

# Die Qualität des Grundwassers aus Waldgebieten

GEORG BERTHOLD & BENEDIKT TOUSSAINT



## 1. Einleitung

Waldquellen haben seit jeher einen eigentümlichen Reiz, der in Sagen und Mythen romantisch beschrieben wird. Wasser aus Waldgebieten stand immer für „unberührte Reinheit“, die ohne Bedenken als Trinkwasser für den menschlichen Genuss geeignet war. Wald und Wasser stehen schon immer in enger Beziehung, wobei dem Ökosystem Wald, als Wasserspeicher und Wasserfilter, eine grundlegende Schutzfunktion hinsichtlich Wasser zukommt.

Anfang der achtziger Jahre wurde die Bevölkerung durch Schlagworte wie „Waldsterben“, „Saurer Regen“ und „Bodenversauerung“ aufgeschreckt. Durch die Säureeinträge wurden bzw. werden wichtige Funktionen des Ökosystems Wald geschädigt.

Die wichtigsten Säurebildner sind Schwefeldioxid, Stickoxide (in Verbindung mit Wasser entstehen daraus Schwefelsäure bzw. Salpetersäure) und Ammoniak. Ammoniak wirkt u. a. durch die Oxidation zu Nitrat, bei der Protonen ( $H^+$ ) freigesetzt werden, versauernd.

In den letzten Jahren ist das Thema Waldsterben, das heute als „Waldschäden“ bezeichnet wird, nicht im Fokus der Öffentlichkeit gestanden.

Zum einen kam es nicht zu dem prognostizierten großflächigen Waldsterben und zum anderen setzte eine Beruhigung der Öffentlichkeit ein, da die Maßnahmen zur Minderung der Schwefeldioxidemissionen bzw. Stickoxidemissionen als Hauptverursacher des Waldsterbens zum Tragen kamen. In Deutschland haben sich die Schwefeldioxidemissionen ( $SO_2$ ) von 5 321 kt im Jahr 1990 auf 795 kt im Jahr 2000 verringert. Die Stickoxidemissionen (berechnet als  $NO_2$ ) gingen im gleichen Zeitraum von

2 729 kt auf 1 600 kt zurück (Umweltbundesamt 2003).

Auch wenn sich der Säureeintrag in den letzten Jahren drastisch verringert hat, bleibt dennoch der Jahrzehnte andauernde Säureeintrag als „Altlast“ in den Böden und Grundwasserleitern unter Wald erhalten. Die starke Filterwirkung des Waldes gegenüber Schwefel- und Stickoxidemissionen fördert hierbei den Säuretransfer von der Atmosphäre in das Waldökosystem inkl. Grundwasser erheblich.

In Hessen hat das Grundwasser für die öffentliche Trinkwasserversorgung einen besonders hohen Rang, weil hier die Trinkwasserversorgung zu 95,2 % durch Grundwasser abgedeckt wird. Dieser hohe Grundwasseranteil ist eine Besonderheit Hessens und wird mit wenigen Ausnahmen in keinem anderen Flächenland Deutschlands erreicht. Deshalb ist es von besonderem Interesse, die Beschaffenheit des Grundwassers und des grundwasserbürtigen Rohwassers in Abhängigkeit von der Landnutzung zu betrachten. Hierbei werden die Bewirtschaftungstypen „Ackerbauliche Nutzung“, „Mischung“ (keine Landnutzungsart steht im Vordergrund), „Urban beeinflusst“, „Wald“ und „Wiese“ anhand ausgewählter Parameter miteinander verglichen.

Die Zuweisung des jeweiligen Bewirtschaftungstyps erfolgte durch die Ermittlung der prozentualen Landnutzungsanteile im Umkreis von 200 m einer jeden Messstelle. Als Einteilungskriterium wurde festgelegt, dass bei einem Flächenanteil von  $> 75\%$  einer bestimmten Nutzung der Messstelle diese Nutzung zugewiesen wurde. Falls keine Nutzung im Vordergrund stand, wurde der Messstelle die Nutzung „Mischung“ zugeteilt. Ein Umkreis von

200 m wurde gewählt, weil Tests ergaben, dass ein größerer Radius zu einer Nivellierung der Landnutzungsklassen führt.

Unter Bewirtschaftungstyp wird nachfolgend die

Summe aller Einflüsse aus hydrogeologischen Verhältnissen, Relief, Bodeneigenschaften und Stoffeinträgen verstanden, die für die entsprechende Bewirtschaftung relevant sind.

## 2. Ergebnisse

### 2.1 Grundwasserneubildung in Abhängigkeit vom Bewirtschaftungstyp

Für den Grundwasserbewirtschaftungsplan Hessisches Ried wurde im Jahr 1996 von der damaligen Hessischen Landesanstalt für Umwelt ein Rechenmodell zur flächenhaften Modellierung der Grundwasserneubildung aus Niederschlag entwickelt (ALTHOFF et al. 1999). Das Modell lehnt sich an das Verfahren nach WESSOLEK (1992) an. Dieses Verfahren

erlaubt die Berechnung der Sickerwasserhöhe aus Regressionsrechnungen. In den Gleichungssystemen werden der Sommer- und der Winterniederschlag, das pflanzenverfügbare Bodenwasser sowie die potenzielle Verdunstung nach HAUDE als Rechenparameter zur Ermittlung der Sickerwasserspende herangezogen. Für die Landnutzungen Acker, Wiese und Wald existiert jeweils eine spezifische Regressionsbeziehung, in der die kulturspezifischen An-

