

Fachbeitrag Ortho-Phosphat

Allgemein

Phosphor hat eine elementare Bedeutung für das Leben. Er ist Bestandteil der Nucleinsäuren und spielt die Hauptrolle beim molekularen Energietransport.

Die Düngung von Phosphor in der Landwirtschaft ist deshalb für die Pflanzenernährung meist erforderlich. Daraus resultierende Einträge in die Oberflächengewässer sind aber unerwünscht, da Phosphor wesentlich zur Eutrophierung der Gewässer beiträgt.

Phosphor ist in der Lithosphäre weit verbreitet und findet sich u. a. in dem Phosphat-Mineral Apatit, das in zahlreichen vulkanischen Gesteinen aber auch in sekundären Schwermineraleisen vertreten ist. Die Löslichkeit von Apatit ist vom pH-Wert abhängig und nimmt vom alkalischen Bereich mit zunehmender Azidität der Lösung zu (DVWK 1996). Relativ hohe Phosphor-Gehalte haben Magmatite und Tonsteine, geringere haben Sandsteine und Carbonatgesteine.

Im Grundwassersystem tritt Phosphor weitgehend als unlösliches, anorganisches Phosphat, insbesondere als Eisen- und Calciumphosphat sowie in organischen Komplexen auf. In der Literatur werden folgende Orientierungswerte für Westdeutschland genannt:

Tab. 1: Orientierungswerte für Gesamt-Phosphor in Grundwässern in Westdeutschland in Abhängigkeit von der Geologie.

	Geogener Normalbereich	Beginn anthropogen beeinflusster Bereich
	mg/l P _{ges}	mg/l P _{ges}
Lockersedimente	< 0,015 – 0,10	0,16
Kalk/Dolomit	< 0,015 – 0,03	0,03
Buntsandstein	< 0,015 – 0,06	0,20
Sonstiges Festgestein	< 0,015 -	0,13

Quelle: Schleyer R. und Kerndorff H.:(1992)

Derzeit liegen seitens der Staatlichen Geologischen Dienste (BGR-Geoviewer) für Ortho-Phosphat keine Hintergrundkonzentrationen, in Abhängigkeit von der geologischen Situation, vor. Eine gegenüber anderen Parametern (z. B. Sulfat) deutlich verringerte Datengrundlage ist allerdings für den Parameter Gesamt-Phosphor vorhanden.

Da der mittlere Anteil des Ortho-Phosphat-P am Gesamt-Phosphor sich in Hessen auf 72 % beläuft, können daher in erster Näherung die ausgewiesenen Hintergrundwerte der BGR mit dem Faktor 0,72 multipliziert werden, um eine Schätzgröße für den Parameter Ortho-Phosphat-P (in Abhängigkeit der geologischen Situation) zu erhalten.

Nachfolgend werden einige Beispiele aus der Datenzusammenstellung der BGR für den hessischen Raum gegeben.

Tab. 2: Beispiele für 50 und 90 Perzentil für Gesamt-Phosphor aus der Datenzusammenstellung der BGR.

Hydrogeologischer Raum	50 Perzentil	90 Perzentil entspricht dem geogenen Hintergrundwert
	mg/l P _{ges}	mg/l P _{ges}
Buntsandstein, ungegliedert	0,011	0,142
Buntsandstein	0,033	0,150
Quartäre Sande und Kiese	0,009	0,125
Quartäre Sande und Kiese (silikatisch/karbonatisch)	0,016	0,061

Anzumerken ist, dass es sich bei den genannten Orientierungswerten um Gesamt-Phosphorgehalte handelt. Die Orthophosphat-P-Konzentrationen liegen in der Regel rund $\frac{1}{4}$ unter den aufgeführten Gesamt-Phosphorgehalten.

Allerdings werden in der deutschlandweiten Zusammenstellung der natürlichen, ubiquitär überprägten Grundwasserbeschaffenheit geogen bedingte Hintergrundkonzentrationen für Ortho-Phosphat in Abhängigkeit der hydrogeologischen Räume gegeben.

Tab. 3: Zusammenstellung von 50 und 90 Perzentil für Ortho-Phosphat auf Grundlage der deutschlandweiten Zusammenstellung der natürlichen, ubiquitär überprägten Grundwasserbeschaffenheit (Kunkel, R u. a., 2004).

