberichts des Landes Brandenburg lassen sich in Niedersachsen weder nach Auswerteregion noch nach Landnutzung eine belastbare Abnahme der Phosphatgehalte bzw. der Spannweite der Phosphatgehalte mit zunehmender Filtertiefe unter Geländeoberkante bzw. erhöhte Phosphatgehalte in flachen Messstellen feststellen. Somit liefert auch diese Auswertung keine Belege oder Hinweise für einen bedeutenden Phosphateintrag über die Versickerung infolge anthropogener Einflüsse.

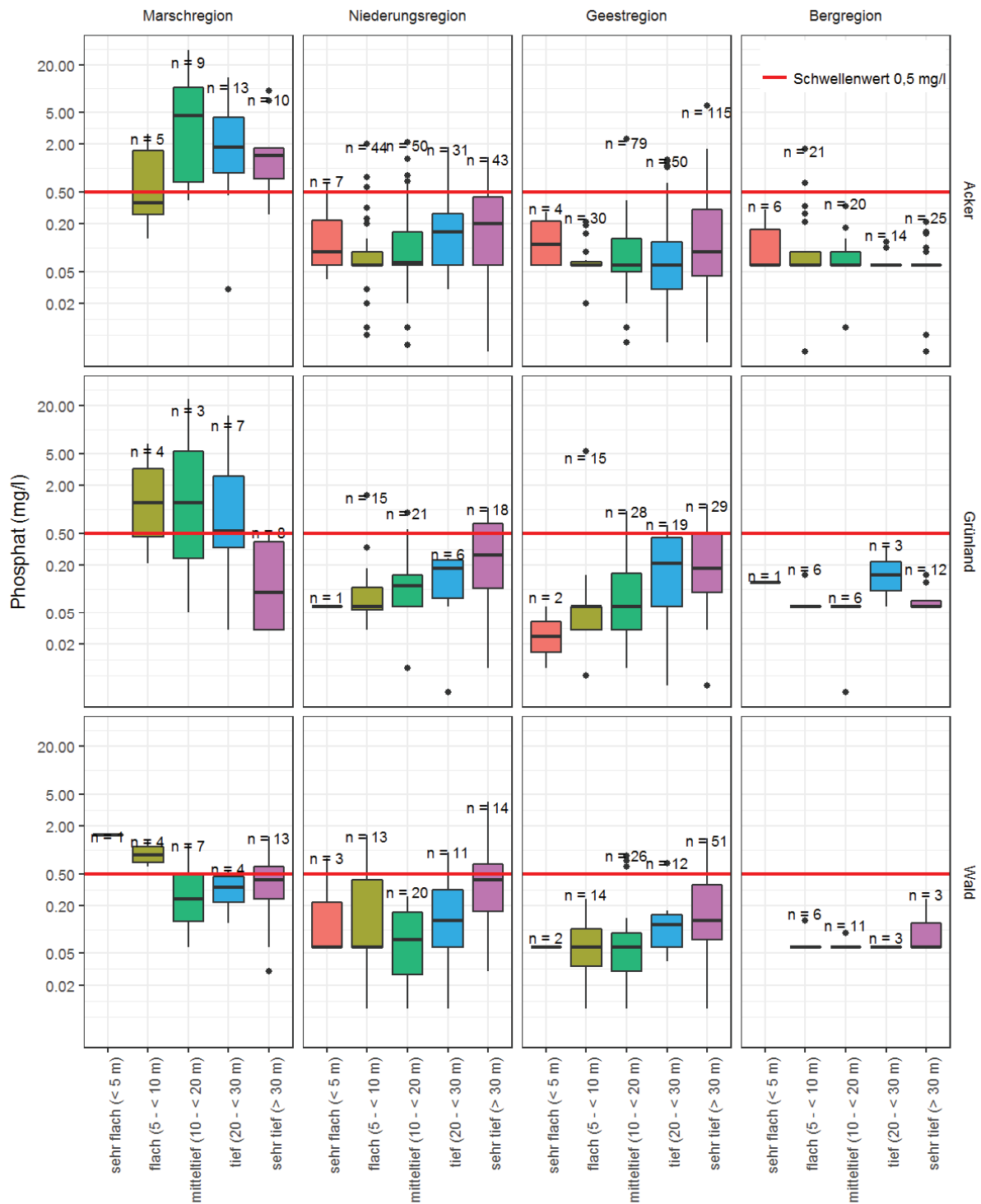


Abbildung 13: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Filtertiefe unter Geländeoberkante, Landnutzung und Auswerteregion.

5.8 Charakterisierung landesweiter hydrochemischer Zusammenhänge – Hauptkomponentenanalyse

Mit der Hauptkomponentenanalyse wurden aus dem Datensatz fünf Hauptkomponenten (HK1 bis HK5) extrahiert, die 77% der Gesamtvarianz der Daten erklären (Tabelle 3). Der durch die Hauptkomponenten erklärte Varianzanteil nimmt von HK1 bis HK5 ab. Die einzelnen Hauptkomponenten HK1 – HK5 lassen sich anhand der Ladungen (= Korrelationen) der einzelnen Grundwasserparameter inhaltlich wie folgt interpretieren (Abbildung 14, Tabelle 3):

Die Hauptkomponente HK1 (erklärte Varianz: 23,7%) repräsentiert den Salzgehalt des Grundwassers, erkennbar an hohen Ladungen der elektrischen Leitfähigkeit und der salzanzeigenden Parameter Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sowie Chlorid. Messstellen mit hohen Scores finden sich in den Küstengebieten sowie in der Nähe von Versalzungsstrukturen. Phosphat hat dagegen nur eine geringe Ladung auf der Hauptkomponente HK1 auf.

Die Komponente HK2 (erklärte Varianz 22%) beschreibt die Ausbildung und Verbreitung von oxidiertem und reduziertem Grundwasser. Kennzeichnend sind die negativen Ladungen von Nitrat, Sauerstoff und Flurabstand als Indikatoren von oxidiertem Grundwasser einerseits und die positiven Ladungen von Eisen, Mangan, Ammonium, Phosphat und Grundwasserüberdeckung als Indikatoren für reduziertes Grundwasser andererseits. Geringe Grundwasserflurabstände treten in Verbindung mit anaerobem und durch Denitrifikation nitratfreiem Grundwasser auf (Marschen und Niederungen). Bei höheren Flurabständen und humusärmeren, besser durchlüfteten Böden gelangt dagegen sauerstoff- und nitrathaltiges Sickerwasser an die Grundwasseroberfläche. Mit zunehmender Grundwasserüberdeckung steigt die Wahrscheinlichkeit, dass die Messstelle unterhalb der Oxidationszone in der anaeroben Reduktionszone liegt und frei von Nitrat und Sauerstoff ist. So nimmt in den Geestgebieten der Anteil oxidierender Messstellen mit zunehmender Grundwasserüberdeckung von 56 % in flach verfilterten Messstellen auf 5 % in den tief verfilterten Messstellen ab (Kapitel Abbildung 5). Deutlich wird die Verbreitung des oxidierten Grundwassers über die negativen Scores in den Geest- und Festgesteinsgebieten im Ge-

gensatz zu den Marsch- und Niederungsgebieten mit überwiegend positiven Scores (reduziertes Grundwasser).

Die Hauptkomponente HK3 (erklärte Varianz: 12,0%) ist mit dem Auftreten von Phosphat, Ammonium, gelöster organischer Substanz und Eisen assoziiert. Sie verweist auf organische Substanz sowie die Reduktion von Eisenoxiden als wesentliche geogene Phosphatquellen. Gegenläufig ist der Flurabstand assoziiert, phosphathaltiges Grundwasser ist demnach mit niedrigen Flurabständen assoziiert. Entsprechend konzentrieren sich positive Messstellenscores (phosphatreiches Grundwasser) vor allem auf die Marschgebiete und die Moor- und Niederungsgebiete Westniedersachsens.

Die Komponente HK4 (erklärte Varianz: 11,6 %) weist positive Korrelationen zu Calcium, pH-Wert und Phosphat und negative Korrelationen zu Kalium und Nitrat auf. Hier trennen sich calciumhaltige, neutrale bis alkalische Grundwässer und kalium- und nitrathaltige Grundwässer. Möglich ist auch, dass hier durch Kalium und Nitrat angezeigte Düngereinflüsse einen den Phosphatgehalten entgegen gerichteten Einfluss aufzeigen (s.u.).

Die Komponente HK5 (erklärte Varianz: 7,6 %) stellt einen Tiefenfaktor dar, der negativ mit der Grundwasserüberdeckung und dem Flurabstand der Messstelle und positiv mit den Gehalten an organischer Substanz, Kalium, Nitrat, Sauerstoff und Sulfat korreliert ist. Phosphat ist hier nicht relevant.

Insgesamt zeigen die Hauptkomponenten eine interpretierbare Ladungsverteilung der einzelnen Variablen, die wesentliche, landesweit zu erwartende Einflüsse auf die Grundwassergüte widerspiegelt. Die inhaltliche Interpretation der einzelnen Hauptkomponenten wird durch die räumliche Darstellung der Messstellenscores gestützt.

Die Phosphatdynamik wird im Wesentlichen über die Hauptkomponente HK3 und in geringerem Maß über die Hauptkomponenten HK4 und HK2 erfasst. Sie zeigen die möglichen Phosphatquellen (organische Substanz und Eisenoxide, HK3) und das Auftreten reduzierender Grundwasserbedingungen (HK2) an. Die gleichgerichteten Ladungen der Phosphatge-

halte und der Grundwasserüberdeckung entsprechen der in Abschnitt 5.5 beschriebenen Beobachtung, dass eine hohe Grundwasserüberdeckung des Messstellenfilters auch mit hohen Phosphatgehalten zusammenfällt. Die entgegen gerichteten Ladungen von Phosphat und Flurabstand (HK3, HK2) weisen, wie in Abschnitt 5.4 beschrieben, auf den Zusammenhang zwischen geringen Flurabständen (Niederungsgebiete) und hohen Phosphatgehalten hin. Diese Verhältnisse können als Indiz gegen bedeutende Sickerwassereinträge und für die geogenen/hydrochemischen Einflüsse auf die Phosphatgehalte gewertet werden.

Sowohl Kalium als auch Nitrat können als Indikatoren für einen Düngereintrag gedeutet werden. Nitrat ist dabei immer gegenläufig zu

Phosphat vertreten. Kalium verhält sich in der Hauptkomponente HK4 deutlich gegenläufig zu Phosphat, in der Hauptkomponente HK1 liegt dagegen eine zu Phosphat gleichgerichtete Ladung vor, die auf den Salzwasseranteil zurückzuführen ist. Die Verhältnisse zwischen den Düngeindikatoren und Phosphat sind ebenfalls ein Indiz gegen bedeutsame Phosphateinträge über den Sickerwasserpfad, da ansonsten eine gleichgerichtete und gleichzeitige Wirkung zu Kalium und Nitrat zu erwarten wäre. Diese Interpretation entspricht dem hydrogeochemischen Verständnis, nachdem die Phosphatgehalte in der ungesättigten Zone und im oberen, oxidierten Grundwasser durch Sorptionsgleichgewichte bestimmt werden und eventuelle Einträge über das Sickerwasser weitgehend abgepuffert werden.

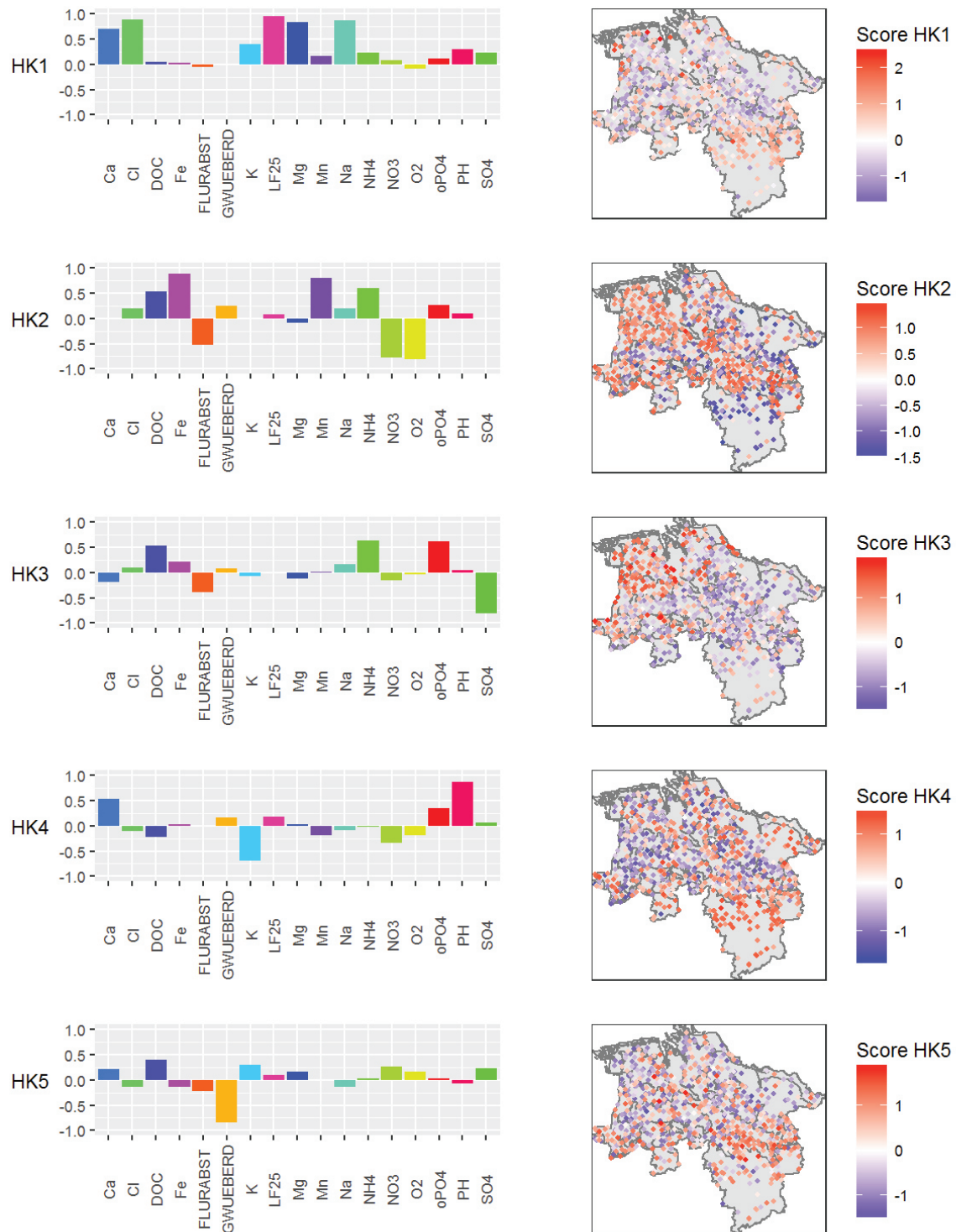


Abbildung 14: Hauptkomponentenanalyse: Ladungen der Variablen auf die Hauptkomponenten (links) und Messstellenscores (rechts).

Tabelle 3: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse.

Parameter	Ladungen auf die Hauptkomponenten RC1-RC5				
	HK1	HK2	HK3	HK4	HK5
Phosphat (PO ₄)	0.115	0.266	0.608	0.347	
Flurabstand (FLURABST)		-0.518	-0.396		-0.227
Grundwasser überdeckung (GWUEBERD)		0.243		0.153	-0.840
Sauerstoff (O ₂)		-0.807		-0.194	0.160
Nitrat (NO ₃)		-0.774	-0.152	-0.348	0.256
Ammonium (NH ₄)	0.222	0.589	0.635		
Sulfat (SO ₄)	0.228		-0.816		0.231
Chlorid (Cl)	0.882	0.192			-0.144
Natrium (Na)	0.870	0.193	0.157		-0.145
Kalium (K)	0.392			-0.690	0.297
Calcium (Ca)	0.702		-0.194	0.538	0.208
Magnesium (Mg)	0.827		-0.122		0.155
Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)		0.526	0.529	-0.220	0.402
Mangan (Mn)	0.167	0.796		-0.194	
Eisen (Fe)		0.873	0.211		-0.134
Elektrische Leitfähigkeit (LF25)	0.953			0.182	
pH-Wert (PH)	0.296	0.102		0.871	
Erklärter Varianzanteil	23,7 %	22,2 %	12,0 %	11,6 %	7,6 %
Interpretation	Salzgehalt	Reduziertes und oxidiertes Grundwasser	Phosphatquellen	Calcium/pH/Phosphat gegenläufig zu Nitrat, Kalium	Tiefe des Messstellenfilters

5.9 Potentielle Phosphatfällung beim Übergang in Oberflächengewässer

Beim Übertritt vom Grundwasser in die Oberflächengewässer findet in weiten Landesteilen auch ein Wechsel des hydrochemischen Milieus von anaeroben Grundwasser zu aeroben Oberflächenwasser statt. In der Folge kann eine Fällung des Phosphats und Festlegung im Sediment erfolgen.