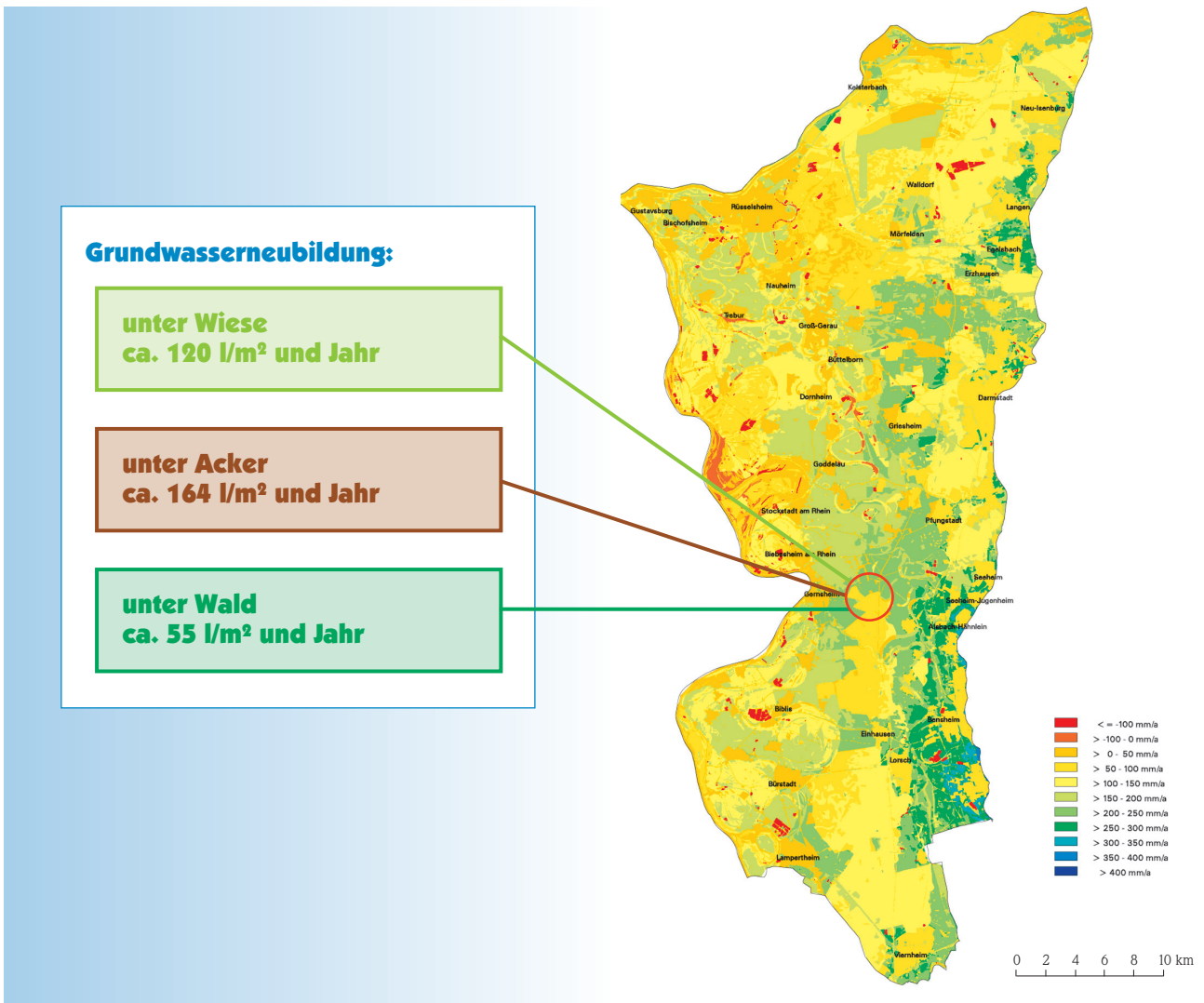


Abb. 1: Grundwasserneubildung aus Niederschlag, abgeleitet aus dem langjährigen Niederschlagsmittel 1961–1992.

sprüche hinsichtlich des Wasserhaushalts berücksichtigt werden. Die im Rahmen der Sensibilitätsprüfung durchgeführten Rechenläufe ergaben, dass nach dem Gebietsniederschlag vor allem die Art der Landnutzung die Höhe der Grundwasserneubildung entscheidend beeinflusst. Somit kommt der Landnutzung hinsichtlich der Höhe der Grundwasserneubildung eine wichtige Rolle zu.

Bei identischen klimatischen Rahmenparametern (Niederschlag und Verdunstung) und gleichen bodenkundlichen Eingangsgrößen (z. B. nutzbare Feldkapazität) bestimmt allein die Art der Landnutzung die Grundwasserneubildung. Wie stark sich die Landnutzung auswirkt, kann Abb. 1 entnommen werden. Bei sonst gleichen Bedingungen reduziert sich die Grundwasserneubildung von Acker über Wiese zu Wald erheblich. Unter Nadelwald wird mit 55 l/m<sup>2</sup> und Jahr in dieser Fallstudie nur noch ein Drittel der Neubildungsrate von Acker (164 l/m<sup>2</sup>

und Jahr) erreicht. Der Nutzungstyp Wald „verbraucht“ also wesentlich mehr Wasser als Wiese oder Acker. Das Beispiel zeigt deutlich, dass bei Waldnutzung im Vergleich zu Wiese und Acker mit einer deutlich herabgesetzten Grundwasserneubildung zu rechnen ist (in bewaldeten Mittelgebirgsregionen verschiebt sich aber der ansonsten domonierende Oberflächenabfluss oder Interflow häufig zugunsten der Grundwasserneubildung, da die bodennahe Vegetation das Niederschlagswasser speichert, das anschließend über Wurzelröhren und andere Großporen dem Grundwasser zusickert). In waldreichen Gebieten mit geringen Jahresniederschlägen kann die verringerte Grundwasserspense somit für die Trinkwassergewinnung zum Problem werden. Nach dem Beispiel in Abb. 1 würde sich die Grundwasserspense bei einem Wechsel der Landnutzung von Wald (55 000 m<sup>3</sup>/km<sup>2</sup>) zu Wiese (120 000 m<sup>3</sup>/km<sup>2</sup>) um 65 000 m<sup>3</sup>/km<sup>2</sup> und Jahr erhöhen.

## 2.2 Qualitative Aspekte der Grund- und Rohwasserbeschaffenheit zwischen den Bewirtschaftungssystemen

Die zur Bewertung der qualitativen Grund- und Rohwasserbeschaffenheit herangezogene Datenbasis bezieht sich auf unterschiedliche Messnetze, die trotz differenzierter Zielvorgaben integraler Bestandteil des landesweiten Grundwasser-Monitoring sind. Es handelt sich einerseits um das staatliche Grundmessnetz (als Teilmessnetz des Landesgrundwasserdienstes) mit ca. 300 Messstellen und andererseits um ca. 4 000 Förderbrunnen, gefasste Quellen u.a., die im Wesentlichen der öffentlichen Trinkwasserversorgung dienen. Auf der Basis der sog. Rohwasseruntersuchungsverordnung (RUV) von 1991 stellen die Wasserversorgungsunternehmen die qualitativen Messwerte dem HLUG für eine zentrale Auswertung zur Verfügung. Beide Datenpools werden im HLUG gepflegt, die entsprechenden Stammdaten, qualitativen und quantitativen Daten werden in der Grundwasserdatenbank Hessen (GruWaH) gehalten. Alle seit dem Jahr 1991 zur Verfügung stehenden Grund- bzw. Rohwasseranalysen wurden in die Auswertung einbezogen.

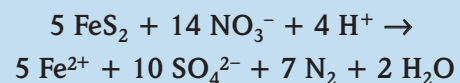
### 2.2.1 Sulfat

Sulfate sind die am weitesten verbreiteten anorganischen Verbindungen des Schwefels. Sie kommen

insbesondere in den Evaporiten als Gips (CaSO<sub>4</sub> × 2 H<sub>2</sub>O) und Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>) vor, oftmals sind sie auch Bindemittel, Einlagerungen und Kluffüllungen in sonstigen Sedimentgesteinen.