Hydrogeologischer Raum	50 Perzentil	90 Perzentil entspricht dem geogenen Hintergrundwert
	mg/l Ortho-PO ₄	mg/l Ortho-PO ₄
Schotter und Kiese des Oberrheingrabens	0,013	0,130
Tertiäre Sedimente	0,007	0,098
Kalksteinfolge des Muschelkalkes	0,013	0,114
Paläozoische Kalksteine	0,013	0,108
Sandsteine und silikatische Wechselfolgen	0,001	0,065
Sandsteinfolgen des Buntsandsteines	0,029	0,108
Paläozoisches Sedimentgestein	0,003	0,042
Vulkanite	0,010	0,082
Saure Magmatite und Metamorphite	0,007	0,088

Die in Tabelle 3 aufgeführten Hintergrundwerte für Ortho-Phosphat unterschreiten alle den Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,5 mg/l für Ortho-Phosphat. Dies deutet an, dass Schwellenwertüberschreitungen auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen sind.

Phosphoreinträge in die Gewässer

Der Phosphoreintrag in das Grundwassersystem hat im wesentlichen folgende Quellen: Düngemittel, Phosphate aus organischer Substanz, Infiltration von abwasserbelastetem Oberflächenwasser sowie die Freisetzung aus Gesteinen.

Laut UBA (2014) liegt der Anteil der Landwirtschaft an den Phosphoreinträgen in die Nord- und Ostsee zwischen 50 und 63 % der Gesamteinträge.

Die langfristigen negativen Auswirkungen langjährig hoher P-Bilanzüberschüsse ist inzwischen nicht nur bezogen auf den erosionsbedingten P-Austrag, sondern auch auf den P-Austrag mit dem Sickerwasser wissenschaftlich zuverlässig nachgewiesen und abgesichert (z. B. Verloop et al., 2010).

Die Qualitätsnorm für Oberflächengewässer liegt bei den meisten Gewässertypen bei 0,1 mg/l Gesamt-Phosphor bzw. 0,07 mg/l Ortho-Phosphat-P. In der Grundwasserverordnung wird ein Schwellenwert von 0,5 mg/l Ortho-Phosphat (PO_4^{3-}) genannt. Dies entspricht einer Ortho-Phosphat-P-Konzentration von 0,163 mg/l im Grundwasser. Bei einer durchschnittlichen Grundwasserneubildung von rund 100 l/m² würde bereits die Auswaschung bzw. ein Eintrag von 0,163 kg Phosphat-P pro ha und Jahr ins Grundwasser zum Erreichen des Schwellenwertes nach der Grundwasserverordnung ausreichen.

Ortho-Phosphatkonzentrationen in hessischen Grundwässern

Das vorgestellte Verfahren ist ein erster Ansatz, um eine Bewertung vornehmen zu können. Vorgaben der EU oder der LAWA existieren nicht. Grundsätzlich ist eine bundesländerübergreifende Abstimmung sinnvoll und sollte auf LAWA-Ebene umgesetzt werden.

Für die Auswertung wurden ab dem Jahr 2014 bis 2019 die Gesamt-Phosphor- bzw. Ortho-Phosphatkonzentrationen pro Messstelle herangezogen und zu je einem Mittelwert pro Messstelle zusammengefasst. Insgesamt flossen 3.563 Grundwässer bzw. Grundwassermessstellen in die Auswertung für die Gesamt-Phosphorkonzentrationen und 1.256 Grundwässer bzw. Grundwassermessstellen für die Betrachtung der jeweiligen Ortho-Phosphatkonzentrationen in die Bewertung ein. In der Tab. 3 werden jedoch nur die Ortho-Phosphat-P-Gehalte aufgeführt, da für diesen Parameter in der Grundwasserverordnung ein Schwellenwert festgelegt ist.

Tab. 4: Häufigkeitsverteilung der Ortho-Phosphatkonzentrationen in den hessischen Grundwässern.

Ortho-Phosphat-P-Konzentration mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$	Häufigkeit	Prozent	Prozent kumuliert
< BG	467	37,2	37,2
> BG bis 0,1	700	55,7	92,9
>0,1 bis 0,163	56	4,5	97,4
>0,163 bis 0,25	23	1,8	99,2
>0,25 bis 0,5	8	0,6	99,8
> 0,5	2	0,2	100,0

Wie aus der Tab. 4 hervorgeht, überschreitet nur in wenigen Grundwässern (2,6 %) der Messwert den Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,163 mg/l Ortho-Phosphat-P (entspricht 0,5 mg/l Ortho-Phosphat [PO_4]). Die überwiegende Mehrzahl aller Grundwässer weisen keine bzw. nur geringe Mengen an Ortho-Phosphat auf.

Auch in Thüringen ist laut Auskunft des Landesamtes für Umwelt, Bergbau und Naturschutz für das Ortho-Phosphat in den Grundwässern ein analoges Verteilungsmuster vorhanden.