Im reduzierten Grundwasser kann der Überschuss von Eisen und Mangan gegenüber Phosphat als Anhaltswert für das Belastungspotential für Oberflächengewässer dienen (Abbildung 15). Bei einem Molverhältnis von Eisen und Mangan zu Phosphor größer als zwei

kann von einer weitgehenden Phosphatfällung ausgegangen werden (Schulze, M., 2018). Diese Voraussetzungen sind in den Küstenregionen und den pleistozänen Lockergesteinsgebieten überwiegend gegeben. Auffällig bleiben hier die Messstellen der Elb- und Wesermarsch mit extrem hohen Phosphatgehalten und im Gegensatz zu den übrigen Marschgebieten niedrigen Eisen- und Mangangehalten. Es ist jedoch unklar, in welchem Umfang das Grundwasser dieser Messstellen mit den Oberflächengewässern in Kontakt steht und zu nen-

nenswerten Frachten in den Gräben und Dränagen der Marschgebiete beiträgt. In den Geestgebieten finden sich insbesondere unter den flach verfilterten Messstellen viele Bereiche mit oxidiertem Grundwasser, so dass keine relevante Phosphatfällung zu erwarten ist. Tiefer verfilterte Messstellen in der Geestregion weisen dagegen überwiegend reduziertes Grundwasser mit oftmals deutlichen Eisen- und Manganüberschüssen auf. In der Bergregion dominieren wiederum Messstellen mit oxidiertem Grundwasser, Fällungsprozesse sind auch hier weniger von Bedeutung.

Die chemischen Voraussetzungen für eine Phosphatfällung sowie die Fracht und das Abflussvolumen des Basisabflusses im Verhältnis zum Gesamtabfluss und zur Gesamtfracht sind

die maßgeblichen Faktoren für das Austragsrisiko aus dem Grundwasser. Die im Grundwasser vorgefundenen Konzentrationen sind damit zur Einschätzung des Belastungspotentials für Oberflächengewässer alleine nicht ausreichend.

Insbesondere in Seen sind im Zusammenhang mit der seenspezifischen Zirkulationsdynamik neben der Phosphatfällung auch eine Remobilisierung unter anaeroben Bedingungen sowie eine bedeutende Phosphatakkumulation im Sediment gegeben.

Die Beeinflussung der Oberflächengewässer durch Phosphateinträge über den Grundwasserzufluss lässt sich anhand der hier durchgeführten Untersuchungen nicht beurteilen.

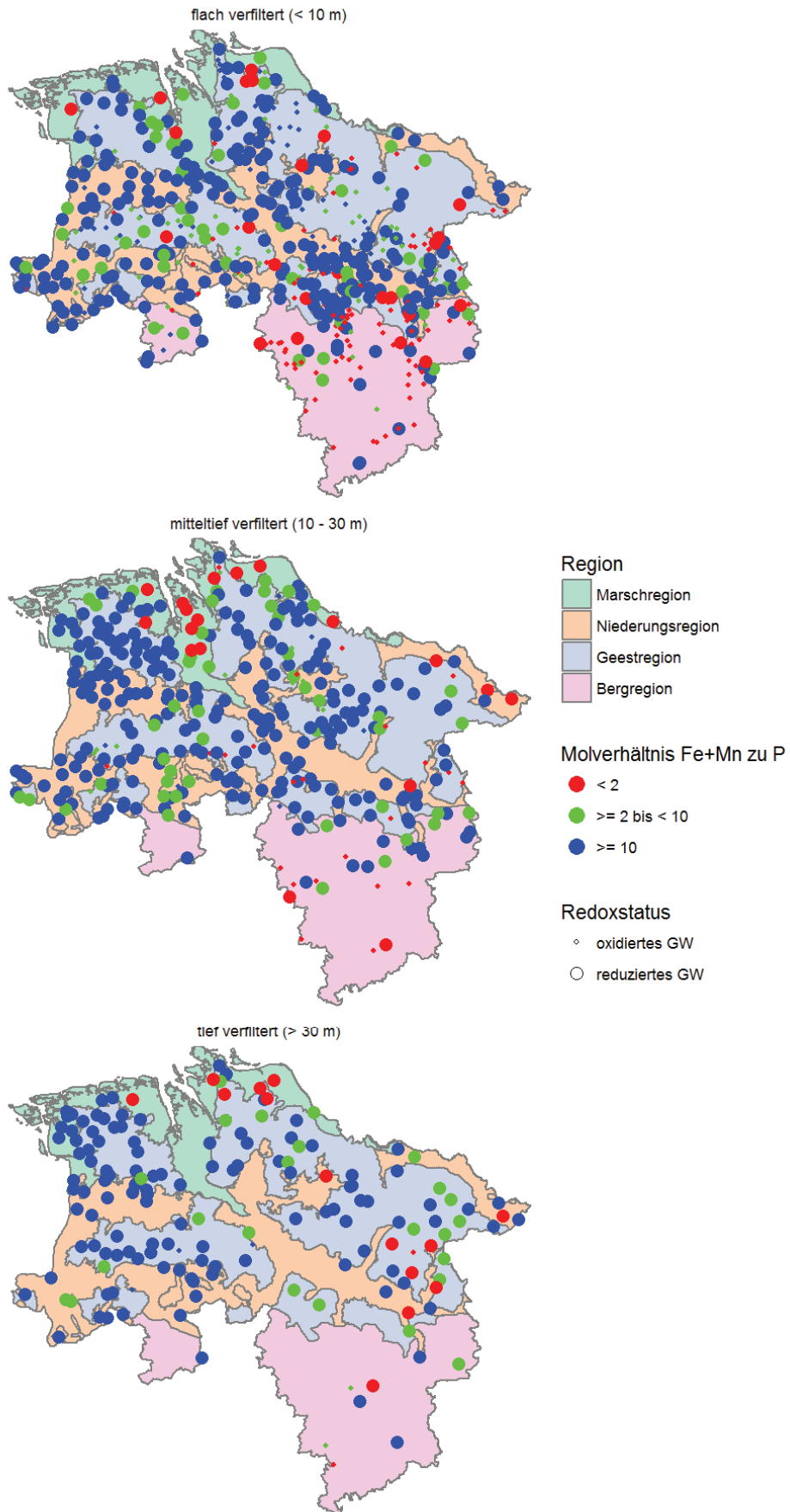


Abbildung 15: Molverhältnis von Eisen und Mangan zu Phosphat im Grundwasser als Indikator für die potentielle Fällung von Phosphat beim Übergang in Fließgewässer nach Grundwasserüberdeckung.

5.10 Ergebnisse der Einzelfallbetrachtung

Gemäß den in Kapitel 4.5 aufgestellten Auswahlkriterien wurden 23 Messstellen einer Einzelfallbetrachtung unterzogen. Einen Überblick über die Lage der betrachteten Messstellen gibt Abbildung 16.

Die Gruppe 1 enthält 14 Messstellen aus Marsch-, Niederungs- und Geestregionen der Norddeutschen Tiefebene (Tabelle 4). Etwas unklar ist die Situation der Messstellen Wittingen_Hy-W 2/05 fln und Fuhrberg GWM20825, da die Bodentypen Parabraunerde und Podsol im Gegensatz zu Topografie und Flurabstand nicht unmittelbar auf einen Niederungsbereich schließen lassen.

Als Landnutzung sind Acker, Grünland und Wald vertreten. Alle Messstellen weisen Sauerstoffgehalte < 1 mg/l auf. Hinsichtlich der chemischen Parameter DOC, Ammonium und Eisen ist jedoch eine erhebliche Spannweite zu verzeichnen. Die Phosphatgehalte sind in den Marschgebieten am höchsten (> 7 mg/l), in den Niederungsgebieten und Mooren treten Spannweiten zwischen 0,56 und 5 mg/l auf. Die Hintergrundwerte liegen sämtlich oberhalb des Schwellenwertes (0,55 mg/l bis 4,39 mg/l). Eine anthropogene Beeinflussung durch direkte Phosphateinträge ist unwahrscheinlich, da die geringen Kalium-Gehalte nicht auf einen Eintrag von Düngemitteln hinweisen (siehe Abschnitt 0). Eine indirekte Beeinflussung durch erhöhte Degradation organischer Substanz ist denkbar, da ein Zusammenhang mit Niederungs- und Moorstandorten allgemein herstellbar ist.

In dieser Gruppe weisen 11 Messstellen Eisen und Mangan im Überschuss auf (Molverhältnis zu P > 2). Für diese Grundwässer ist bei einem Übertritt in Fließgewässer mit einer Phosphatfällung zu rechnen (siehe Abschnitt 5.9).

Gruppe 2 bilden die 3 Messstellen mit Schwellenwertüberschreitungen im oxidierten Grundwasser mit Lage im Nordwestdeutschen Bergland (Stadt BS RA 004, Hameln II – Hohes Feld P108 und Gronau, Tabelle 5). Sie sind in quartären Deckschichten verfiltert, die als Schluffe, Löss oder Lehme ausgebildet sind. Als Landnutzung sind Siedlung und Acker vertreten. Die Überschreitungen des Schwellenwertes sind in 2 Fällen mit 0,66 mg/l und 0,58 mg/l geringfügig, die Messstelle Stadt BS RA 004 liegt mit 1,75 deutlich höher. Die Hintergrundwerte liegen unterhalb des Schwellenwertes. Gronau und Hameln Süd befinden sich

in Niederungsbereichen mit Auenböden, die Standortssituation der Messstelle Stadt BS RA ist unklar, es handelt sich um einen Kolluvisol über Gley. Die Wässer sind sauerstoffhaltig (> 7 mg/l, Stadt BS RA 004 aktuell 3 mg/l aber stark schwankend) mit geringen DOC-Gehalten ($< 2,5$ mg/l) sowie geringen Gehalten an Eisen ($< 0,02$ mg/l), Mangan ($< 0,12$ mg/l) und Ammonium ($< 0,16$ mg/l).

Eine mögliche Erklärung für die Schwellenwertüberschreitungen kann sein, dass die lösshaltigen Sedimente durch die Bildung von Trockenrissen präferentielle Fließwege ausbilden, in denen ein schneller Stofftransport vom Boden in das Grundwasser stattfinden kann. Auch besteht die Möglichkeit, dass die Grundwasserbeschaffenheit nicht in dem Sediment der Messstelle, sondern in anderen Gesteinsschichten entlang des Fließweges geprägt wurde.

Die Gruppe 3 mit den höchsten Phosphatkonzentrationen (> 10 mg/l) enthält 6 Messstellen aus den Marschgebieten der Unterweser und Unterelbe (Tabelle 6). Sie sind in pleistozänen Sanden unterhalb einer z.T. mehrere Meter mächtigen Schicht aus marinen Sedimenten (Schluff, Schlick, Klei) verfiltert. Die Messstelle mit den höchsten Konzentrationen (> 30 mg/l) Seefeld-Schule enthält darüber hinaus zahlreiche Zwischenschichten aus Torfen, vermerkt sind außerdem Pflanzenreste in den Klei-Schichten. Als Landnutzung sind Acker, Grünland und Siedlung vertreten. Alle Messstellen weisen reduziertes Grundwasser mit deutlich erhöhten DOC-Gehalten (> 20 mg/l), Ammonium-Gehalten (> 17 mg/l). Die Leitfähigkeit weist in allen Messstellen auf erhöhte Salzgehalte (> 1500 μ S/cm) hin. Die Eisengehalte sind in 5 Messstellen deutlich erhöht (1-14 mg/l). Bei geringen Flurabständen (< 2 m) liegt die Grundwasserüberdeckung des Filters zwischen 9,8 bis 17,5 m.

Gegen eine anthropogene Ursache für die Phosphatgehalte im Grundwasser sprechen die bindigen Marschsedimente mit einer hohen Sorptionskapazität, die eine Verlagerung von Phosphat in größere Tiefen verhindern sowie die hohe Dichte an Entwässerungsgräben im Bereich der Messstellen, die eine Ableitung des Sickerwassers über die Dränagen zur Folge hat. Hohe DOC- und Ammonium-Gehalte weisen auf die Mineralisation sedimentärer organischer Substanz als Phosphatquelle hin.

Keine der Messstellen weist Eisen und Mangan im Überschuss auf (siehe Abschnitt 5.9), so dass keine bedeutende Phosphatfällung bei einem Übertritt in die Fließgewässer zu erwarten ist. Unklar ist jedoch, ob das Grundwasser

hier überhaupt im Austausch mit Oberflächen-gewässern steht, da es durch die gering leitenden marinen Sedimente von den Grabensystemen gut abgeschirmt ist.

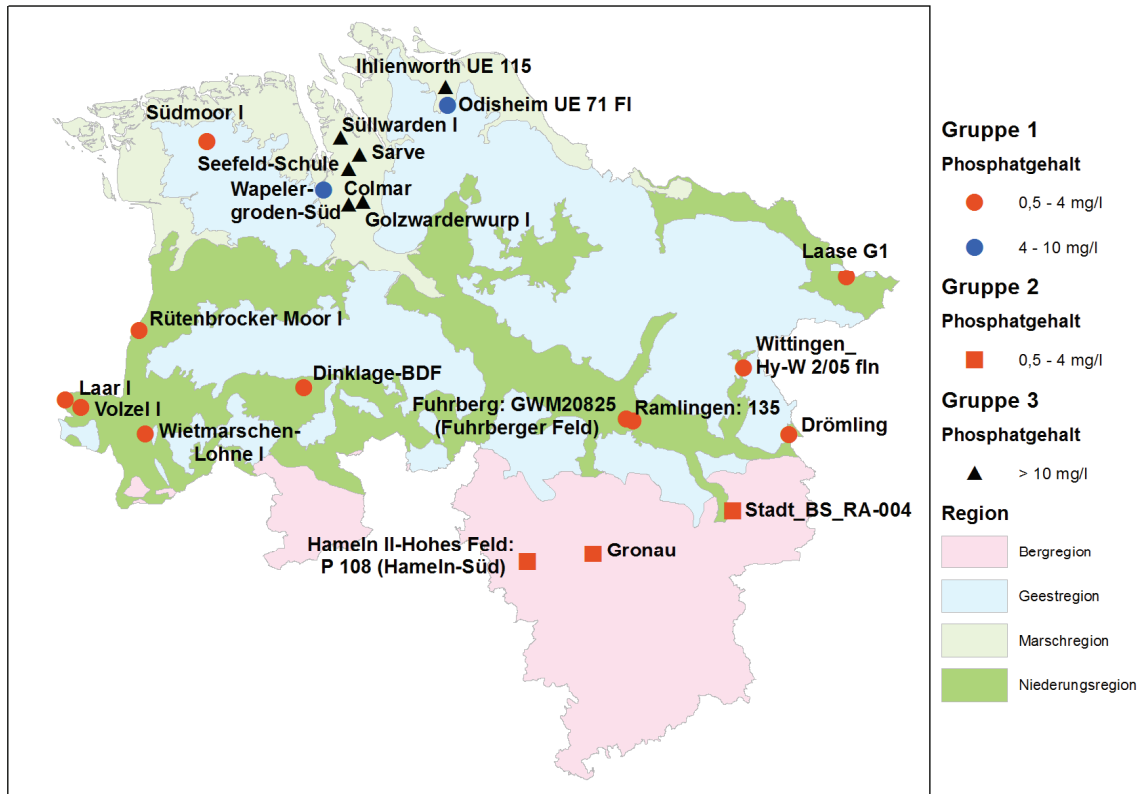


Abbildung 16: Messstellen der Einzelfallprüfung.