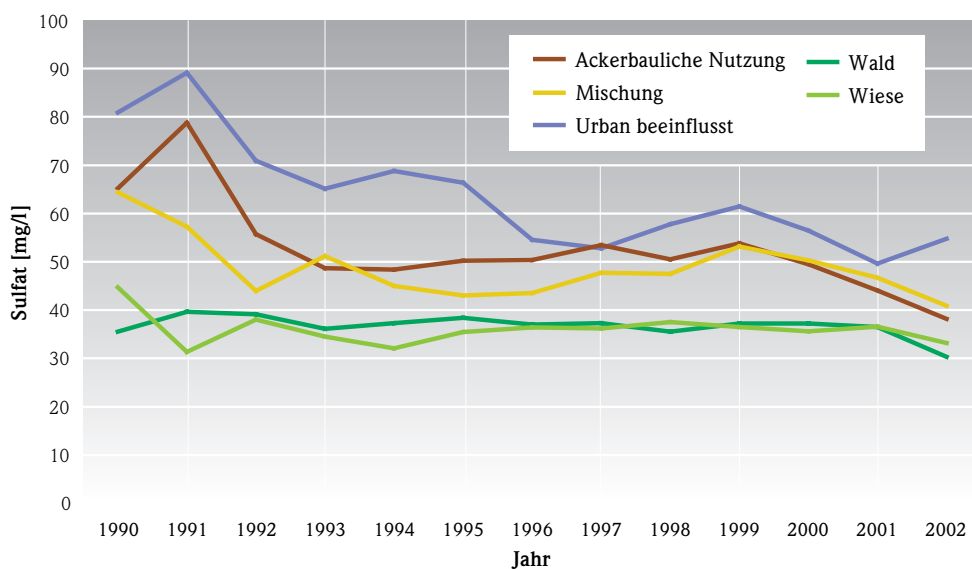
In Gegenwart von Nitrat kann Sulfat im Grundwasser auch durch chemolithoautotrophe Denitrifikationsprozesse entstehen, dabei wird Nitrat oxidiert („verbraucht“), das vorhandene Sulfid (insbesondere Eisensulfid) wird oxidiert (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1992).

Die maßgebende Gleichung lautet:



Unter Einbeziehung der Avogadroschen Konstante NA (6,022 × 10<sup>23</sup>/mol) entstehen nach Umrechnung aus 1 mg Nitrat 1,1 mg Sulfat.

Als Folge des hohen Energieverbrauchs werden durch Kohle-, Erdöl- und Erdgasverbrennung große Mengen an Schwefeldioxid in die Atmosphäre emittiert, die zu einem beträchtlichen Teil mit den Niederschlägen in die Böden gelangen. Vor allem auf Waldstandorten bewirkt dies eine starke Versauerung und Degradierung der Böden.



**Abb. 2:** Mittlere Sulfatgehalte der hessischen Grund- und Rohwässer in Abhängigkeit von der Landnutzung.

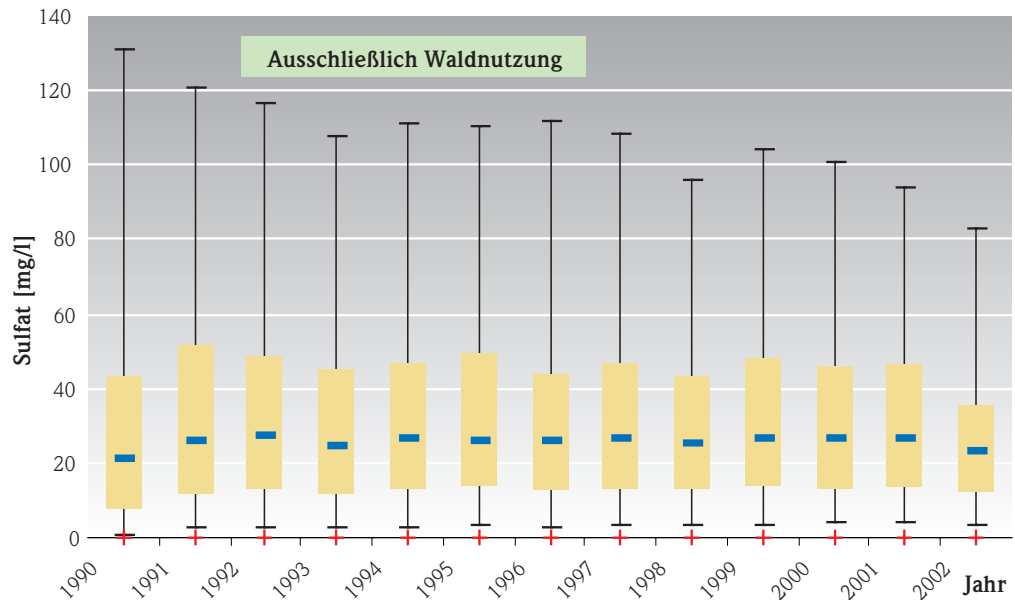
Allgemein gilt, dass die Sulfatgehalte der Grund- und Rohwässer eine große Variabilität aufweisen. Das ist auf die stark unterschiedliche geochemische und mineralogische Ausprägung der Grundwasserleiter selbst und der Deckschichten zurückzuführen.

Die geochemische und mineralogische Ausprägung der grundwasserführenden Gesteine und der Deckschichten beeinflussen neben Geländere relief, Klimagunst u. a. sehr stark die Art der Landnutzung. Dieser Einfluss wird durch die durchweg höheren Sulfatgehalte in den Grundwässern unter Ackernutzung bzw. gemischter Nutzung (Acker/Wiese/Wald) und urban beeinflussten Gebieten deutlich. Ein guter Teil dieser höheren Sulfatgehalte dürfte auf den Einfluss der Düngung (eventuell auch auf die höhere Sulfatfreisetzung der Böden) zurückzuführen sein. Es ist nicht ausgeschlossen, dass die höheren Sulfatgehalte z.T. auch auf Denitrifikationsprozesse zurückgehen. Die durchschnittlichen Sulfatkonzentrationen in den Grundwässern unter Wald und Wiese bewegen sich in der gleichen Größenordnung und weisen, im Gegensatz zu den auf „Acker“, „Mischung“ und „urban beeinflusste Gebiete“ bezogenen Messreihen, keine deutlich abnehmende Tendenz im Beobachtungszeitraum aus (Abb. 2).

Für die Landnutzungstypen Acker, Mischung, Wiese und urbane Gebiete ist direkter anthropogener Einfluss durch Düngung und Bodenbearbeitung kenn-

zeichnend. Die Einflüsse des Menschen sind im Falle des Nutzungstyps Wald vergleichsweise unbedeutend. Hier wird die Sulfatkonzentration des Grundwassers überwiegend durch die hydrogeologischen Gegebenheiten und den Schwefeleintrag aus der Luft bestimmt. Um eine mögliche zeitliche Veränderung der Sulfatkonzentration in den Grundwässern unter Wald aufzeigen zu können, wurde eine statistische Auftrennung der Sulfatkonzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit vorgenommen. Diese Auftrennung ist in Abb. 3 visualisiert.