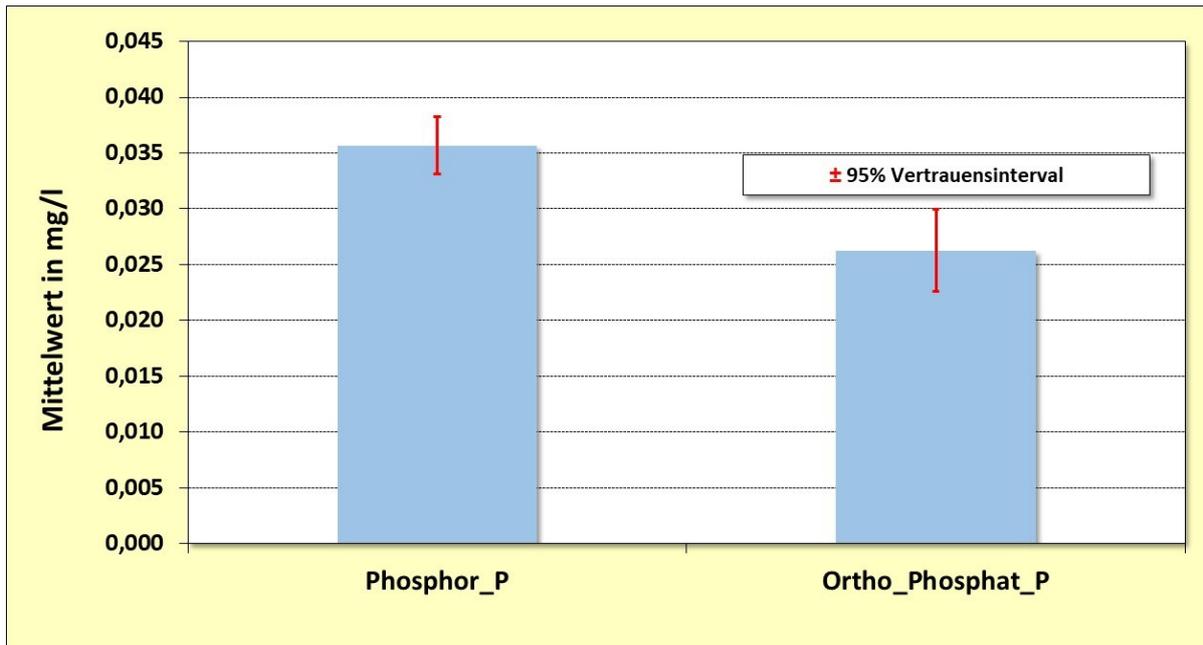


Abb. 1: Mittelwerte der Phosphor-P-Konzentrationen sowie der Ortho-Phosphat-P-Konzentrationen der hessischen Grundwässer

Deutlich wird, dass die Ortho-Phosphat-P-Konzentrationen knapp drei Viertel (72 %) der Gesamt-Phosphor-Konzentrationen betragen. Allgemein ist zu sagen, dass der größte Teil des Gesamt-Phosphors in anorganischer gelöster Form, zumeist als Ortho-Phosphat vorliegt.