Tabelle 4: Gruppe 1 - Ergebnisse der Einzelprüfung von Messstellen (FA: Flurabstand; GWÜ: Grundwasserüberdeckung des Filters; HW: Hintergrundwert).

Messstelle	Situation	Güteparameter (mg/l)	Parametervergleich Zeitreihen	Fazit
Dinklage-BDF	Quakenbrücker Becken; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Gley-Podsol; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m); 2tes Grundwasserstockwerk;	oPO ₄ : 2,13 (HW: 0,79); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 9,47; Fe: 6,6; DOC: 12,5; K: 0,97; Cl: 27;	Phosphatentwicklung schwankend, ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Niederung / 2. Grundwasserstockwerk: fossil
Drömling	Drömling und Ohre Niederung; Moore/Erd-Niedermoor; Wald; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 0,78 (HW: 0,55); O ₂ : 0,05; NH ₄ : 1,8; Fe: 3,6; DOC: 57,5; K: 6,6; Cl: 38,5;	Phosphat signifikant steigend, Ammonium steigend, Eisen fallend.	Moor
Fuhrberg GWM20825	Mittelweser-Aller-Leine Niederung; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Podsol; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 1,32 (HW: 0,55); O ₂ : 0,4; NH ₄ : 2,7; Fe: 15; DOC: 19; K: 1,7; Cl: 39;	Phosphat signifikant steigend, Negativpeak 2 analog in Fe, DOC und NH ₄ , nachfolgend O ₂ . Negativpeak 1 ohne Entsprechung. Phosphatentwicklung insgesamt ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Unklar / Niederung / Podsol, Evtl. Düngungseinfluss
Laar I	Ems-Vechte Niederung; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen; Wald; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 1,55 (HW: 0,16); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 1,8; Fe: 31,5; DOC: 7,65; K: 1,2; Cl: 40;	Phosphatentwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Niederung
Laase G1	Elbe Niederung; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Gley; Grünland; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 0,56 (HW: 0,55); O ₂ : 0,3; NH ₄ : 0,23; Fe: 3,25; DOC: 8,95; K: 1,25; Cl: 27;	Phosphatentwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Niederung
Odishheim UE 71 Fl	Bederkesa Geest; Moore/Erd-Hochmoor; Grünland; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 5,37 (HW: 0,44); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 7,21; Fe: 3,6; DOC: 13,7; K: 6,6; Cl: 20,7;	Phosphat gleichbleibend; Entwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Moor
Ramlingen 135	Mittelweser-Aller-Leine Niederung; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Gley-Podsol; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 0,67 (HW: 0,55); O ₂ : 0,9; NH ₄ : 1,55; Fe: 16; DOC: 8,7; K: 1,2; Cl: 43;	Phosphat gleichbleibend/schwankend; Entwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Niederung
Rütenbrocker Moor I	Bourtanger Moorniederung; Moore/Tiefumbruchboden; Grünland; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 1,5 (HW: 1,06); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 1,42; Fe: 69; DOC: 54; K: 2,5; Cl: 65;	Phosphat gleichbleibend; Entwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern. Negativpeak evtl. Messfehler?	Moor
Südmoor I	Oldenburgisch-Ostfriesische Geest; Gletscherablagerungen, tonig, schluffig/Tiefumbruchboden; Acker; FA mittel (< 5 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 1,04 (HW: 0,95); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 5,41; Fe: 15; DOC: 16; K: 2,6; Cl: 40;	Phosphat gleichbleibend; Entwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Moor
Volzel I	Ems-Vechte Niederung; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Gley; Acker; FA mittel (< 5 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 2,03 (HW: 0,79); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 2,7; Fe: 9,55; DOC: 9,1; K: 0,59; Cl: 26;	Phosphatentwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Niederung
Wapelergröden-Süd	Unterweser Marsch; Küstensedimente und fluviale Gezeitenablagerungen/Kalkmarsch; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 7,05 (HW: 4,39); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 23,2; Fe: 1,4; DOC: 18; K: 65; Cl: 5000;	Phosphat gleichbleibend; Entwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Marsch / natürlich-fossil
Wietmarschen-Lohne I	Ems-Vechte Niederung; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Gley-Podsol; Sonstige; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 0,98 (HW: 0,79); O ₂ : 0,2; NH ₄ : 3,02; Fe: 10,5; DOC: 15; K: 2,15; Cl: 25;	Phosphat signifikant steigend, entsprechend DOC, Eisen, Ammonium. Grundwasser sauerstoffarm < 2 mg/l, sauerstofffrei ab 2012.	Niederung/ Gley-Podsol, Evtl. Düngungseinfluss
Wittingen Hy-W 2/05 fln	Mittelweser-Aller-Leine Niederung; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Parabraunerde; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 0,58 (HW: 0,55); O ₂ : 0,11; NH ₄ : 0,18; Fe: 0,08; DOC: 1,25; K: 2,9; Cl: 87,5;	Phosphat signifikant steigend; DOC und Eisen gegenläufig fallend.	Niederung

Tabelle 5: Gruppe 2 - Ergebnisse der Einzelprüfung von Messstellen (FA: Flurabstand; GWÜ: Grundwasserüberdeckung des Filters; HW: Hintergrundwert).

Messstelle	Situation	Güteparameter (Angaben in mg/l)	Parametervergleich Zeitreihen	Fazit
Gronau	Calenberger Lössböde; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Vega; Acker; FA mittel (< 5 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 0,66 (HW: 0,08); Oz: 7,7; NH ₄ : 0,16; Fe: 0,02; DOC: 1,6; K: 1,9; Cl: 47,5;	Phosphatentwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Unklar, Makroporenfluss denkbar
Hamel II-Hohes Feld: P 108	Oberweser Talau; Flussablagerungen, Hang- und Schwemmlagerungen/Vega; Siedlung; FA tief (< 10 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 0,58 (HW: 0,33); Oz: 7,9; NH ₄ : 0,06; Fe: 0,01; DOC: 1,2; K: 3,2; Cl: 25;	Phosphat signifikant fallend; DOC fallend unklar; DOC teilweise genläufig zu O ₂ . Entwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern.	Unklar, Makroporenfluss denkbar
Stadt_BS_RA-004	Wolfenbütteler Hügelland; Kreide, Kalkstein, Mergelstein, Tonstein/Kolluvisol unterlagert von Gley; Acker; FA mittel (< 5 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 1,75 (HW: 0,33); Oz: 3; NH ₄ : 0,06; Fe: 0,02; DOC: 2,5; K: 36; Cl: 66;	Phosphat signifikant steigend (6 Jahre); Eisen fallend, Ammonium steigend, Chlorid steigend, Nitrat schwankend unklar, O ₂ steigend.	Makroporenfluss denkbar, erhöhte Kalium- und Chloridgehalte

Tabelle 6: Gruppe 3 - Ergebnisse der Einzelprüfung von Messstellen (FA: Flurabstand; GWÜ: Grundwasserüberdeckung des Filters; HW: Hintergrundwert).

Messstelle	Situation	Güteparameter (Angaben in mg/l)	Parametervergleich Zeitreihen	Fazit
Colmar	Unteres Marsch; Küstensedimente und fluviale Gezeitenablagerungen/Spittemarsch; Siedlung; FA gering (< 2 m); GWÜ mittel (< 30 m);	oPO ₄ : 15,3 (HW: 4,39); Oz: 0,2; NH ₄ : 24,5; Fe: 0,15; DOC: 22; K: 35; Cl: 63;	Phosphatentwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern. Negativpeak evtl. Messfehler?	Marsch/natürlich-fossil
Golzwarderwurf I	Unteres Marsch; Küstensedimente und fluviale Gezeitenablagerungen/Kleimarsch; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ mittel (< 30 m);	oPO ₄ : 13,8 (HW: 4,39); Oz: 0,2; NH ₄ : 29,6; Fe: 14; DOC: 30; K: 21; Cl: 1000;	Phosphatentwicklung ohne klare Entsprechung in anderen Parametern. Negativpeak evtl. Messfehler?	Marsch/natürlich-fossil
Ihlienworth UE 115	Elbmarsch; Küstensedimente und fluviale Gezeitenablagerungen/Kalkmarsch; Grünland; FA gering (< 2 m); GWÜ flach (< 10 m);	oPO ₄ : 24,5 (HW: 4,39); Oz: 0,1; NH ₄ : 17,8; Fe: 1,18; DOC: 36; K: 78; Cl: 2870;	Phosphat nicht signifikant geringfügig steigend, DOC und Eisen gegenläufig fallend, evtl. auch Ammonium (unklar).	Marsch/natürlich-fossil
Sarve	Unteres Marsch; Küstensedimente und fluviale Gezeitenablagerungen/Knickmarsch; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ mittel (< 30 m);	oPO ₄ : 10,4 (HW: 4,39); Oz: 0,2; NH ₄ : 18; Fe: 7,7; DOC: 24; K: 62; Cl: 2200;	Phosphatentwicklung ohne klare Trends und Entsprechung in anderen Parametern. Ausnahme Nitrat mit gegenläufiger Entwicklung auf niedrigerem Konzentrationsniveau (anaerobes Grundwasser).	Marsch/natürlich-fossil
Seefeld-Schule	Unteres Marsch; Küstensedimente und fluviale Gezeitenablagerungen/Kalkmarsch; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ mittel (< 30 m);	oPO ₄ : 30,7 (HW: 4,39); Oz: 0,2; NH ₄ : 37,4; Fe: 2,4; DOC: 39; K: 45; Cl: 800;	Phosphat nicht signifikant geringfügig fallend, analog Eisen fallend.	Marsch/natürlich-fossil
Süllwarden I	Unteres Marsch; Küstensedimente und fluviale Gezeitenablagerungen/Kalkmarsch; Acker; FA gering (< 2 m); GWÜ mittel (< 30 m);	oPO ₄ : 13,5 (HW: 4,39); Oz: 0,2; NH ₄ : 23,2; Fe: 4,1; DOC: 23; K: 110; Cl: 5400;	Phosphat signifikant fallend, analog Eisen fallend.	Marsch/natürlich-fossil

5.11 Ergebnisse der Einzelfallbetrachtung – Zeitliche Entwicklung ausgewählter Güteparameter

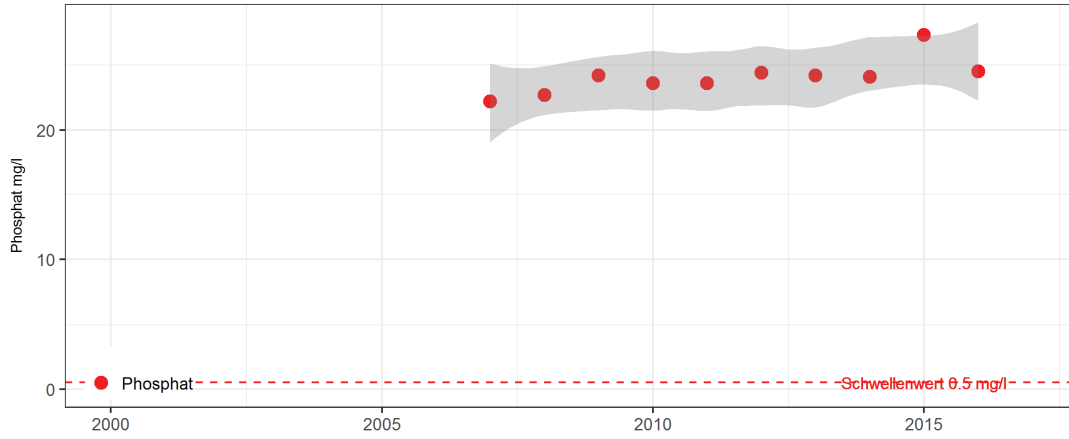
Die oben angeführten Tabellen (Tabelle 4 – Gruppe 1, Tabelle 5 – Gruppe 2, Tabelle 6 – Gruppe 3) fassen in der Spalte „Parametervergleich Zeitreihe“ die Befunde der Zeitreihenanalyse 2000-2016 getrennt für die einzelnen Messstellengruppen zusammen. In den hier untersuchten Messstellen finden sich sehr unterschiedliche Entwicklungen der Phosphatkonzentration, die steigende, fallende und gleichbleibende Phasen abdecken. Beispielfähig enthält Abbildung 17 eine charakteristische Zeitreihengrafik für mehrere Güteparameter (siehe auch 1.1).

In einigen Messstellen deuten sich Zusammenhänge mit anderen Parametern an, in anderen sind keine Wechselwirkungen erkennbar. Tendenziell verlaufen Phosphat, Ammonium und DOC gleichläufig, was im Zusammenhang mit dem Vorkommen organischer Substanz als einer Hauptquelle für Phosphat insbesondere in Niederungsgebieten und Marschregionen plausibel erscheint. Für Eisen und für DOC sind jedoch sowohl gleichläufige als auch gegenläufige Tendenzen feststellbar.

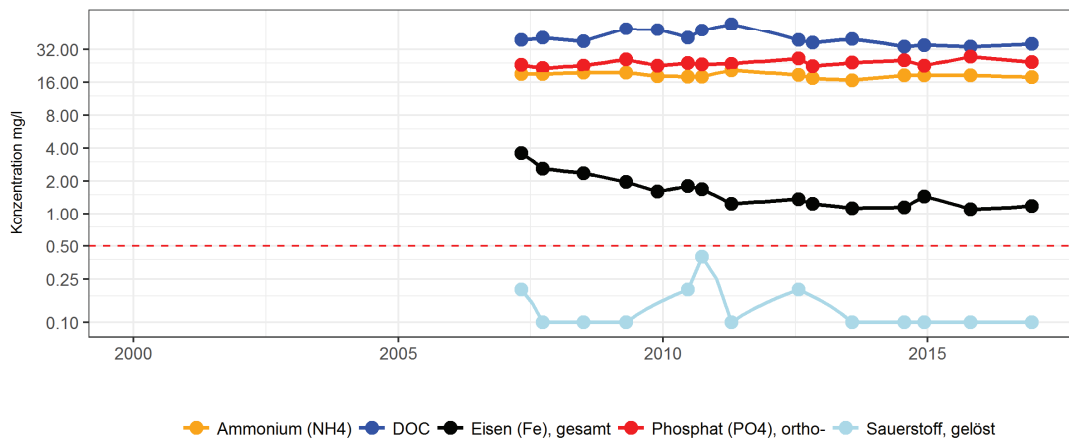
Zu Chlorid und Nitrat bestehen in der Regel keine visuell erkennbaren Abhängigkeiten, diese können aber auch durch die teilweise sehr hohen Konzentrationsunterschiede möglicherweise nicht identifizierbar sein. Lediglich in einer Messstelle (Stadt BS RA 004) deutet die gleichläufige Phosphat- und Chloridentwicklung einen möglichen Oberflächeneinfluss auf das Grundwasser an.

Insgesamt bleiben die tendenziellen Abhängigkeiten schwer interpretierbar und unklar. Die beobachteten Messstellen stellen Einzelfälle dar, in denen die Entwicklung der Güteparameter eng an die jeweiligen geologischen und hydrologischen Gegebenheiten und eventuelle anthropogene Einflüsse gebunden ist. Aufgrund der geringen Fallzahl der Messstellen mit beobachteten gleich- oder gegenläufigen Entwicklungen anderer Parameter sind allgemeine Aussagen nicht möglich. Nicht auszuschließen ist, dass erwartete Abhängigkeiten von der Hintergrundvariabilität überlagert werden.

a) Jahresmittelwerte und Trends - Ihlienworth UE 115



b) Parametervergleich Messwerte I - Ihlienworth UE 115



c) Parametervergleich Messwerte II - Ihlienworth UE 115

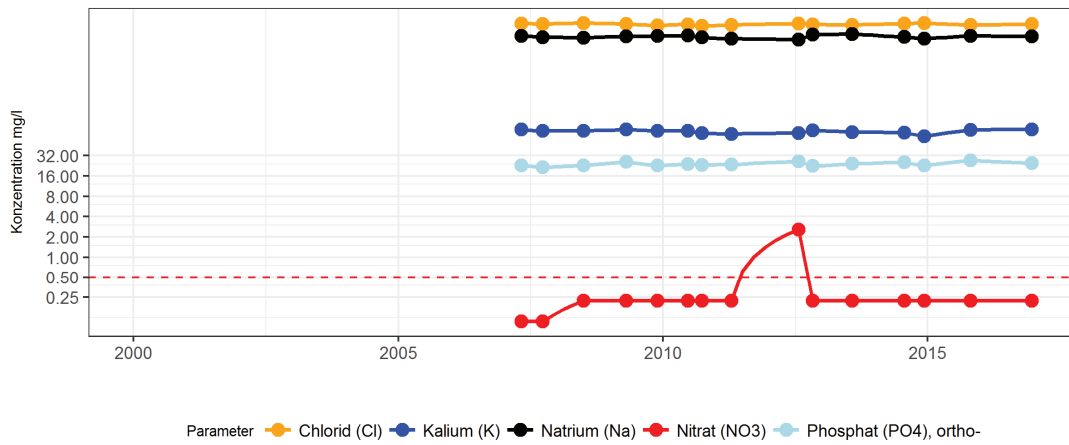


Abbildung 17: Zeitreihendarstellung Messstelle Ihlienworth UE 115 (rote, gestrichelte Linie: Schwellenwert Phosphat 0,5 mg/l).