In der Abb. 3 kommen sog. „Boxplots“ zur Anwendung. Die braunen Balken repräsentieren das Intervall zwischen dem 25- und 75-Perzentil, wobei der blaue Querstrich die Lage des Medians markiert. Die schwarzen Striche markieren das Intervall 5–25-Perzentil bzw. 75–95-Perzentil. Aus der Grafik wird ersichtlich, dass der Median über den gesamten Beobachtungszeitraum eine Größenordnung zwischen 20 und 25 mg/l Sulfat aufweist. Ebenfalls lassen die 25- und 75-Perzentilwerte keine gerichtete Veränderung über die Zeit erkennen. Anders verhält es sich bei den 95-Perzentilen. Hier ist eine allmähliche Abnahme der Sulfatkonzentrationen im Laufe der Jahre deutlich vorhanden. Da im letzten Jahrzehnt die Sulfatdepositionen eine deutliche Reduzierung erfahren haben, liegt die Vermutung nahe, dass diese Verminderung im Grundwasser vor allem durch einen Rückgang der überdurchschnittlichen Sulfatkonzentrationen angezeigt wird.



**Abb. 3:**

Häufigkeitsverteilung der Sulfatgehalte von hessischen Grund- und Rohwässern unter Wald in Abhängigkeit von der Zeit.

### 2.2.2 Nitrat

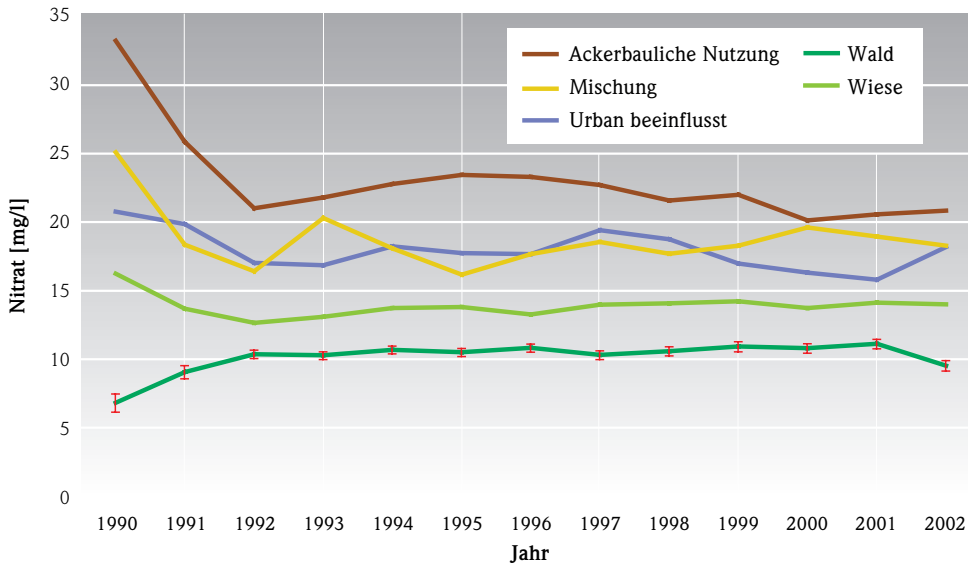
Die Nitratkonzentration im Grundwasser ist nicht primär auf die hydrogeologischen Gegebenheiten zurückzuführen, da in Grundwasserleitern (organischer) Stickstoff nur eine sehr geringe Bedeutung hat. Deswegen kann Nitrat als einer der wichtigsten Indikatoren für eine anthropogene Beeinflussung des Grundwassers angesehen werden. N-Verbindungen werden durch (mikrobielle) Redoxvorgänge gebildet bzw. abgebaut. Nitrate bilden sich bei der Mineralisation von organischen N-Verbindungen durch nitrifizierende Bakterien. Andererseits kann bei anaeroben Verhältnissen eine Reduktion des Nitrats bis hin zur Bildung von Ammonium bzw. Ammoniak erfolgen (HÜTTER 1994). Diese dissimilatorische  $\text{NO}_3^-$ -Reduktion tritt vornehmlich bei geringen Sauerstoffgehalten und gleichzeitiger Anwesenheit von bioverfügbarer organischer Substanz auf. Damit besteht die Gefahr, dass die in der ungesättigten Bodenzone und im Grundwasserraum vorhandene organische Substanz durch den mikrobiellen Nitratabbau allmählich verbraucht wird. Steht den Mikroorganismen keine Energie für die Nitratreduktion zu Verfügung, kommt es zwangsläufig zu einem sprunghaften Anstieg von Nitrat in bisher diesbezüglich unauffälligen Wässern.

Nitrat kann in einem Grundwasserleiter ebenfalls reduziert werden, wenn Pyrit oder Markasit ( $\text{FeS}_2$ ) als festes Reduktionsmittel vorhanden ist. Durch diese Redox-Reaktion entstehen Sulfate, aus einem Nitrat-

problem kann somit ein Sulfatproblem werden und in der Folge ggf. ein Schwermetallproblem, da den pH-Wert absenkende Protonen freigesetzt werden.

Der größte Eintrag von Nitrat in das Grundwasser erfolgt im Zusammenhang mit der ackerbaulichen Flächennutzung. Das Nitrat stammt entweder aus der mikrobiellen Umwandlung der organischen Substanz der Böden oder aus den N-Düngergaben. Sandböden, die eine geringere Wasserspeicherkapazität als Lehm-, Löss- oder Tonböden haben, werden stärker und schneller ausgewaschen als diese. Vor allem unter Sonderkulturen (Weinbau, Gemüsebau) bzw. in Gebieten mit einem hohen Viehbesatz wird der Nitratintrag in das Grundwasser vor allem durch die Höhe der Grundwasserneubildung, das landwirtschaftliche Management (z. B. Höhe und Zeitpunkt der Stickstoffdüngung, Bedeckungsdauer bzw. N-Entzug des Pflanzenbestandes, Zwischenfruchtanbau) und das natürliche Stickstoffnachlieferungsvermögen (Menge an abbaubarer organischer Substanz) bestimmt.

Seit dem ausgeprägten Rückgang der Schwefeldioxidemissionen kommt der anhaltenden Stickoxidemission eine herausragende Rolle zu, da die Stickoxideinträge nicht nur als Säureeinträge zu sehen sind, sondern der Stickstoff als wichtiges Nährelement für das Pflanzenwachstum gleichzeitig einen großen Einfluss auf das Ökosystem Wald ausübt.