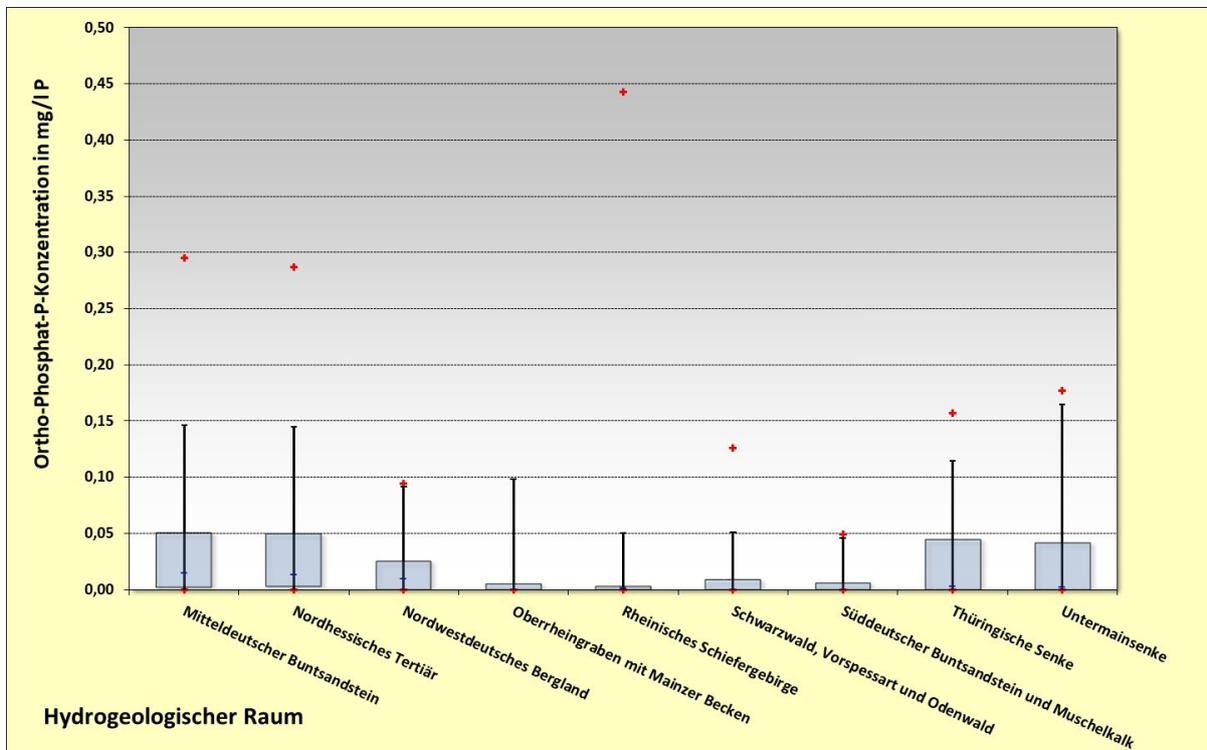


Abb. 2: Statistische Verteilung der Ortho-Phosphat-P-Konzentrationen der hessischen Grundwässer in Abhängigkeit ihrer hydrogeologischen Herkunft

In der Abb. 2 werden die statistischen Verteilungsgrößen bezüglich der Ortho-Phosphat-P-Konzentrationen in Abhängigkeit von den hydrogeologischen Räumen aufgezeigt. Im Mitteldeutschen Buntsandsteingebiet, Nordhessischen Tertiär, Untermainsenke und Thüringischer Senke werden höhere Konzentrationen angetroffen. Geringe Konzentrationen werden im Rheinischen Schiefergebirge, Oberrheingraben mit Mainzer Becken, Rheinischen Schiefergebirge und Schwarzwald, Vorspessart und Odenwald erhalten.

Hinsichtlich der Ortho-Phosphat-P- werden erhöhte Konzentrationen im mitteldeutschen Buntsandsteingebiet, im nordhessischen Tertiär, im Rheinischen Schiefergebirge sowie im Oberrheingraben mit Mainzer Becken angetroffen.

Überschreitungen des Schwellenwertes von 0,163 mg/l Ortho-Phosphat-P können nicht durch die geologischen Randbedingungen erklärt werden und sind daher auf anthropogen bedingte Einträge zurückzuführen. Mögliche diffuse Einträge von Ortho-Phosphat-P können aus der landwirtschaftlichen Nutzung resultieren.

In den Bereichen mit ausgeprägter Interaktion zwischen Grund- und Oberflächengewässern (z. B. Hessisches Ried) können erhöhte Ortho-Phosphat-P-Konzentrationen in den Grundwässern auch durch die Infiltration von abwasserbelasteten oberirdischen Gewässern bedingt sein.

Literatur:

Geoviewer der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), erreichbar unter https://geoviewer.bgr.de/mapapps4/resources/apps/geoviewer/index.html?lang=de&tab=grundwasser&cover=grundwasserDE&layers=grundwasser_hgw_agr_wms,-grundwasser_huek250_agr

Kunkel, R., Voigt, H.-J., Wendland, F. & Hannappel, S. (2004) Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. – Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt, 47: 204 S., 59 Abb., 22 Tab.; Jülich.

Schleyer R., Kerndorff H. (1992) Die Grundwasserqualität westdeutscher Trinkwasserressourcen. –VCH Verlagsgesellschaft, ISBN 3-527-28527-X

UBA, 2014. Stickstoff- und Phosphoreinträge aus Punktquellen und diffusen Quellen in die Oberflächengewässer in Deutschland. Umweltbundesamt.

www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/384/bilder/dateien/2_abb_np-

Verloop, J., Oenema, J., Burgers, S.L.G., Aarts, H.F.M. und van Keulen, H., 2010. P-equilibrium fertilization in an intensive dairy farming system: effects on soil-P status, crop yield and P leaching. Nutrient Cycling in Agroecosystems 87, 369–382.