5.12 Trends der Phosphatgehalte im landesweiten Überblick

Abbildung 18 stellt die Langzeittrends der Phosphatentwicklung für den Gesamtzeitraum 2000 bis 2016 (oben) und die aktuellen Trends für den 6-Jahreszeitraum 2011 bis 2016 (unten) für alle untersuchten Messstellen dar. Nicht alle Messstellen decken den gesamten Zeitraum mit Gütedaten ab, da sie erst im Laufe des Untersuchungszeitraumes in Betrieb genommen wurden.

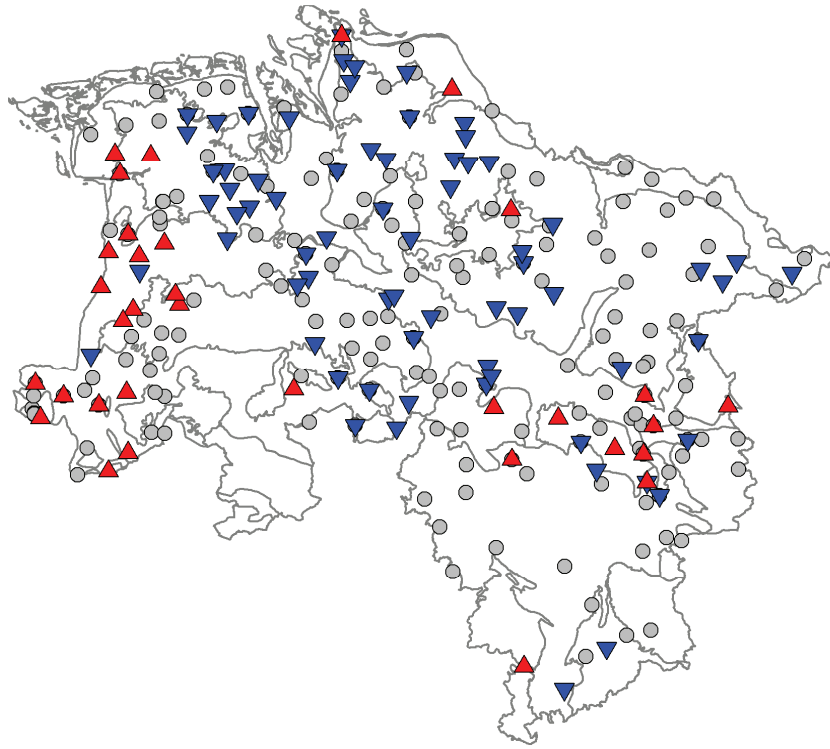
Ausgehend von den 1107 Messstellen mit aktuellen Daten zu Phosphatgehalten (2016) ergab die Analyse 321 Trends für den Gesamtzeitraum und 851 Trends für den aktuellen 6-Jahreszeitraum. Entsprechend liegen nur für 321 Messstellen sowohl ein Langzeittrend als auch ein 6-Jahrestrend vor. Analog enthält Abbildung 19 nur die Messstellen mit einem Phosphatgehalt über dem Warnwert von 0,375 mg/l (siehe Kapitel 1.1). Für diese Messstellengruppe liegen für 48 Messstellen sowohl Lang- als auch Kurzeittrends vor.

Messstellen mit langfristig steigenden Trends konzentrieren sich im westlichen Niedersachsen (Landkreise Leer, Emsland, Grafschaft Bentheim) sowie in den Geestgebieten Südost-Niedersachsens (Landkreise Region Hannover, Peine, Gifhorn) (Abbildung 18, oben). Diese Regionen treten in den Kurzfristtrends weniger deutlich hervor, dafür zeigen sich auch im Osten Niedersachsens (Landkreise Lüneburg und Lüchow-Dannenberg) steigende Trends (Abbildung 18, unten).

Messstellen mit lang- und kurzfristig fallenden Trends finden sich vor allem in den übrigen Geest- und Niederungsgebieten Niedersachsens (Abbildung 18).

Die meisten Messstellen weisen dabei geringe Phosphatgehalte unter 0,375 mg/l auf. Für die Messstellen mit höheren Konzentrationen lassen sich diese regionalen Unterschiede aufgrund der geringeren Messstellenanzahl nur ansatzweise nachvollziehen (Abbildung 19).

a) Gesamttrend 2000-2016



b) 6-Jahrestrend 2011-2016

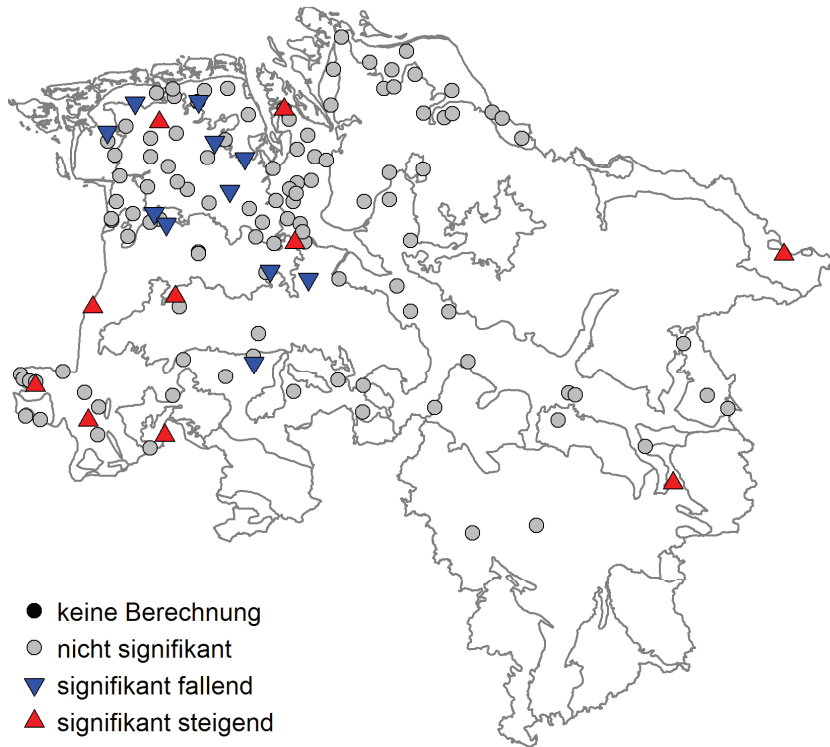
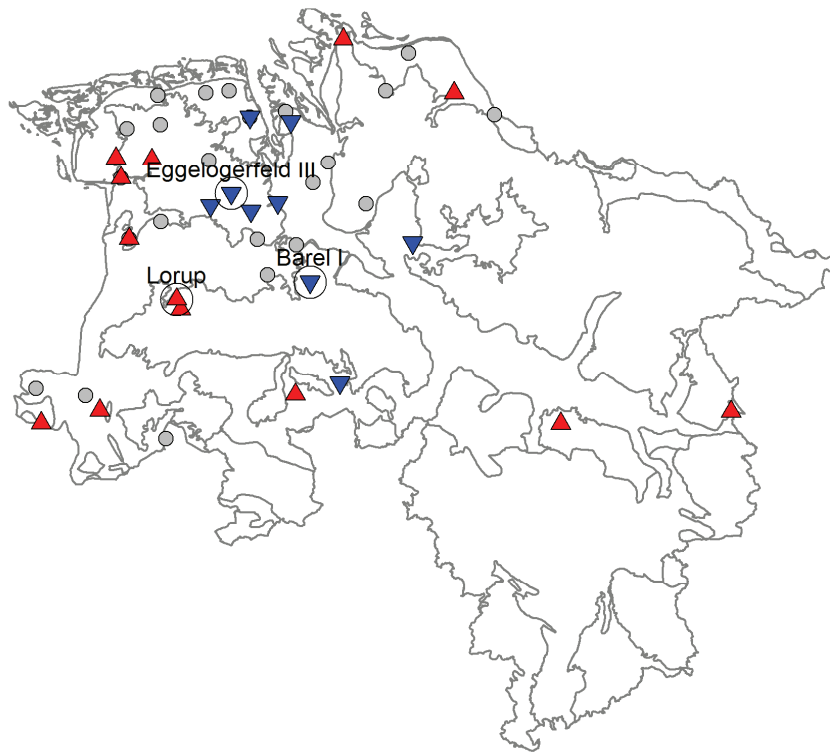


Abbildung 18: Linearer Trend der Phosphatkonzentrationen im Grundwasser für den Gesamtzeitraum und den aktuellen 6-Jahreszeitraum unter Berücksichtigung der gesamten Messstellenauswahl.

a) Gesamttrend 2000 - 2016 (Phosphat > 0.375 mg/l)



b) 6-Jahrestrend 2011-2016 (Phosphat > 0.375 mg/l)

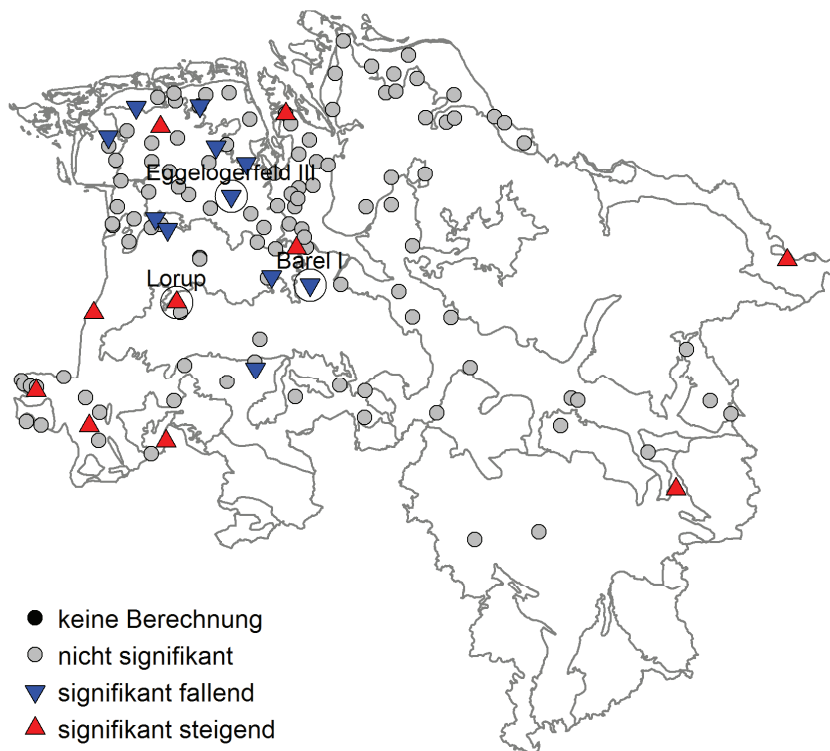


Abbildung 19: Linearer Trend der Phosphatkonzentrationen im Grundwasser für den Gesamtzeitraum und den aktuellen 6-Jahreszeitraum unter Berücksichtigung der Messstellen mit einer Überschreitung des Warnwertes von 0,375 mg/l.

Die Gegenüberstellung der Lang- und Kurzzeittrends der 321 Messstellen (Tabelle 7) zeigt, dass etwa 36% der Messstellen einen signifikanten Langzeittrend und nur 10% einen signifikanten Kurzzeittrend aufweisen. Von den signifikanten Langzeittrends sind 70% fallend und nur 30% steigend, während von den signifikanten Kurzzeittrends etwa gleich viele fallende und 59% steigende Trends festzustellen sind.

Lediglich 4 Messstellen wiesen einen lang- und kurzzeitig signifikant steigenden Trend auf,

während nur 8 Messstellen einen lang- und kurzfristig fallenden Trend aufweisen. Lediglich eine Messstelle weist einen Wechsel von fallend zu steigend auf.

Betrachtet man lediglich die 48 Messstellen mit einem Phosphatgehalt > 0,375 mg/l, weisen etwa 46% der Messstellen einen signifikanten Langzeittrend auf, nur 17% weisen einen signifikanten Kurzzeittrend auf. Von den signifikanten Langzeittrends sind 41% fallend und 59% steigend, während von den signifikanten Kurzzeittrends 25% fallend und 75% steigend sind.

Tabelle 7: Übereinstimmung von Lang- und Kurzzeittrends im Überblick

Alle Phosphatgehalte				
Kurzzeittrend 2011-2016 →	nicht signifikant	signifikant fallend	signifikant steigend	<i>Summe</i>
Langzeittrend 2000-2016 ↓				
nicht signifikant	194	5	9	208
signifikant fallend	70	8	1	79
signifikant steigend	30	0	4	34
<i>Summe</i>	294	13	14	321
Phosphatgehalte > 0.375 mg/l				
Kurzzeittrend 2011-2016 →	nicht signifikant	signifikant fallend	signifikant steigend	<i>Summe</i>
Langzeittrend 2000-2016 ↓				
nicht signifikant	21	0	5	26
signifikant fallend	7	2	0	9
signifikant steigend	12	0	1	13
<i>Summe</i>	40	2	6	48

Lediglich eine Messstelle (Lorup) weist einen lang- und kurzfristig steigenden Trend auf. Aus der Zeitreihendarstellung (Abbildung 20) geht hervor, dass nur ein Messwert im aktuellen Jahr deutlich erhöht ist und als einziger der Messreihe den Schwellenwert von 0,5 mg/l überschreitet. Dieser Peak steht im zeitlichen Zusammenhang mit einem gleichzeitigen, ebenfalls kurzfristigen Peak im DOC-Gehalt und im Kalium-Gehalt. Ohne diesen Peak wären die Trends möglicherweise nicht mehr signifikant.

Zwei Messstellen (Eggelogerfeld III und Barel I) weisen einen lang- und kurzfristig fal-

lenden Trend auf. In Eggelogerfeld III (Abbildung 21) zeigt sich keine Korrelation der fallenden Phosphatgehalte mit anderen chemischen Parametern, die Abnahme der Phosphatgehalte ist bei Konzentrationen zwischen 0,6 und 0,4 mg/l zwar geringfügig, aber langfristig deutlich erkennbar. In Barel I (Abbildung 22) erfolgt parallel zur Abnahme der Phosphatgehalte eine tendenzielle Abnahme der Eisen- und DOC-Gehalte sowie ein Anstieg der Chloridgehalte. Der langfristig fallende Trend wird maßgeblich von einem erhöhten Messwert 2003 (> 2 mg/l) bestimmt, der kurzfristig signifikant fallende Trend ist gegenüber der langfristig zu beobachteten Variabilität in der Datenreihe nicht aussagefähig.

Diese Einzelfallbetrachtungen zeigen, dass die Trendaussagen mit Vorsicht zu interpretieren sind, da einzelne Peaks der Messwerte bereits maßgeblichen Einfluss auf die Trendaussage

nehmen können. Geochemische Zusammenhänge mit anderen Parametern zeichnen sich wie auch in den Einzelfallbetrachtungen (siehe Abschnitt 5.10) nur als Tendenzen ab.