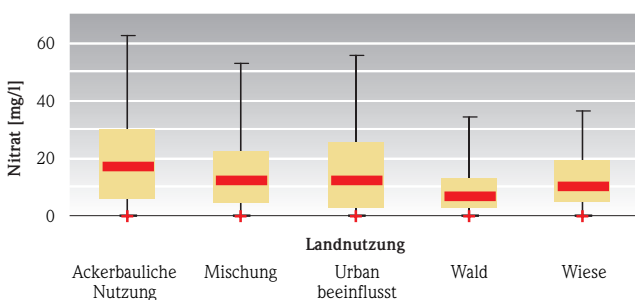
**Abb. 4:** Mittlere Nitratgehalte von hessischen Grund- und Rohwässern in Abhängigkeit von der Landnutzung und Zeit.

Die kritischen Werte für Stickstoffeinträge liegen in Waldökosystemen je nach Ökosystemtyp zwischen etwa 5 und 20 kg N pro ha und Jahr. Damit werden – trotz rückläufiger Stickstoffemissionen – die Critical loads auf nahezu allen Messflächen im Wald überschritten (Bundesministerium für Verbraucher-schutz usw. 2002).

In Abb. 4 werden die jährlichen mittleren Nitratkonzentrationen in den hessischen Grund- und Rohwässern nach Landnutzungsarten differenziert dargestellt. Beginnend mit einem leichten Anstieg in den Jahren 1990 und 1991 liegen seitdem die Nitratkonzentrationen im Grund- bzw Rohwasser aus Waldgebieten bei ca. 10 mg/l. Trotz anhaltenden Stickstoffeintrags in die Waldstandorte werden in den Grundwässern die signifikant niedrigsten Nitratkonzentrationen gegenüber allen anderen Landnutzungstypen gemessen. Der Nutzungstyp Wiese zeichnet sich ebenfalls durch moderate Nitratkonzentrationen

zwischen 12 und 15 mg/l Nitrat aus. Im Falle der Nutzungsarten „Mischung“ und „urban beeinflusst“ liegen die Nitratkonzentrationen zwischen 15 und 20 mg/l. Die ackerbauliche Nutzung spiegelt sich in mittleren Nitratkonzentrationen zwischen 20 und 25 mg/l wider, wobei eine leichte Tendenz der Abnahme der mittleren Nitratkonzentrationen sichtbar wird.

Die unterschiedlichen Nitratkonzentrationen in den einzelnen Landnutzungstypen werden durch die Gegenüberstellung ihrer Häufigkeitsverteilungen (Abb. 5) besonders deutlich. Unter ackerbaulicher Nutzung werden für 25 % aller Wässer Nitratwerte > 30 mg/l erhalten. Der entsprechende Medianwert (rote Linie) dieser Grundwässer liegt bei ca. 17 mg/l. Hingegen wird für die Grundwässer unter Wald ein Median von 7 mg/l NO<sub>3</sub> errechnet, davon weisen etwa 75 % geringere Nitratkonzentrationen als 12 mg/l auf. Die anderen Bewirtschaftungstypen gruppieren sich zwischen diesen beiden Extremen ein. Die geringen Unterschiede zwischen mittleren (arithmetisch) und medialen Nitratkonzentrationen ergeben sich aus der Tatsache, dass bei Nitrat keine Normalverteilung der Daten vorliegt.



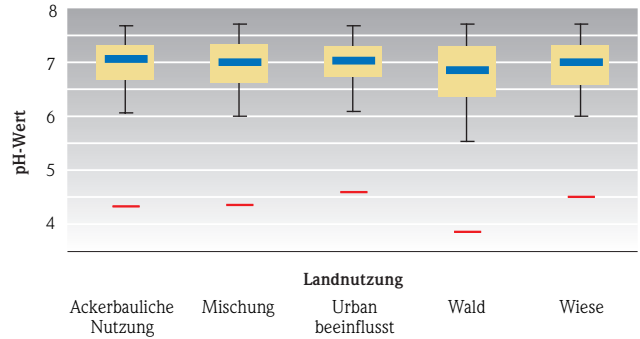
**Abb. 5:** Häufigkeitsverteilung der Nitratgehalte von hessischen Grund- und Rohwässern, gruppiert nach der Landnutzung.

### 2.2.3 pH-Wert

Der pH-Wert beschreibt in logarithmischer Form den Dissoziationsgrad des Wassers. Wesentlichen Einfluss auf den pH-Wert hat vor allem das Kalk/Kohlensäure-Gleichgewicht bzw. das Vorkommen von CO<sub>2</sub> und CaCO<sub>3</sub> bzw. CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> im Grundwasser-

leiter. Somit ergeben sich für karbonathaltige Grundwasserleiter höhere pH-Werte als für karbonatarmer (z. B. kristalline Gesteine wie Granite oder Gneise, Sandsteine, Quarzite). Der pH-Wert hat einen entscheidenden Einfluss auf viele Lösungsprozesse. In der Regel wird bei fallendem pH-Wert die Löslichkeit von Metallen (z. B. Aluminium) erhöht. Durch die Emission bzw. Deposition von Schwefelverbindungen und Stickoxiden erfolgt ein ständiger Eintrag von Säurebildnern. Diese wirken großflächig auf die bestehenden Puffermechanismen im Boden, in der ungesättigten Zone und im Grundwasserraum ein. Die Größe dieser Puffer entscheidet darüber, ob und vor allem wie schnell sich der Einfluss dieser ständigen Säurezufuhr bemerkbar macht.

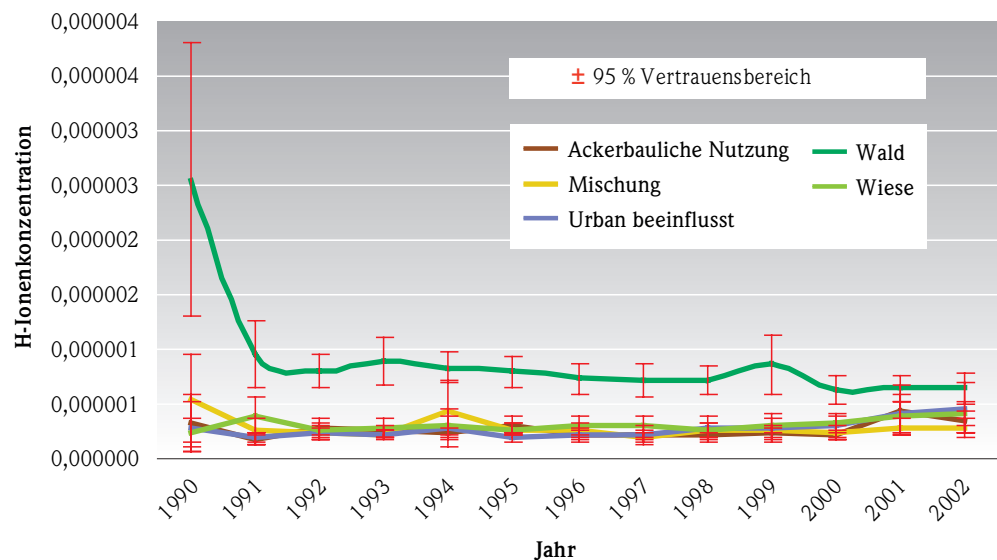
Die pH-Werte der Grundwässer werden stark von den geologischen Gegebenheiten beeinflusst. Sind unterschiedliche pH-Werte geogen bedingt, wirkt sich einerseits das geochemische und mineralogische Inventar der Grundwasserleiter aus, andererseits aber auch die Ausbildung der Deckschichten; z.B. hat eine Lössauflage im Falle eines im Buntsandstein zirkulierenden Grundwassers eine Anhebung des pH-Wertes zur Folge. Im Hinblick auf eine anthropogene Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit wirkt sich eine langjährige Kalkdüngung landwirtschaftlicher Nutzflächen ähnlich aus. Ein anthropogener Einfluss kann aber auch das Gegenteil bewirken, nämlich eine Absenkung des pH-Wertes des Grundwassers im Zusammenhang mit luftgetragenen Säurebildnern. Beide Effekte einer anthropogenen Beeinflussung können sich allerdings auch überlagern.