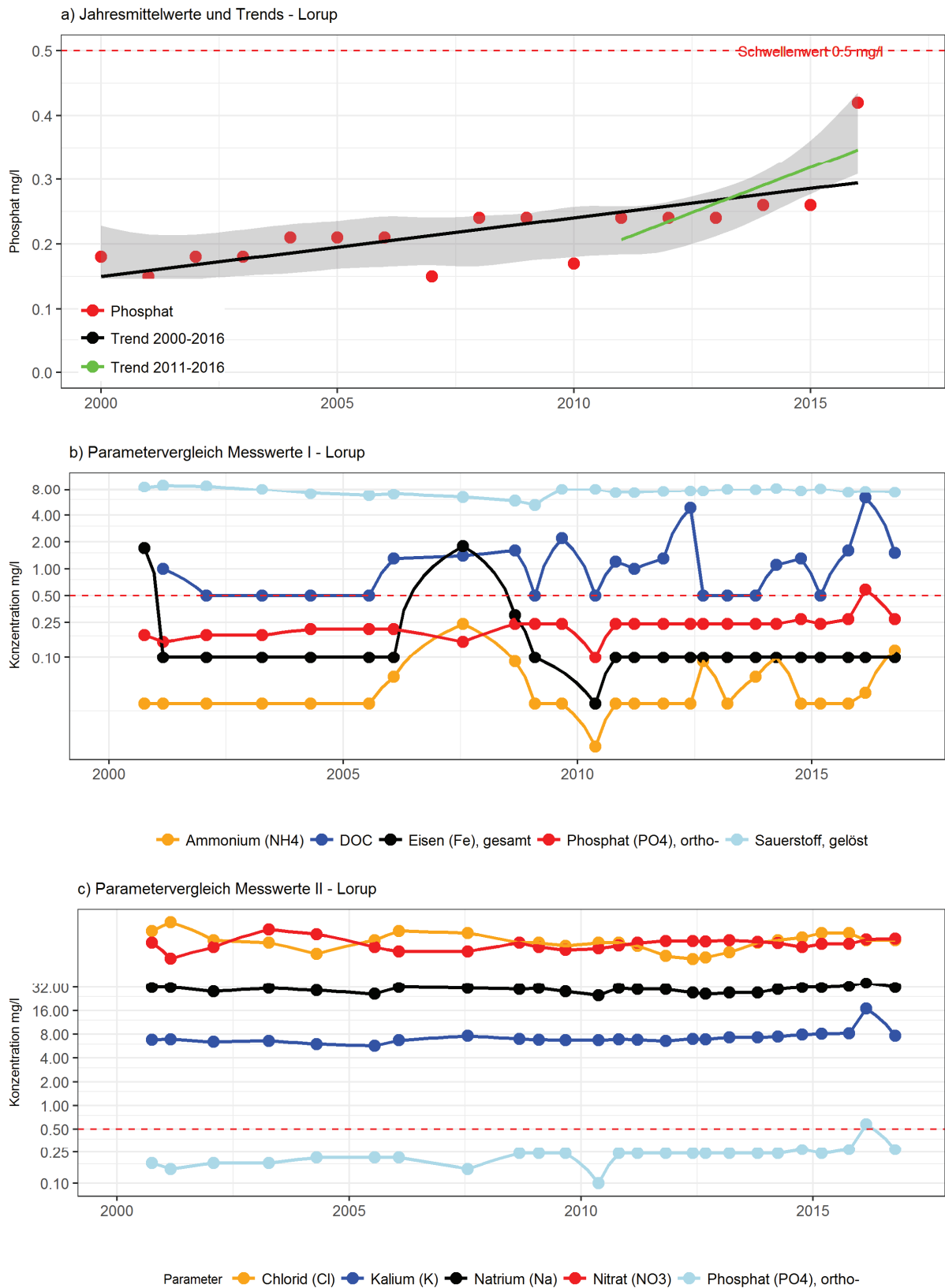
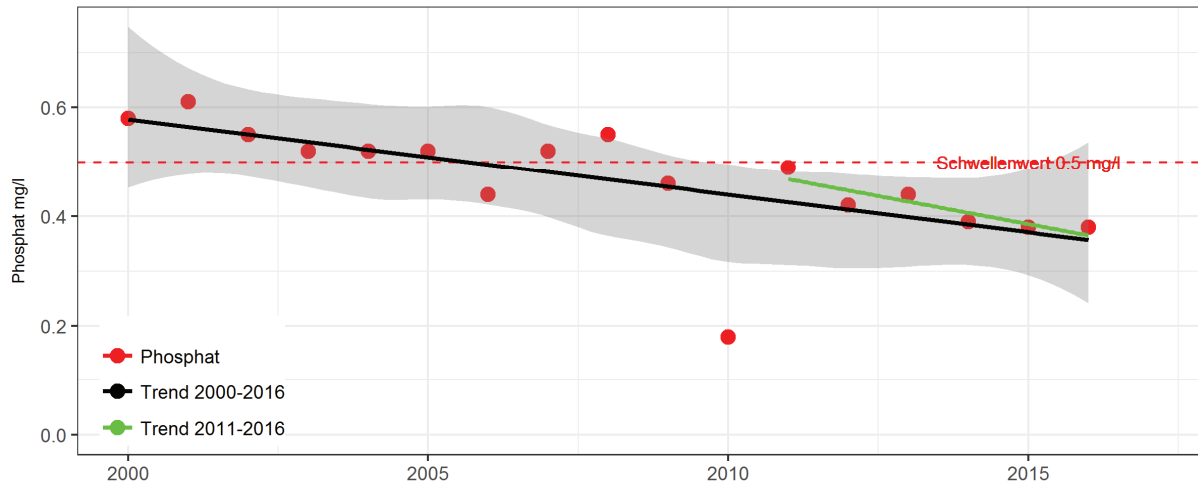
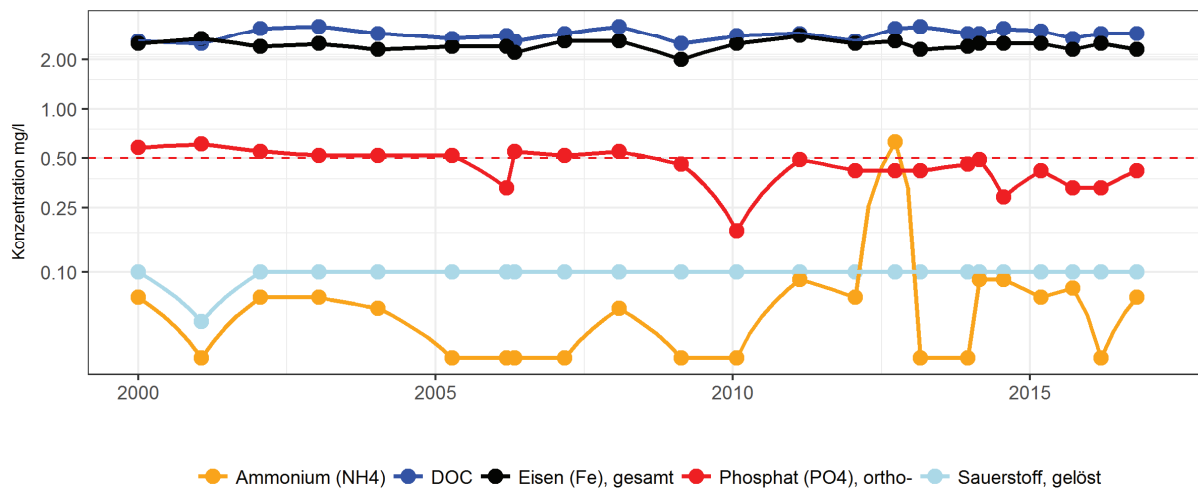


Abbildung 20: Zeitreihendarstellung Messstelle Lorup (rote, gestrichelte Linie: Schwellenwert Phosphat 0,5 mg/l).

a) Jahresmittelwerte und Trends - Eggelogerfeld III



b) Parametervergleich Messwerte I - Eggelogerfeld III



c) Parametervergleich Messwerte II - Eggelogerfeld III

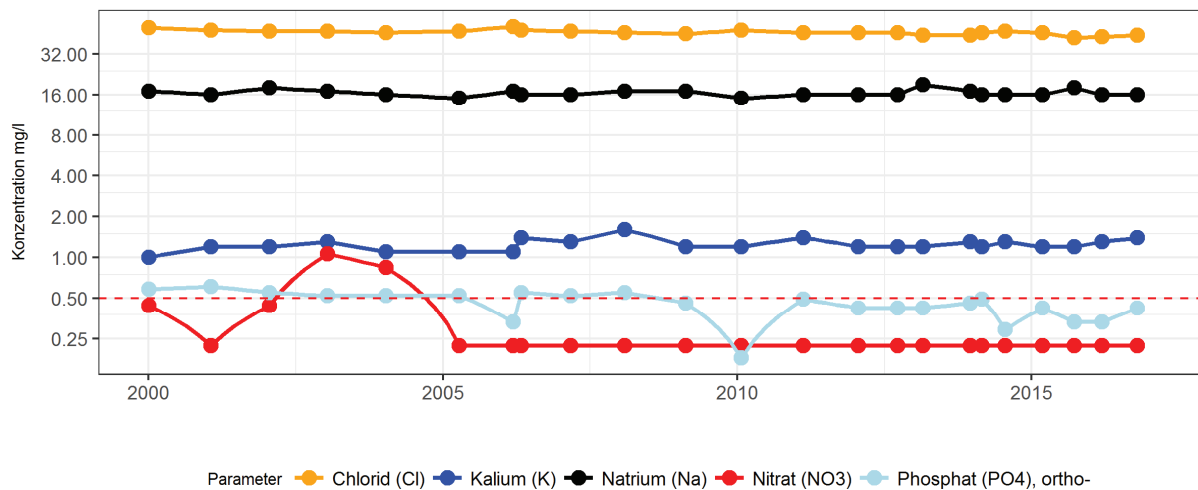


Abbildung 21: Zeitreihendarstellung Eggelogerfeld III (rote, gestrichelte Linie: Schwellenwert Phosphat 0,5 mg/l).

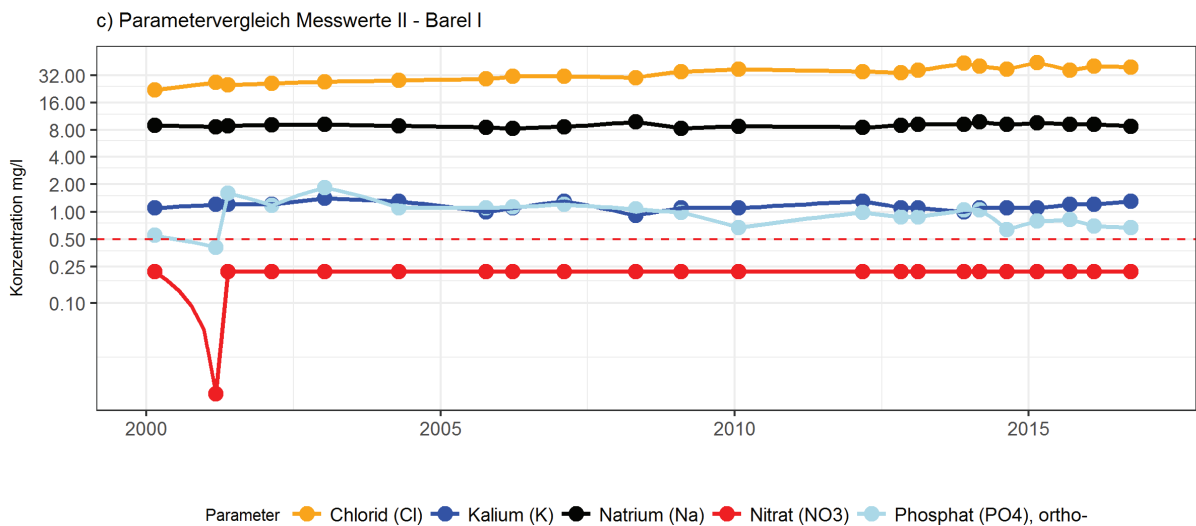
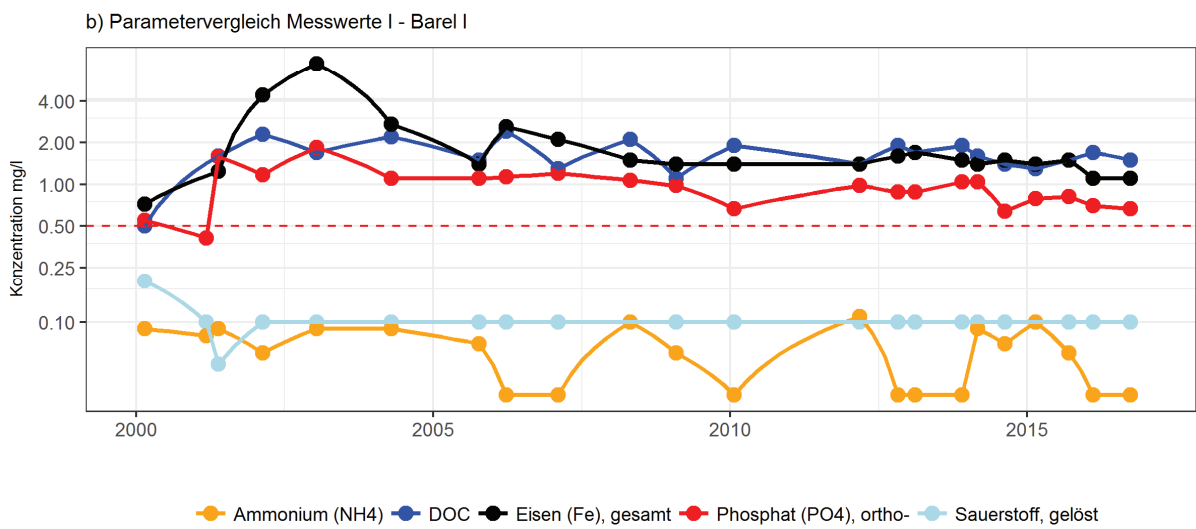
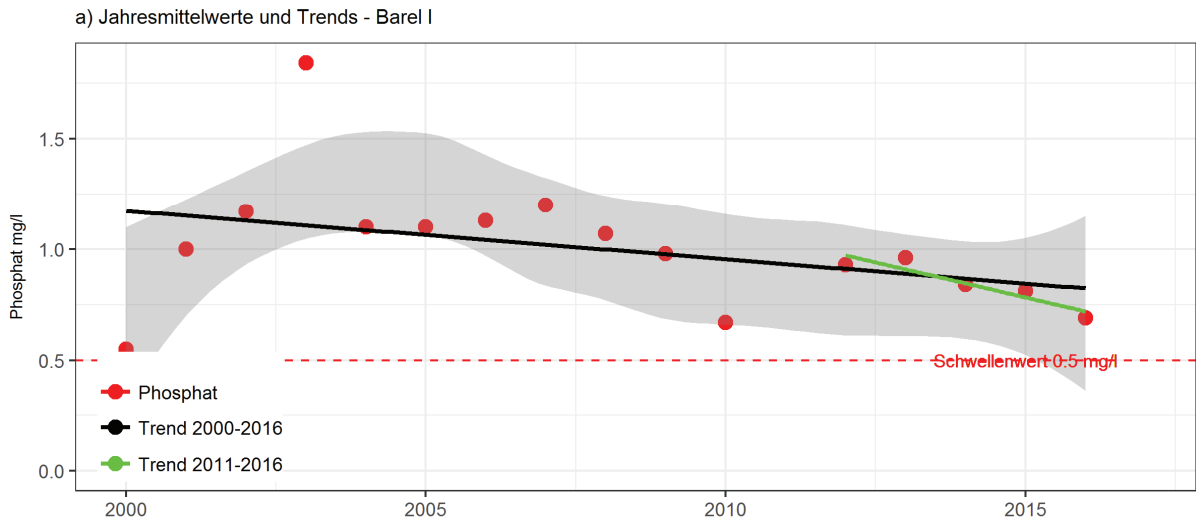


Abbildung 22: Zeitreihendarstellung Barel I (rote, gestrichelte Linie: Schwellenwert Phosphat 0,5 mg/l).

6 Zusammenfassende Diskussion

6.1 Natürliche Faktoren

Phosphatgehalte im Grundwasser ergeben sich primär aus der sedimentären Beschaffenheit und den hydrogeochemischen Prozessen im Grundwasserleiter. Die höchsten Konzentrationen mit den meisten Schwellenwertüberschreitungen treten in den Marschen auf, gefolgt von den pleistozänen Niederungsregionen, den Geestregionen und den Bergregionen mit in dieser Reihenfolge abnehmenden Konzentrationsniveaus und Häufigkeiten.

Dies spiegelt sich sowohl in der naturräumlichen Untergliederung als auch in der geologischen Gliederung und in der bodenkundlichen Untergliederung wieder. Diese Verteilungsmuster spiegeln sich auch in der Verteilung der Hintergrundkonzentrationen wieder. Dabei liegen die Hintergrundkonzentrationen in den Niederungsgebieten und in den Marschgebieten deutlich über dem Schwellenwert von 0,5 mg/l.

Ein wichtiger Einflussfaktor sind die Redoxbedingungen des Grundwassers. Schwellenwertüberschreitungen treten im Norddeutschen Tiefland unter reduzierenden Grundwasserverhältnissen auf, in den Bergregionen in 3 Messstellen auch unter oxidierenden Bedingungen. Generell sind die Konzentrationen unter reduzierenden Verhältnissen größer als unter oxidierenden Bedingungen.

Die Zusammenhänge zwischen Flurabstand bzw. Grundwasserüberdeckung der Messstelle und den Phosphatgehalten werden stark beeinflusst durch die jeweilige Tiefenverteilung der Messstellenfilter und die Redoxbedingungen im Grundwasser.

Über den Grundwasserflurabstand trennen sich grundwassernahe und hydromorphe Standorte mit oberflächennah anaerobem/reduziertem Grundwasser und grundwasserferne Standorte mit oberliegendem aeroben/oxidiertem Grund- bzw. Sickerwasser und einer anaeroben

Zone in der Tiefe. Die oxidierte Grundwasserzone kann in den Geestgebieten eine Mächtigkeit von mehreren Metern erreichen. In den Niederungsgebieten kann die oxidierte Grundwasserzone trotz geringer Flurabstände praktisch verschwinden, weil die hohe Verfügbarkeit organischer Substanz für Mineralisationsprozesse, Wassersättigung und schlechte Belüftung (insbesondere in bindigen Böden) eine schnelle Sauerstoffzehrung bereits in den oberen Dezimetern zur Folge haben. Je nach Filterlage der Messstelle im Grundwasser (Grundwasserüberdeckung der Messstelle) kann diese in der oxidierten oder der reduzierten Zone verfiltert sein. Im oxidierten Grundwasser bestimmen vor allem Sorptionsgleichgewichte die Konzentrationen von Phosphat im Grundwasser. Unter reduzierenden Bedingungen führt der Abbau von Eisen(III)- und Mangan(IV)-Oxidhydraten zu einem Verlust an Sorptionskapazität für Phosphat. In der Folge kommt es zu erhöhten Konzentrationen an Eisen(II) und Mn(II) und Phosphat im Grundwasser.

Bei der Interpretation der Phosphatgehalte im Grundwasser ist die Berücksichtigung der hydrochemischen Zonierung daher unerlässlich.

Neben dem in Oxidhydraten sorbierten Phosphaten stellen rezente und fossile organische Substanzen eine bedeutende Phosphatquelle im Sediment dar. Sie setzen im Zuge von Mineralisationsprozessen neben DOC und Ammonium auch Phosphat in das Grundwasser frei. Organische Substanz spielt insbesondere in Niederungsbereichen, auf Moorstandorten sowie in Marschregionen eine bedeutende Rolle, zum Teil sind auch Kohlevorkommen im Sediment von Bedeutung.

Zusammenfassend kann die regionale Verteilung der Phosphatgehalte im Grundwasser Niedersachsens im Wesentlichen mit der Verteilung von Phosphatquellen, den naturräumlichen Charakteristika und dem Wirken der hydrochemischen Prozesse verstanden werden.

6.2 Anthropogene Einflüsse

Eine anthropogene Beeinflussung der Phosphatgehalte im Grundwasser ist aus drei möglichen Quellen denkbar:

1. die Aufbringung von Phosphor über Düngemittel und ein erhöhter P-Austrag aus der Bodenzone in das Grundwasser als direkter P-Eintrag,
2. die Mineralisation von Humus bzw. Torf durch die Umwandlung von Grünland oder die Kultivierung von Moorkörpern mit einem verstärkten Abbau organischer Substanz als indirekter P-Eintrag. (ggf. auch in Kombination mit Düngereinträgen)
3. Punktuelle Belastungen im Zusammenhang mit Abwassereinträgen aus Siedlungen, Abwassertanks (zum Beispiel über Leckagen).

Direkte P-Einträge in das Grundwasser spielen aufgrund der allgemein hohen P-Sorptionskapazität der Böden in Niedersachsen vermutlich nur eine untergeordnete Rolle. Entsprechende Anhaltspunkte für einen bedeutenden Eintrag aus Düngereinträgen konnten nicht ermittelt werden, sie sind im verwendeten Messnetz vermutlich nur in Ausnahmefällen identifizierbar. Die Verbreitung und Bedeutung von Böden mit nennenswertem P-Austrag in das Grundwasser kann derzeit mangels geeigneter Daten nicht abgeschätzt werden. In Frage kommen insbesondere Standorte mit sandigen Böden, geringem Grundwasserflurabstand, geringer Sorptionskapazität und einer hohen P-Sättigung. Es ist nicht ausgeschlossen, dass auf bestimmten Böden ein nennenswerter Phosphataustrag aus der Düngung mit dem Sickerwasserstrom erfolgt oder in Zukunft erfolgen wird und die natürlichen Phosphatgehalte überprägt.

Phosphat steht im oxidierten Grundwasser in einem Austauschgleichgewicht mit den im Sediment enthaltenen Eisenoxiden und Tonmineralien. Einträge werden daher deutlich abgepuffert. Die Phosphatausträge aus der landwirtschaftlichen Nutzung wären im oxidierten Grundwasser nur mit großer zeitlicher Verzögerung feststellbar. Voraussetzung ist jedoch, dass die Einträge in das Grundwasser hoch genug sind, damit die Gleichgewichtskonzentration im Grundwasser sich messbar von der ursprünglichen (unbelasteten) Konzentration unterscheidet.

Im reduzierten Grundwasser sind die Phosphatgehalte systematisch aufgrund hydrochemischer Prozesse erhöht. Die Konzentrationen steigen mit zunehmender Grundwasserüberdeckung (und Grundwasseralter) der Messstellenfilter an und zeigen hier die Auswirkungen der natürlichen Anreicherungsprozesse. Direkte Einträge aus der Düngung können im oberflächennahen Grundwasser zwar zu einer Überprägung der natürlichen Konzentrationen führen, diese bewegen sich aber vermutlich im Rahmen der ohnehin schon deutlich erhöhten, gebietstypischen Konzentrationsspannen.

Insbesondere in den Niederungslandschaften kann von einer indirekten anthropogenen Überprägung durch eine großflächige, verstärkte Degradation organischer Substanz (Humus und Torf) infolge von Meliorationsmaßnahmen, Grünlandumbruch und der Entwässerung von Mooren ausgegangen werden. Aus den Gütedaten geht hervor, dass die Niederungsregionen mit einem hohen Anteil humusreicher bzw. organischer Böden auf grundwassernahen Standorten deutlich erhöhte Phosphatgehalte im Vergleich zu den Geest- und Bergregionen aufweisen. Anhand der Messwerte zur Grundwasserbeschaffenheit kann dieser indirekte anthropogene Eintrag jedoch nicht erkannt werden, da er lediglich auf einer Verstärkung auch natürlich ablaufender Prozesse beruht.

Punktuelle Belastungen im Grundwasser durch Siedlungsinfrastrukturen sind denkbar, konnten aber im Einzelfall nicht erkannt werden. Sofern sie auftreten, sind sie in der Regel auf bauliche Ursachen zurückzuführen (Leckagen) und mit einem entsprechenden technischen Aufwand zu beseitigen. Eine Identifikation punktueller Belastungen ist im Grundwassergütemessnetz aufgrund der geringen Messstellendichte vermutlich nur in Einzelfällen möglich.

Insgesamt konnte in den einzelnen Auswertungen für diesen Bericht das Wirken der natürlichen Faktoren und Prozesse auf die Phosphatgehalte im Grundwasser immer wieder bestätigt werden. Die Auswirkungen anthropogener Phosphateinträge wurden im Unterschied dazu nicht deutlich. Das ist im Wesentlichen auf folgende Faktoren zurückzuführen:

- Die direkten anthropogenen Einflüsse stellen möglicherweise nur auf bestimmten Standorten und nicht flächendeckend eine Belastung dar. Sie wirken sich nicht prägend auf den Datensatz aus.
- Die indirekten anthropogenen Einflüsse wirken gleichgerichtet zu den natürlichen Einflüssen (Verstärkung) und sind daher nicht von diesen unterscheidbar.
- Das Grundwassermessnetz erfasst einen Tiefenbereich bis > 30 m unter Grundwasseroberfläche. Es liefert daher Informationen zum Zustand des oberen Grundwasserleiters, jedoch nicht zur Eintragungssituation. Selbst die Kategorie der flach verfilterten Messstellen bis 10 m unterhalb der Grundwasseroberfläche (563 von 1107 Grundwassermessstellen) erfasst die Verhältnisse an der Grundwasseroberfläche nur lückenhaft und unzureichend und spiegelt daher nicht die Eintragungssituation wieder.
- Stockwerkstrennungen können ebenfalls die Auswirkungen anthropogener

Messstellen beeinflussen, für eine gezielte Auswertung liegen jedoch keine landesweit konsistenten Ergebnisse vor.

Für eine Abschätzung und den Nachweis anthropogener Einflüsse ist eine ergänzende Emissionsbetrachtung der Bodenzone erforderlich. Hierbei können zum Beispiel Auswertungen zur P-Sättigung der Böden (unter Berücksichtigung der Unterböden und der ungesättigten Zone) und zum Austragsrisiko sowie regionale Nährstoffbilanzen in Verbindung mit Bodenkarten hilfreich sein.

Insbesondere eine landesweite Auswertung der Daten zur P-Versorgung der Oberböden könnte eine erste Abschätzung der Böden und Gebiete mit einer P-Übersättigung und damit auch einer möglichen Grundwasserbelastung infolge landwirtschaftlicher Düngung ermöglichen. Entsprechende Untersuchungen werden auf landwirtschaftlichen Flächen regelmäßig durchgeführt, die Ergebnisse stehen jedoch für allgemeine Auswertungen nicht zur Verfügung (vergleiche Römer, 2014).

6.3 Maßnahmen zur Reduktion der Phosphatgehalte im Grundwasser

Die maßgebliche Beeinflussung der Phosphatgehalte im Grundwasser durch geogene und hydrochemische Faktoren führt dazu, dass auch Maßnahmen zur Reduktion von Phosphatgehalten im Grundwasser voraussichtlich nur eine sehr eingeschränkte Wirkung entfalten (Abbildung 23).

Landwirtschaftlich orientierte Maßnahmen und Beratung mit dem Ziel einer Reduktion der P-Düngung und -auswaschung können sich damit nur auf einen geringen Anteil der grundwasserbürtigen P-Fracht auswirken. Diese Maßnahmen entfalten ihre Hauptwirkung zum Oberflächengewässerschutz voraussichtlich nicht über den Grundwasserpfad, sondern über andere Transportpfade, wie den Oberflächenabfluss, die Erosion und Drainageabflüsse.

Direkte Einflüsse durch die Ausbringung von Düngemitteln spielen, wie oben angegeben, landesweit wahrscheinlich eine untergeordnete Rolle. Entsprechend sind durch düngeorien-

tierte Maßnahmen wie eine P-reduzierte Düngung keine nennenswerten Auswirkungen im oberflächennahen Grundwasser zu erwarten, sofern nicht eine besondere Auswaschunggefährdung der Böden, z.B. ehemalige Hochmoorstandorte unter landwirtschaftlicher Nutzung, und erhöhte P-Einträge (z.B. in viehstarken Regionen) gegeben sind. Wenn ein relevanter Phosphat-Austrag in das Grundwasser stattfindet, ist er aufgrund der puffernden Wirkung der Sorptionsgleichgewichte oder der Überlagerung von natürlichen Anreicherungsprozessen an vielen Standorten nicht unmittelbar nachweisbar. Zum Nachweis von Maßnahmenwirkungen muss nicht nur die Verzögerung der Wirkungen aufgrund der Fließzeiten des Grundwassers berücksichtigt werden, zusätzlich führen die Sorptionsprozesse in der ungesättigten Zone und im Grundwasser zu einer weiteren, erheblichen Transportverzögerung. Auswirkungen von Maßnahmen mit Bezug zu direkten Einträgen (Düngereinträge) lassen sich im Grundwasser daher voraussichtlich

nicht in überschaubaren Zeiträumen beobachten.

Indirekten anthropogenen Einflüssen auf die Phosphatkonzentrationen im Grundwasser, zum Beispiel durch die Degradation von Moor- gebieten, kann dagegen nur durch eine groß- flächige Beeinflussung von Landnutzung, Was- serhaushalt und Kohlenstoffdynamik entgegen- gewirkt werden.

Der grundwasserbürtige Frachtbeitrag zur P- Belastung der Oberflächengewässer (Abbil- dung 23) beinhaltet neben dem geogenen, nicht veränderlichen Frachtanteil einen indirekt

anthropogenen Frachtanteil, der auf die Ver- stärkung natürlicher Mineralisationsprozesse z.B. in Folge von Entwässerungsmaßnahmen zurückzuführen ist, sowie einen direkt-anthro- pogenen Frachtanteil hauptsächlich in Folge einer übermäßigen P-Düngung auf landwirt- schaftlichen Flächen. Die jeweiligen Frachtan- teile lassen sich nicht genau bestimmen, auf Basis der hier festgestellten dominanten natür- lichen Einflüsse auf die Phosphatgehalte des Grundwassers ist davon auszugehen, dass der geogene Frachtanteil den Hauptanteil der grundwasserbürtigen P-Fracht ausmacht.

6.4 Bedeutung der Hintergrundwerte

Die aktuellen Hintergrundwerte spiegeln grund- sätzlich die typischen Konzentrationsniveaus der einzelnen Landschaftsräume wieder. Über- schreitungen der Hintergrundwerte weisen auf Grundlage der hier erarbeiteten Ergebnisse nicht pauschal auf Auswirkungen anthropoge- ner Stoffeinträge hin. Überschreitungen kön- nen auch primär geologisch-hydrochemische Ursachen haben. Eine Unterscheidung sollte durch ergänzende Informationen zum Eintrag in das Grundwasser (bzw. zum Austrag aus der Bodenzone) gestützt werden. Die Auswir- kungen von Einträgen aus der Düngung führen vermutlich, von Sonderstandorten abgesehen, nicht zu deutlich erhöhten Konzentrationen, sondern bewegen sich innerhalb der gebietsty- pischen Konzentrationsspannen. Dafür spricht

insbesondere, dass 98% aller Schwellenwert- überschreitungen unter reduzierenden Grund- wasserbedingungen festgestellt wurden, unter denen die Phosphatgehalte systematisch auf- grund hydrochemischer Prozesse erhöht sind und die Konzentrationen mit zunehmender Grundwasserüberdeckung der Messstellenfilter ansteigen.

Die Hintergrundwerte werden nicht hinsichtlich des Redoxzustands unterschieden, sondern basieren auf der gemeinsamen Auswertung von Grundwassermessstellen mit oxidierenden und reduzierenden Bedingungen. Die Auswer- tungen zeigen, dass der Redoxzustand erheb- liche Auswirkungen auf die Phosphatgehalte hat, daher wäre eine Unterscheidung durchaus sinnvoll.

6.5 Bedeutung des Schwellenwertes im Grundwasser

Aus der Verteilung der Phosphatgehalte nach naturräumlich-geologischen Einflussfaktoren und der vorliegenden Karte der Hintergrund- konzentrationen folgt unmittelbar, dass eine re- gionale Definition von Schwellenwerte zu- nächst sinnvoll und erforderlich ist, um die regi- onalen Unterschiede angemessen zu berück- sichtigen.

Schwellenwerte sind jedoch nur dann sinnvoll anwendbar, wenn sie Rückschlüsse auf anth- ropogene Einflüsse als Ursache der Schwel- lenwertüberschreitung zulassen. Im oxidierten Grundwasser deuten Überschreitungen des Schwellenwertes von 0,5 mg/l mit großer Wahrscheinlichkeit auf direkte anthropogene

Belastungen hin. Landesweit stellen die Phos- phatgehalte im oxidierten Grundwasser aktuell kein bedeutsames Güteproblem dar, weil hier fast keine (drei) Schwellenwertüberschreitungen auftreten. Eine regionale Differenzierung des Schwellenwertes im oxidierten Grundwas- ser wäre demnach nicht erforderlich. Da die Sorptionsgleichgewichte eine puffernde und verzögernde Wirkung auf die Phosphateinträge haben, ist bei Schwellenwertüberschreitungen von einem bereits lang andauernden und er- heblichen Phosphateintrag auszugehen.