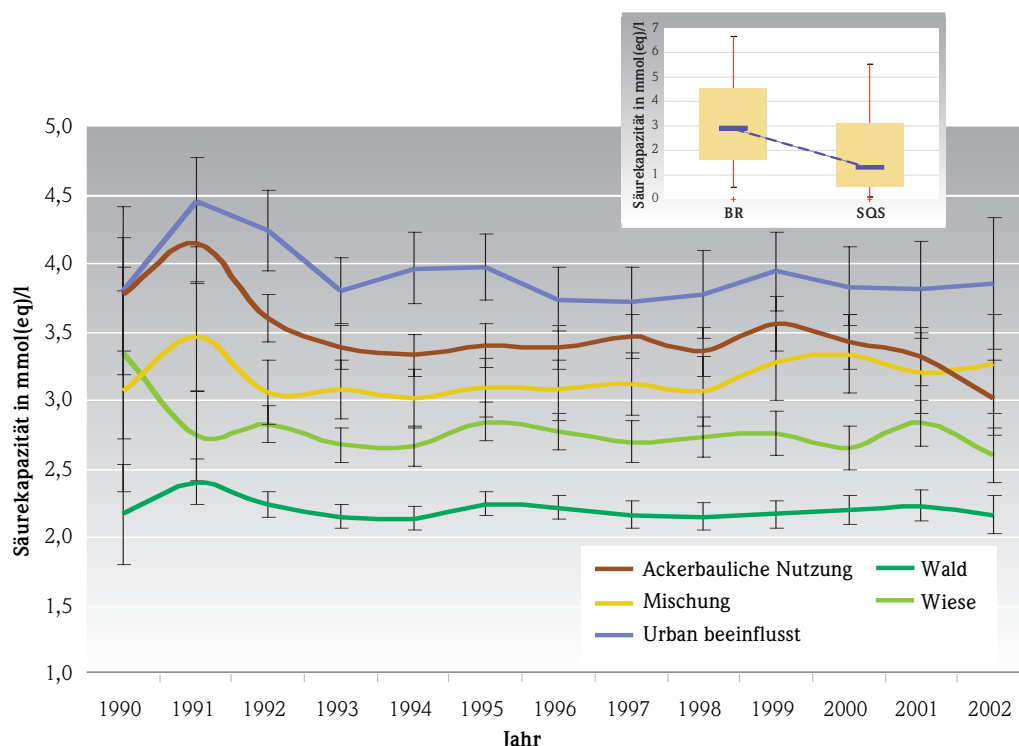
**Abb. 6:** Häufigkeitsverteilung der pH-Werte von hessischen Grund- und Rohwässern, gruppiert nach der Landnutzung.

Die Häufigkeitsverteilungen der pH-Werte hessischer Grundwässer, unterteilt nach der Landnutzung, sind in Abb. 6 dargestellt. Die Mediane aller Landnutzungstypen, mit Ausnahme des Waldes, liegen im Bereich von pH 7 und variieren in 95 % aller Fälle zwischen pH 6 und 7,7. Lediglich in den Grundwässern unter Wald treten häufiger pH-Werte < 6 auf. Das Ergebnis suggeriert, dass sich die pH-Werte der Grundwässer unter Wald nur unwesentlich von denen der anderen Landnutzungsformen unterscheiden. Diese Einschätzung wird jedoch relativiert, wenn nicht der pH-Wert, sondern die tatsächliche H<sup>+</sup>-Ionenkonzentration als Vergleichsmaßstab herangezogen wird. Gleichzeitig wird durch die Entlogarithmierung eine statistische Betrachtungsweise (Mittelwertberechnung) ermöglicht.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt und zeigen deutlich die Sonderstellung der Grundwässer aus



**Abb. 7:** Mittlere H<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen von hessischen Grund- und Rohwässern, gruppiert nach der Landnutzung.



**Abb. 8:** Mittlere Mittlere Säurekapazitäten von hessischen Grund- und Rohwässern, gruppiert nach der Landnutzung.

Waldgebieten, die sich mit merklich höheren Säurekonzentrationen von allen anderen Grundwässern signifikant unterscheiden. Auffallend ist ebenfalls, dass zu Beginn des Beobachtungszeitraums die Beladung der Grundwässer mit Protonen unter Wald erheblich über der des restlichen Beobachtungszeitraumes, der eine leicht fallende Tendenz aufweist, lag.

#### 2.2.4 Säurekapazität (Karbonathärte, Hydrogenkarbonat)

Die Säurekapazität gibt den Verbrauch in ml an 0,1 N Salzsäure bei der Titration von 100 ml Wasser bis zu einem pH-Wert von 4,3 an. Die Säurekapazität stellt somit ein Maß dar, das Auskunft über die karbonatische Zusammensetzung der Wässer gibt. Karbonatreiche Wässer haben immer höhere Hydrogenkarbonatgehalte und damit ein höheres Pufferungsvermögen gegenüber pH-Verschiebungen durch Säureinträge. Hohe Karbonathärten treten von Natur überall dort auf, wo der betreffende Grundwasserleiter entweder aus Karbonatgesteinen, wie Mergel(stein), Kalkstein oder Dolomitstein, besteht oder aber bei Locker- und Festgesteinen das Bindemittel karbonatisch ist.

Durch Multiplikation mit dem Faktor 2,8 ergibt sich die Karbonathärte (°dH), durch Multiplikation mit

dem Faktor 61 der Gehalt an Hydrogenkarbonat (mg/l).

Während die Parameter Sulfat, Nitrat und pH-Wert als Intensitätsgrößen zu interpretieren sind, die konkrete Zustände wiedergeben, repräsentiert die Säurekapazität eine Kapazitätsgröße. Sie ist ein Maß für die Pufferkapazität des Wassers gegenüber Säuren und damit verantwortlich für die pH-Wert-Stabilität. Da die Säurekapazität durch die im Wasser gelösten Hydrogenkarbonate von Calcium oder Magnesium entscheidend geprägt wird, ist sie gleichzeitig ein Maß für die Karbonathärte. Die in Abb. 8 illustrierten Säurekapazitäten (Karbonathärten) der Grundwässer zeigen anschaulich, dass unter Wald die geringsten Pufferkapazitäten gegenüber Säureinträgen vorliegen. Ebenfalls weisen die Grundwässer unter Wiese deutlich niedrigere Säurekapazitäten gegenüber den Nutzungsformen „Mischung“, „Acker“ und „urban beeinflusst“ auf.

Auffallend ist bei Grundwässern ohne mächtige Deckschichten die klare hydrochemische Differenzierung, wenn die Säurekapazität als Unterscheidungsmerkmal genutzt wird. Dies zeigt, dass die Nutzung der Flächen sich maßgeblich an den vorhandenen Eigenschaften der Standorte, hauptsächlich Bodenbeschaffenheit und hydrogeologische Gegebenheiten, orientiert. Gleichzeitig beeinflusst die



langjährige Nutzung eines Standortes (z. B. Düngung der Ackerflächen) wiederum die Ausprägung des Parameters Säurekapazität, so dass dieser als typisches und prägendes Merkmal hinsichtlich der Grundwasserbeschaffenheit einer Nutzungsform anzusehen ist.

Der Einfluss der hydrogeologischen Rahmenbedingungen wird besonders deutlich, wenn eine Auftrennung des Datensatzes nach Förderbrunnen und Quellen/Stollen erfolgt. Wie aus der blau hinterlegten Darstellung in Abb. 8 zu ersehen ist, werden für Quellen/Stollen (SQS) erheblich niedrigere Säurekapazitäten in den Grundwässern ermittelt, als dies für Brunnenwässer (BR) der Fall ist. Dies kann u. a. dadurch erklärt werden, dass Quellwässer häufig geringere Verweilzeiten im Grundwasserleiter aufweisen und dadurch weniger Zeit für Reaktionen und Prozesse vorhanden ist. Folglich sind vor allem oberflächennahe Quellwässer, die am kurzzeitigen Wasserkreislauf teilnehmen, in der Regel

schwach gepuffert und empfindlich gegenüber Säureeinträgen.

Die zeitliche Entwicklung der Säurekapazitäten zeigt mit Ausnahme einer leichten Erhöhung im Jahr 1991 für fast alle Landnutzungstypen einen konstanten Verlauf. Während des letzten Jahrzehnts haben sich die Säurekapazitäten der Grundwässer im Mittel nicht verändert. Der in der Literatur beschriebene Effekt, dass der erhöhte Säureeintrag temporär zu einer Aufmineralisierung bzw. zu einer verstärkten Auswaschung von Kationen in das Grundwasser führt, ist aus den Grundwasserdaten des letzten Jahrzehnts nicht ableitbar. Bei der Interpretation des Diagramms muss allerdings bedacht werden, dass weder im Hinblick auf die geologischen Verhältnisse differenziert worden ist noch der Grundwasserflurabstand und andere Faktoren, die Einfluss auf die Geschwindigkeit des Wasserumsatzes im Boden, im Sickerraum und im gesättigten Bereich eines Grundwasserleiters haben, Berücksichtigung fanden.

### **2.3 Die Kapazitätsgröße Säurekapazität bzw. Karbonathärte sowie die Intensitätsgröße pH-Wert, untergliedert nach hydrogeologischen Einheiten**

Die natürliche Grundwasserbeschaffenheit variiert räumlich und zeitlich, da die natürlichen Grundwasserinhaltsstoffe im heterogenen und anisotropen Grundwasserraum unterschiedlichen Ausbreitungsprozessen (HÖLTING 1995) unterliegen und außerdem chemische, physikalisch oder biochemisch induzierte Wechselwirkungen zwischen dem Grundwasser und den Feststoffphasen des Leitergesteins bestehen. Die Grundwasserbeschaffenheit wird außerdem von der Einstellung chemischer Gleichgewichte bestimmt, die von der Kontaktzeit zwischen der mobilen und stationären Phase im System Grundwasser/Feststoff des Grundwasserleiters beeinflusst sind. Da sich Poren-, Kluft- und Karstgrundwasserleiter nicht nur durch ihre mineralische Zusammensetzung und ihr geochemisches Inventar, sondern auch im Hinblick auf Fließzeiten und Reaktionsoberflächen unterscheiden, ergeben sich unterschiedliche hydrochemische Grundwassertypen.

Vor diesem Hintergrund wird deutlich, welche Bedeutung einer Untergliederung der Grundwasservorkommen nach lithologischen und auch nach

geohydrologischen Gesichtspunkten für die Zustandsbeschreibung des Grundwassers zukommt. Die verschiedenen Grundwasserleiter können unterschiedlichen hydrogeologischen Einheiten zugeordnet werden. Diese stellen geologisch, morphologisch sowie möglichst auch geohydraulisch abgrenzbare Räume mit weitgehend einheitlichen und typischen Grundwasserverhältnissen dar. In der Regel werden in den hydrogeologischen Untereinheiten und ggf. Teileinheiten nur die zu Tage austreichenden Gesteine angesprochen. Mit Ausnahme der kristallinen Gesteine am Taunus-Südrand sowie im Odenwald und Spessart, die eine unsichere Alters-einstufung haben, gehören die maßgebenden grundwasserführenden Gesteine stratigraphisch dem Devon, Unterkarbon, Rotliegenden, Zechstein, Buntsandstein, Muschelkalk, Jungtertiär sowie dem Quartär an. Gesteine aus dem Ordoviciem und Silur sind nur sehr lokal vertreten (Gießen, Kellerwald), Ablagerungen aus dem Lias und dem Alttertiär spielen als Grundwasserleiter keine Rolle, die Kreide ist überhaupt nicht vorhanden.