Die festgestellten Schwellenwertüberschreitungen sind fast ausnahmslos (s.o.) an reduzie- rende Bedingungen gebunden. Im reduzierten

Grundwasser führt die Reduktion von Eisen-oxidhydraten zu einem Verlust an Bindungskapazität und einer Anreicherung von Phosphat im Grundwasser. Die Mineralisierung organischer Substanz im Boden oder im Grundwasserleiter kann zusätzlich eine bedeutende natürliche Phosphatquelle darstellen, die mangels Sorptionskapazität nicht abgepuffert wird. Dabei können auch Phosphatgehalte deutlich oberhalb der Hintergrundwerte erreicht werden. So sind beispielsweise die maximalen Phosphatgehalte im Grundwasser mit Konzentrationen > 10 mg/l in der Elb- und Wesermarsch mit großer Wahrscheinlichkeit ein Ergebnis der natürlichen Faktoren. Es besteht eine große Wahrscheinlichkeit, dass erhöhte Phosphatgehalte und Überschreitungen des Schwellenwertes zunächst auf natürliche Einflussfaktoren hinweisen. Eine anthropogene Überprägung kann, muss aber nicht gegeben sein. An vielen Standorten schließen die Filtertiefe der Messstellen und die geologischen Verhältnisse trotz Schwellenwertüberschreitung eine anthropogene Belastung aus. Das gilt auch dann, wenn eine regionale Anpassung der Schwellenwerte auf Basis der Hintergrundwerte erfolgt. Weder der Schwellenwert von 0,5 mg/l noch regional differenzierte

Schwellenwerte auf dem Niveau der Hintergrundwerte ermöglichen eine verlässliche Identifikation anthropogener Einflüsse im reduzierten Grundwasser.

Zum Nachweis anthropogener Einflüsse im reduzierten Grundwasser sind ergänzende Informationen über die geologischen Verhältnisse und die Eintragsituation bzw. das Austragsrisiko aus der Bodenzone hilfreich. Für die Zustandsbewertung nach Wasserrahmenrichtlinie ist hier voraussichtlich eine Einzelfallentscheidung an den relevanten Messstellen erforderlich. In diesem Zusammenhang kann eine regionale Differenzierung der Schwellenwerte auf Basis der Hintergrundwerte jedoch hilfreich sein, um die Messstellen zu bestimmen, für die eine Einzelfallentscheidung zu treffen ist.

Zusammenfassend ist der Schwellenwert von 0,5 mg/l für Phosphat lediglich im oxidierten Grundwasser geeignet, Belastungen zu erkennen, im reduzierten Grundwasser ist er kein sicheres Kriterium für anthropogene Belastungen. Neben einer regional differenzierten Festlegung von Schwellenwerten wäre auch eine Unterscheidung hinsichtlich des Redoxzustands in Betracht zu ziehen.

6.6 Auswirkungen auf Oberflächengewässer

Die Orientierungswerte für die Phosphatbelastung im Oberflächengewässer liegen mit 0,2 – 0,3 mg/l (umgerechnet nach LAWA-AO 2015) deutlich unterhalb des Grundwasserschwellenwertes, in Marschgewässern mit 0,6 mg/l leicht oberhalb. Theoretisch kann damit über den Grundwasserzufluss bei Einhaltung des Schwellenwertes eine höhere Konzentration im Oberflächengewässer erreicht werden, als nach den Orientierungswerten zulässig. Allerdings entspricht die Grundwasserbelastung aus verschiedenen Gründen nicht der tatsächlichen Belastung von Oberflächengewässern.

Beim Übergang vom Grundwasser in das Oberflächengewässer erfolgt ein hydrochemischer Milieuwechsel, der mit einer Veränderung des Kohlensäuregleichgewichts (Wechsel von geschlossenem zu offenem System mit konstantem CO₂-Partialdruck) und bei anaeroben, reduziertem Grundwasser auch der Redoxbedingungen (Wechsel vom anaeroben zum aeroben Zustand durch Zutritt von Sauerstoff im offenen System) verbunden ist. Über

die Fällung von Eisenoxidhydraten (Verockerung) kann ein bedeutender Anteil des ursprünglich im Grundwasser enthaltenen Phosphats durch Co-Fällung dem Oberflächengewässer entzogen und im Gewässersediment festgelegt werden. Neben der Fällung von Phosphaten ist es jedoch auch denkbar, dass das Phosphat durch Resorptionsprozesse oder durch eine Remobilisierung unter reduzierenden Bedingungen wieder in den Nährstoffkreislauf gelangt. In den Küstenregionen und den pleistozänen Lockergesteinsgebieten sind die Voraussetzungen für eine Phosphatfestlegung durch einen deutlichen Eisenüberschuss weitläufig gegeben. Das tatsächliche Ausmaß der Phosphatfestlegung und die Auswirkungen auf die Phosphatbelastung der Oberflächengewässer lassen sich nicht abschätzen. Hierzu sind weiterführende Untersuchungen erforderlich.

Auch weitere Faktoren wie Stoffumsätze in Feuchtgebieten, der hyporheischen Zone und im Gewässer selbst sowie die unterschiedli-

chen Beiträge über die verschiedenen Eintragspfade beeinflussen die Konzentrationen in den Oberflächengewässern.

Nicht zuletzt trägt der Grundwasserzustrom auch nur teilweise zum Gesamtabfluss im Oberflächengewässer bei. Der Gewässerabfluss ergibt sich aus der Vermischung des Grundwasserzustroms (Basisabflusses) mit anderen Abflusskomponenten (Oberflächenabfluss, Drainageabflüsse, Zwischenabflüsse) in wechselnden Anteilen. Folglich ergibt sich auch die P-Fracht und Konzentration aus der Kombination der Stoffeinträge über die einzelnen Abflusspfade sowie den Eintrag über Punktquellen. Insbesondere in stark drainierten Gebieten stellen die Drainagefrachten im Vergleich zum Zustrom über das Grundwasser einen wesentlich bedeutenderen Eintragspfad dar.

Im AGRUM Niedersachsen-Projekt haben Ackermann et al. (2015) die P-Frachten in Oberflächengewässern in einem Modellverbund abgeschätzt. Demnach liegt in Niedersachsen die Gesamtfracht für Phosphor in Oberflächengewässern bei 3200 t P/a. Der Grundwasserpfad macht mit ca. 630 t P/a etwa 20% der Gesamtbelastung aus, wobei regional erhebliche Unterschiede zu verzeichnen sind (Ackermann et al. 2015, siehe Abbildung 23).

Für die Berechnung der Grundwassereinträge wurde die Möglichkeit von Fällungs- und Sorptionsprozessen beim Übergang in das Oberflächengewässer nicht berücksichtigt, im Modellverbund wird jedoch eine mittlere Phosphor-Retention in den Gewässern (durch Pflanzenaufnahme und Sorptionsprozesse) in Höhe von 33% ermittelt. Auch sind die dort angenommenen mittleren Grundwasserkonzentrationen deutlich niedriger angesetzt, als die hier verwendeten Hintergrundwerte der BGR (z.B. Marschen 0,41 mg/l vs. 4,5 mg/l als Orthophosphat). Allerdings sind die Hintergrundwerte der BGR als 90%-Quantil dazu konzipiert, die Grenze einer anthropogenen Überprägung zu definieren, während die im AGRUM-Niedersachsen-Projekt angesetzten Werte als Mediankonzentrationen eine sinnvolle Frachtbilanzierung sicherstellen sollen.

Auch im AGRUM-Niedersachsen kommen die Autoren zu dem Schluss, dass die grundwasserbürtigen Einträge überwiegend geogener

Natur sind, sodass sie nicht durch Managementmaßnahmen beeinflusst werden können. (Ackermann et al. 2015).

Von wesentlich größerer Bedeutung insgesamt sind jedoch P-Austräge über Drainagen, die mit einem P-Eintrag von ca. 1.020 t P/a den bedeutendsten diffusen P-Eintragspfad darstellen (32% der Gesamtbelastung). Dabei wurde nach Tetzlaff et al. (2008) der Anteil der drainierten Flächen an der landwirtschaftlichen Nutzfläche mit 49 % beziffert. Drainageeinträge konzentrieren sich vor allem auf die Hochmoorgebiete, Niedermoorgebiete und Marschböden. Als Hotspots treten hier insbesondere Hochmoorböden unter Grünlandnutzung, Niedermoorböden unter landwirtschaftlicher Nutzung und Marschböden unter Grünlandnutzung in Erscheinung. Von diesen Flächentypen gehen Phosphoreinträge in die Oberflächengewässer in Höhe von > 0,5 und teilweise > 1 kg/(ha-a) aus. Landwirtschaftlich genutzte Lehm- und Sandböden machen den größten Teil der gedränten Landnutzungsfläche aus. Auch wenn hierfür deutlich niedrigere Phosphoreinträge modelliert werden, summieren sich die niedrigen Phosphoreinträge zu signifikanten Frachten angesichts eines Dränanteils der Landnutzungsfläche in Niedersachsen von über 45 %. (Ackermann et al. 2015).

Darüber hinaus sind auch Erosion (17%) und Punktquellen (27%) als wichtige Eintragspfade in die Oberflächengewässer anzusehen.

Es bleibt unklar, ob das Ziel, durch die Einführung eines Schwellenwertes im Grundwasser die Eutrophierung von Oberflächengewässern zu begrenzen, erreicht werden kann. Zum einen sind die Grundwasserkonzentrationen stark durch natürliche Faktoren geprägt, zum anderen sind auch die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Grundwasserkonzentrationen von Phosphat durch Maßnahmen eingeschränkt. Gleichwohl haben landwirtschaftlich orientierte Maßnahmen auch Auswirkungen auf andere Eintragspfade in die Oberflächengewässer wie Drainagen und Erosion. Unter Umständen können sie hier einen deutlich größeren Beitrag zur Entlastung der Oberflächengewässer leisten, als über den Grundwasserpfad.

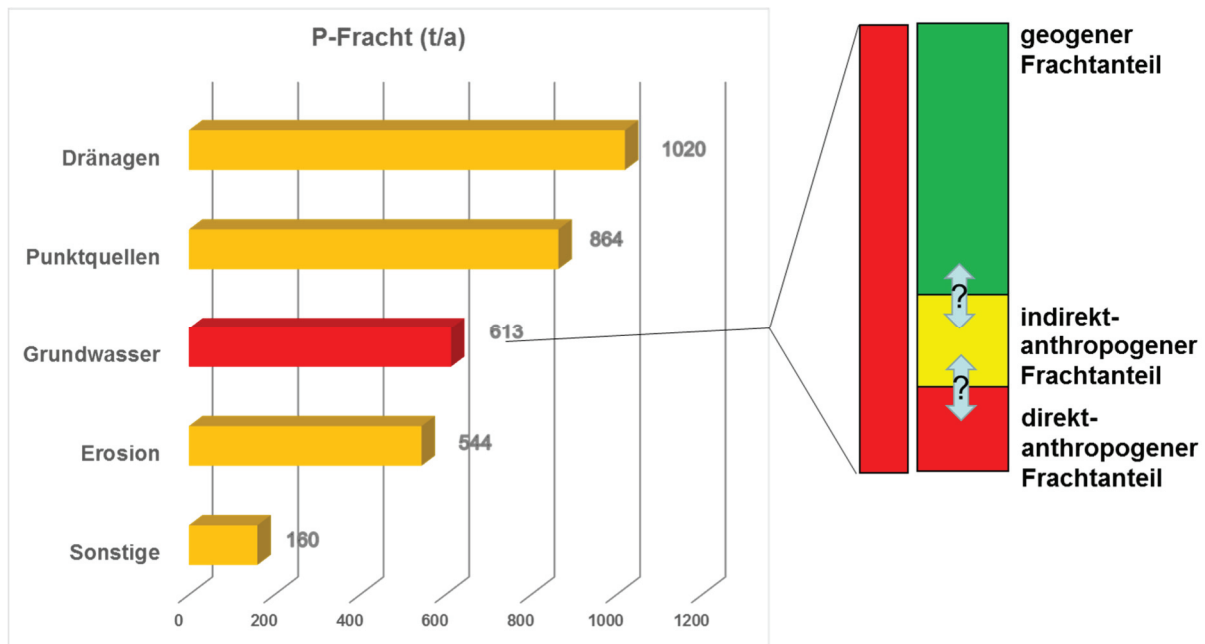


Abbildung 23: Beiträge der Eintragspfade zur Phosphatbelastung der Oberflächengewässer in Niedersachsen. Datenherkunft: AGRUM Niedersachsen-Projekt, Ackermann et al. (2015).

7 Zusammenfassung

Mit der jüngsten Änderung der Grundwasserverordnung wurde für Phosphat ein Schwellenwert von 0,5 mg/l als Obergrenze für anthropogene Belastungen festgelegt. In dieser Studie untersuchen wir die Verteilung der Phosphatgehalte im Grundwasser Niedersachsens vor dem Hintergrund des neuen Schwellenwertes und der natürlichen Einflussfaktoren. Von 1107 ausgewerteten Gütemessstellen weisen 157 Messstellen Schwellenwertüberschreitungen auf, davon überschreiten lediglich 72 Messstellen die natürlichen Hintergrundwerte.

Die Phosphatkonzentrationen zeigen in allen Naturräumen große Schwankungsbreiten, es gibt jedoch auffällige Unterschiede, die auf die geologische Ausstattung, den Flurabstand, die Tiefe der Messstellenfilter sowie die Redoxbedingungen im Grundwasser zurückführbar sind. Die höchsten Konzentrationen mit den meisten Schwellenwertüberschreitungen treten in den Marschen auf, gefolgt von den pleistozänen Niederungsregionen, den Geestregionen und den Festgesteinsregionen mit in dieser Reihenfolge abnehmenden Konzentrationsniveaus und Häufigkeiten von Schwellenwertüberschreitungen. Die Phosphatgehalte werden maßgeblich von der Geologie bzw. der naturräumlichen Ausstattung bestimmt. Darüber hinaus treten in der norddeutschen Tief-

ebene im anaeroben, reduzierten Grundwasser höhere Phosphatkonzentrationen auf als im aeroben, oxidierten Grundwasser. Der Grundwasserflurabstand spielt insofern eine Rolle, als der Flurabstand als Maß für den direkten Stoffaustausch mit der Bodenzone gelten kann. Im Nordwestdeutschen Bergland ist die Datenlage aufgrund einer eingeschränkten Messstellenanzahl unklar. Auffällige Phosphatkonzentrationen oberhalb des Schwellenwertes und oberhalb der Hintergrundwerte können mit Marschgebieten, Niederungsgebieten und Moorgebieten in Zusammenhang gebracht werden. Die extremen Schwellenwertüberschreitungen mit Phosphatgehalten > 10 mg/l sind offenbar als Resultat der geologischen Bedingungen (organische Substanz im Marschsediment und/oder Torfschichten oder Kohlereste in darunterliegenden pleistozänen Ablagerungen) anzusehen. Sie treten gehäuft in der Weser- und Elbmarsch auf. Für die übrigen Messstellen stellt die organische Substanz der Torfkörper oder der hydromorphen Böden im Kontakt mit dem Grundwasser die Hauptquelle dar.

Die Phosphatbelastung des Grundwassers entspricht nicht dem Belastungspotential des grundwasserbürtigen Abflusses bzw. der Ausstragsgefährdung in die Oberflächengewässer.

Beim Übertritt vom Grundwasser in Oberflächengewässer findet in weiten Landesteilen auch ein Wechsel des hydrochemischen Milieus von anaerobem Grundwasser zu aerobem Oberflächenwasser mit Gasaustausch zur Atmosphäre statt. Infolgedessen kommt es zu einer Fällung schwerlöslicher Eisen(III)- und Mn(IV)-Phosphate oder zur Sorption des Phosphats an neu gebildeten Fe(III)-Oxidhydraten. Die Phosphatgehalte im Grundwasser stehen im Oberflächengewässer unter diesen Bedingungen nur anteilig als Nährstoff zur Verfügung.

Die natürlichen Phosphatgehalte können durch anthropogene Einträge überprägt sein. Ein direkter anthropogener Eintrag von Phosphat in das Grundwasser erfolgt insbesondere durch den Einsatz von Düngemitteln. Aufgrund der hohen Sorption in Böden ist dieser Eintragspfad an Problemstandorte gebunden und landesweit vermutlich von untergeordneter Bedeutung. Eine indirekte anthropogene Überprägung erfolgt durch die Zersetzung organischer Substanz infolge von Meliorationsmaßnahmen, durch Grünlandumbruch sowie durch die Entwässerung und landwirtschaftliche Nutzung von Mooren. Während im oxidierten Grundwasser Phosphateinträge durch Sorptionsprozesse weitgehend abgemildert werden, sind im reduzierten Grundwasser die Phosphatgehalte oftmals durch die Reduktion der Eisenoxidhydrate und dem Verlust an Sorptionskapazität deutlich erhöht. Ein direkter Rückschluss von der Höhe der Phosphatgehalte auf einen anthropogenen Eintrag ist im reduzierten Grundwasser nicht möglich.

Das tatsächliche Ausmaß einer möglichen Grundwasserbelastung durch landwirtschaftliche Nutzungen lässt sich derzeit nicht abschät-

zen, da die auf landwirtschaftlichen Flächen erhobenen Daten zur P-Versorgung der Böden für Auswertungen nicht allgemein zur Verfügung stehen. Eine P-reduzierte Düngung führt insbesondere über die Austragspfade Oberflächenabfluss, Erosion und Dränagen zu einer Minderung der P-Belastung in Oberflächengewässern und ist daher für den Oberflächengewässerschutz insgesamt von Bedeutung. Auswirkungen auf das Grundwasser lassen sich aufgrund der hohen P-Bindungskapazität im Boden nur schwer abschätzen und dürften vor allem dort zu erwarten sein, wo eine besondere Auswaschungsgefährdung der Böden, z.B. ehemalige Hochmoorstandorte und sandige Böden unter landwirtschaftlicher Nutzung, und erhöhte P-Einträge (z.B. in viehstarken Regionen) vorhanden sind.

Der Schwellenwert für Phosphat ist lediglich im oxidierten Grundwasser geeignet, Belastungen zu erkennen, im reduzierten Grundwasser ist er kein sicheres Kriterium für anthropogene Belastungen. Neben einer regionalen Differenzierung von Schwellenwerten sollte auch eine chemische Differenzierung nach dem Redoxzustand in Betracht gezogen werden. Es bleibt jedoch unklar, ob das Ziel, durch die Einführung eines Schwellenwertes im Grundwasser die Eutrophierung von Oberflächengewässern zu begrenzen, erreicht werden kann. Zum einen sind die Grundwasserkonzentrationen stark durch natürliche Faktoren geprägt, zum anderen sind auch die Möglichkeiten zur Beeinflussung der Grundwasserkonzentrationen von Phosphat durch Maßnahmen eingeschränkt. Aufgrund der möglichen Phosphatfällung beim Übergang vom Grundwasser in die Oberflächengewässer ist auch unklar, zu welchen Anteilen der Grundwasserzustrom von Phosphat tatsächlich auch zu einer Belastung der Oberflächengewässer beiträgt.

8 Literatur

- Ackermann, A., Heidecke, C., Hirt, U., Kreins, P., Kuhr, P., Kunkel, R., Mahnkopf, J., Schott, M., Tetzlaff, B., Venohr, M. & Wendland, F.: Der Modellverbund AGRUM als Instrument zum landesweiten Nährstoffmanagement in Niedersachsen, Thünen Report 37, 314 p. (2015)
- Bahrenberg, G., Giese, E., Nipper, J.: Statistische Methoden in der Geografie - Band 2 Multivariate Statistik. Stuttgart (1992)
- Abou Zakhem, B., Al-Charideh, A., Kattaa, B.: Using principal component analysis in the investigation of groundwater hydrochemistry of Upper Jezireh Basin, Syria. *Hydrological Sciences Journal* 62(14), S. 2266-2279 (2017)
- BLA-GEO & LAWA: Hydrogeochemische Hintergrundwerte im Grundwasser und ihre Bedeutung für die Wasserwirtschaft, 22 S. (2015)
- Blume, H.-P., Brümmer, G. W., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretschmar, R., Stahr, K. und Wilke, B.-M.: Lehrbuch der Bodenkunde. 570 S.; Heidelberg (2010)
- Cattell, R. B.: The scree test for the number of factors. *Multivariate Behavioral Research* 1, 245–276, (1966)
- Chardon, W. J. & van Faassen, H. G.: Soil indicators for critical source areas of phosphorus leaching. The Netherlands Integrated Soil Research Programme. Programmabureau Gintegreerd Bodemonderzoek. Rapporten Programma Geintegreerd Bodemonderzoek; vol. 22, 34 p.; Wageningen (1999)
- Domagalski, J.L., Johnson, H.M.: Subsurface transport of orthophosphate in five agricultural watersheds, USA. *Journal of Hydrology* 409, S. 157–171 (2011)
- Eckhardt, K.-U. & Leinweber, P.: P-Fractionen zur Vorhersage von P-Austrägen aus landwirtschaftlich genutzten Böden, *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 85 II, 871-874 (1997)
- Foppen, J. W., Griffioen, J.: Contribution of groundwater outflow to phosphate balance of ditchwater in a Dutch polder. *Man's Influence on Freshwater Ecosystems and Water Use (Proceedings of a Boulder Symposium, July 1995)*. IAHS Publ. no. 230 (1995).
- Galler, J.: Eutrophierung – Ursachen und Maßnahmen. Landwirtschaftskammer Salzburg. (o.J.), <http://www.poettschingsee.at/wasser/eutrophierung-2.pdf>. Zugegriffen: 24.10.2017
- Godlinski, F., Leinweber, P., Meissner, R. & Lennartz, B.: Abschätzung der Phosphorausträge anhand von Lysimeterversuchen. Tagungsband zur 10. Gumpensteiner Lysimetertagung. Bundesanstalt für alpenländische Landwirtschaft Gumpenstein. 101-104 (2003).
- Jahn, D., Klein, M.: Der Tegeler See - ein Beispiel der Eutrophierungsbekämpfung im Ballungsraum Berlin. *Die Havel, Studien und Tagungsberichte*, 8, Landesumweltamt Brandenburg, Potsdam (1995).
- Kendall, M.G.: Rank Correlation Methods. Charles Griffin Book Series. London: s.n. (1975)
- Kölle, W.: Wasseranalysen – richtig beurteilt. 489 S.; Weinheim (2010)
- Kunkel, R., Voigt, H.-J., Wendland, F., Hannappel, S.: Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. *FZ Jülich, Reihe Umwelt*, Bd. 47; Jülich (2004)
- LAWA-AO Länderarbeitsgemeinschaft Wasser - Ausschuss Oberirdische Gewässer und Küstengewässer: Rahmenkonzept Monitoring – Teil B, Bewertungsgrundlagen und Methodenbeschreibungen, Arbeitspapier II: Hintergrund- und Orientierungswerte für physikalischchemische Qualitätskomponenten zur unterstützenden Bewertung von Wasserkörpern entsprechend EG-WRRL (2015). URL: http://www.gewaesser-bewertung.de/files/rakon_b_-_arbeitspapier-ii_stand_09012015.pdf (Zugriff am 30.10.2017)

LBEG, 2015: Hydrogeologische Übersichtskarte 1:500.000 von Niedersachsen – Hydrogeologische Räume und Teilräume. (2015) URL: <https://www.lbeg.niedersachsen.de/HUEK500Hydrogeologische-Raeume/hydrogeologische-raeume-und-teilraeume-1500-000-635.html> (Zugriff am 9.8.2018)

LfU Landesamt für Umwelt: Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit im Land Brandenburg 2006 – 2012. Potsdam (2015)

Mann, H.B.: Nonparametric tests against trend. *Econometrica* 13, S. 245-259 (1945)

McLeod, L., Bharadwaj, L., Epp, T., Waldner, C. L.: Use of Principal Components Analysis and Kriging to Predict Groundwater-Sourced Rural Drinking Water Quality in Saskatchewan. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 14(9), S. 1065 – 1090 (2017)

Mitsch, W.J., Gosselink, J.G.: *Wetlands*. 722 S., New York. (1993).

Neidhardt, H., Schoeckle, D., Schleinitz, A., Eiche, E., Berner, Z., Tram, P.T.K., Lan, V.M., Viet, P.H., Biswas, A., Majumder, S., Chatterjee, D., Oelmann, Y., Berg, M.: Biogeochemical phosphorous cycling in groundwater ecosystems – Insights from South and Southeast Asian floodplain and delta aquifers. *Science of the Total Environment* 644, S. 1357-1370 (2018)

NLWKN: Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN), Nährstoffe in niedersächsischen Oberflächengewässern – Stickstoff und Phosphor. NLWKN, Oberirdische Gewässer Band 35, Norden (2014a)

NLWKN: Gewässerüberwachungssystem Niedersachsen (GÜN), Güte- und Standsmessnetz Grundwasser. NLWKN, Grundwasser 18, Norden (2014b)

R Core Team. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. Online (2016), <https://www.R-project.org/> (Zugriff am 25.07.2018)

Rao, N., Prakasa Rao, J., Subrahmanyam, A.: Principal component analysis in groundwater quality in a developing urban area of Andhra Pradesh. *Journal Geological Society of India* 69. S. 959-969 (2007)

Revelle, W. J.: psych: Procedures for Psychological, Psychometric, and Personality Research. Online (2018), <http://cran.r-project.org/web/packages/psych/index.html> (Zugriff am 25.07.2018).

Richardson, C. J., Craft, C. B.: Effective phosphorus retention in wetlands: Fact or fiction? CRC Press, Inc. S. 271-282, Boca Raton, Florida. (1993).

Riemersma, S., Little, J., Ontkian, G., Moskal-Hébert, T.: Phosphorus sources and sinks in watersheds: A review. 82 pp. In: Alberta Soil Phosphorus Limits Project. Volume 5: Background information and reviews. Alberta Agriculture, Food and Rural Development, Lethbridge, Alberta, Canada (2006).

Robertson, W. D., Schiff, S. L., Ptacek, C. J.: Review of phosphate mobility and persistence in 10 septic system plumes. *Ground Water* 36, S. 1000-1010 (1998).

Römer, W.: Die Versorgung der deutschen Ackerböden mit Phosphat und die Herausforderungen der Zukunft, *Bodenschutz* 4/2104, 125-130 (2014)

Scheffer, B.: Stoffliche Belastung und Stoffausträge mit dem Sickerwasser bei Ackerböden. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* 90, 85-99 (1999)

Schulze, M.: Mündliche Mitteilung Dr. Martin Schulze, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung UFZ (2018)

Stahr, K., Kandeler, E., Herrmann, L., Streck, T.: *Bodenkunde und Standortlehre*. 320 S.; Stuttgart (2016)

Tetzlaff, B.: Die Phosphatbelastung großer flusseinzugsgebiete aus diffusen und punktuellen Quellen. *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment* 65. 287 S., Jülich (2006)

Tetzlaff, B., Kuhr, P. & Wendland, F.: Ein neues Verfahren zur differenzierten Ableitung von Dränflächenkarten für den mittleren Maßstabsbereich auf Basis von Luftbildern und Geodaten. *Hydrologie & Wasserbewirtschaftung* 52/1, 9–17 (2008)

Wagner, B., Beer, A., Bitzer, F., Brose, D., Brückner, L., Budziak, D., Clos, P., Fritsche, H.G., Hörmann, U., Hübschmann, M., Moosmann, L., Nommensen, B., Panteleit, B., Peters, A., Prestel, R., Schuster, H., Schwerdtfeger, B., Walter, T. & Wolter, R.: Erläuterung zum Web Map Service (WMS) "Hintergrundwerte Grundwasser". 24 S.; Hof (2014)

Wendland & Kunkel: Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeeinzugsgebietes. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Umwelt. Band 13, Jülich (1999)

Werner, W., Trimborn, M. & Pihl, U.: Prediction of the P-leaching potential of arable soils in areas with high livestock densities, *Journal of Zhejiang Univ Sci B* v. 7/7, 2006 Jul, 515–520.
DOI: <https://dx.doi.org/10.1631%2Fjzus.2006.B0515>.

Whalen, J.K., Chang, C.: Phosphorus accumulation in cultivated soils from long-term annual applications of cattle feedlot manure. *Journal of Environmental Quality* 30, S. 229-237 (2001).

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Orientierungswerte für Fließgewässer nach RaKon (Auszug)	2
Tabelle 2: Jahresmittelwerte der Phosphatgehalte (2016) im Grundwasser Niedersachsens.	10
Tabelle 3: Ergebnisse der Hauptkomponentenanalyse.	25
Tabelle 4: Gruppe 1 - Ergebnisse der Einzelprüfung von Messstellen	30
Tabelle 5: Gruppe 2 - Ergebnisse der Einzelprüfung von Messstellen	31
Tabelle 6: Gruppe 3 - Ergebnisse der Einzelprüfung von Messstellen	32
Tabelle 7: Übereinstimmung von Lang- und Kurzzeittrends im Überblick	38

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Phosphatdynamik im Grundwasser: Umsatzprozesse und Phosphatquellen.....	4
Abbildung 2: Interpretationshilfe Box-Whisker-Plot.....	6
Abbildung 3 Jahresmittelwerte der Phosphatgehalte (2016) im Grundwasser Niedersachsens nach Grundwasserüberdeckung und Redoxzustand im Verhältnis zu Schwellenwert und Hintergrundwert. .	9
Abbildung 4: Boxplots der Phosphatkonzentration nach hydrogeologischer Einheit.....	11
Abbildung 5: Anzahl Grundwassermessstellen im reduzierten und oxidierten Grundwasser nach Flurabstand a) und Grundwasserüberdeckung b) für die einzelnen Auswerteregionen.	12
Abbildung 6: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Auswerteregion und Redoxstatus.	13
Abbildung 7: Boxplots der Phosphatkonzentration in flach verfilterten Messstellen nach Grundwasserflurabstand und Redoxstatus.....	15
Abbildung 8: Boxplots Phosphatkonzentration nach Grundwasserüberdeckung und Redoxstatus.	16
Abbildung 9: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Landnutzung.....	17
Abbildung 10: Verteilung der Phosphatgehalte in der Marschregion nach Landnutzung, Grundwasserüberdeckung und Flurabstand.	18
Abbildung 11: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Filtertiefe unter Geländeoberkante und Auswerteregion.....	19
Abbildung 12: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Filtertiefe unter Geländeoberkante und Landnutzung.	19
Abbildung 13: Boxplots der Phosphatkonzentration nach Filtertiefe unter Geländeoberkante, Landnutzung und Auswerteregion.....	21
Abbildung 14: Hauptkomponentenanalyse: Ladungen der Variablen auf die Hauptkomponenten (links) und Messstellenscores (rechts).....	24
Abbildung 15: Molverhältnis von Eisen und Mangan zu Phosphat im Grundwasser als Indikator für die potentielle Fällung von Phosphat beim Übergang in Fließgewässer nach Grundwasserüberdeckung.	27
Abbildung 16: Messstellen der Einzelfallprüfung.....	29
Abbildung 17: Zeitreihendarstellung Messstelle Ihlienworth UE 115	34
Abbildung 18: Linearer Trend der Phosphatkonzentrationen im Grundwasser für den Gesamtzeitraum und den aktuellen 6-Jahreszeitraum unter Berücksichtigung der gesamten Messstellenauswahl.	36
Abbildung 19: Linearer Trend der Phosphatkonzentrationen im Grundwasser für den Gesamtzeitraum und den aktuellen 6-Jahreszeitraum unter Berücksichtigung der Messstellen mit einer Überschreitung des Warnwertes von 0,375 mg/l.....	37
Abbildung 20: Zeitreihendarstellung Messstelle Lorup	39
Abbildung 21: Zeitreihendarstellung Eggelogerfeld III	40
Abbildung 22: Zeitreihendarstellung Barel I	41
Abbildung 23: Beiträge der Eintragspfade zur Phosphatbelastung der Oberflächengewässer in Niedersachsen.....	48