**Tab. 1:** Mittlere Karbonathärten und pH-Werte der hessischen Grund- und Rohwässer in Abhängigkeit von der hydrogeologischen Einheit (Teileinheit)

Hydrogeologische Einheiten	pH	Karbonathärte [°dH]	Fläche in km <sup>2</sup> (Waldanteil in %)
Buntsandstein – Odenwald	5,3	1,2	680 (67)
Osthessischer Buntsandstein – Spessart und Schlüchterner Becken	6,0	3,7	770 (63)
Quartär und Tertiär – Hanau-Seligenstädter Senke	6,3	4,3	388 (46)
Nordhessischer Buntsandstein – östl. der Niederhessischen Senke	6,6	4,3	866 (57)
Röt-Muschelkalk-Gebiet nördl. des Kasseler Grabens – Basaltische Gesteine	6,8	5,3	110 (57)
Osthessischer Buntsandstein – Fulda-Bergland und Knüll	6,3	5,3	2575 (46)
Basaltgebiete – Westerwald	6,8	5,3	223 (42)
Rheinisches Schiefergebirge – Taunus	6,2	5,4	1676 (61)
Nordhess. Buntsandstein – Trias westl. der Niederhessischen Senke	6,6	7,0	1772 (40)
Basaltgebiete – Vogelsberg	7,1	7,0	2506 (36)
Rheinisches Schiefergebirge – Kellerwald und Waldecker Upland	6,6	7,0	820 (57)
Kristallin u. Rotliegendes – Odenwald	6,4	7,3	672 (34)
Osthessischer Buntsandstein – Unterwerrasattel, Meißner und Ringgau	6,4	8,3	1261 (44)
Röt-Muschelkalk-Gebiet nördl. des Kasseler Grabens – Tertiäre Sedimente	6,9	8,5	596 (20)
Rheinisches Schiefergebirge – Lahn-Dill-Gebiet	7,0	10,3	2252 (50)
Nordhessischer Buntsandstein – Zechstein nördl. des Kellerwaldes	7,2	11,2	242 (21)
Quartär – Oberrheingraben	6,8	11,4	1070 (31)
Röt-Muschelkalk-Gebiet nördl. des Kasseler Grabens – Eder-Niederung	7,4	11,4	62 (6)
Quartär und Tertiär – Rheingau und Mainspitze	7,0	12,8	268 (9)
Osthessischer Buntsandstein – Röhn und Eiterfelder Mulde	7,3	13,0	283 (29)
Röt-Muschelkalk-Gebiet nördl. des Kasseler Grabens – Zentrum und nördl. Gebiete	7,1	13,0	561 (27)
Quartär und Tertiär – Frankfurt, Wetterau und Nidda-Gebiet	6,7	14,3	791 (14)
Kristallin und Rotliegendes – Vorspessart und östl. Wetterau	6,9	15,5	375 (26)
Kristallin und Rotliegendes – Sprendlinger Horst	7,1	15,6	141 (63)
Quartär und Tertiär – Untermaingebiet	6,8	15,9	122 (9)

**Anmerkung:** Der mittlere pH-Wert pro hydrogeologischer Einheit wurde aus den H<sup>+</sup>-Ionenkonzentrationen ermittelt. Erst nach der Mittelwertbildung erfolgte die Logarithmierung.

Die niedrigsten Karbonathärten (im Mittel 1,2 °dH) in Hessen weist das Grundwasser im Buntsandstein des Odenwaldes auf, da dieser überwiegend Sandsteinfolgen enthält, die praktisch kein karbonatisches Bindemittel haben. Gleichzeitig weisen die Buntsandsteinwässer des Odenwaldes die niedrigsten mittleren pH-Werte aller hessischen Grundwässer auf.

Die größten Spannbreiten hinsichtlich der Karbonathärte lassen sich für die Grundwässer in den Osthessischen Buntsandsteingebieten feststellen. Vor

allem Grundwasser, das in Sandsteinen, die kaum lösliche Bindemittel haben und nicht von jüngeren Schichten überdeckt werden, zirkuliert, hat nur sehr geringe Karbonathärten, sofern kein aufsteigendes Zechsteinwasser beigemischt ist. Auch in stärker verkarsteten Karbonatgesteinen werden Wässer mit relativ niedrigen Karbonathärten angetroffen, da bei den teilweise hohen Fließgeschwindigkeiten die Kontaktzeit für ausgeprägte Lösungsvorgänge zu kurz ist. Auffallend niedrig mit 3,7 °dH ist die Härte des Grundwassers in der hydrogeologischen Untereinheit „Spessart mit Schlüchterner

Becken“, wo mit Ausnahme relativ kleiner Vorkommen von Röt und Muschelkalk sowie von Basalten des Landrückens nahezu karbonatfreie Sandsteine des Unteren und Mittleren Buntsandsteins anstehen. Der mittlere pH-Wert der Wässer aus dieser hydrogeologischen Region liegt mit 6 deutlich im sauren Bereich.

Die Grundwässer aus den Quartär- und Tertiärregionen weisen meist höhere Karbonathärten auf. Eine Ausnahme stellt hier die Hanau-Seligenstädter Senke dar, in der vom Main aufgeschüttete fast karbonatfreie Sande und Kiese dominieren. Entsprechend niedrig ist der mittlere Karbonatgehalt (4,3 °dH) der Grundwässer. Der durchschnittliche pH-Wert mit 6,3 belegt anschaulich diese schwache Pufferwirkung.

Sehr heterogenes geochemisches und mineralogisches Inventar der Grundwasserleiter wird im Rheinischen Schiefergebirge angetroffen. Entsprechend stark variieren die mittleren Karbonathärten. Der Bereich „Taunus“, der fast ausschließlich durch unterdevonische Schichten gekennzeichnet ist, weist in dieser hydrogeologischen Gruppierung die geringsten Karbonathärten (5,4 °dH) auf. Das Grundwasser reagiert durchweg sauer, z.T. liegt der mittlere pH-Wert bei 6,2.

Entsprechend der geochemischen Heterogenität der Grundwasserleiter in der hydrogeologischen Einheit „Krisallin u. Rotliegendes“ schwanken auch die Karbonathärten der Grundwässer beträchtlich. Das Kristallin des Odenwaldes gibt sich trotz einer z.T. großflächigen Überdeckung der hauptsächlich

anstehenden Granite durch Löss oder Lösslehm in relativ gemäßigten Härtegraden (7,3 °dH) zu erkennen, auf der anderen Seite spiegeln sich die Rotliegendareale wegen des teilweisen Vorkommens von Mergel- und Kalksteinen sowie karbonatisch gebundenen Ton- und Sandsteinen in hohen Härtegraden (ca. 15,5 °dH) wider (Vorspessart und östl. Wetterau und Spremlinger Horst).

Die in der Tab. 1 aufgeführte Kapazitätsgröße „Karbonathärte“ und die Intensitätsgröße „pH-Wert“ zeigen deutlich, dass der aktuelle Versauerungsgrad sowie das derzeit vorhandene Puffervermögen der Grundwässer wesentlich durch die hydrogeologischen Gegebenheiten geprägt werden. Als überdurchschnittlich von der Grundwasserversauerung betroffen bzw. gefährdet können alle Gebiete gelten, in denen der mittlere pH-Wert  $\leq 6,5$  beträgt und gleichzeitig die Karbonathärte nur eine geringe Größenordnung ( $\leq 8$  °dH) hat (in der Tabelle in rot gekennzeichnet).

Auffallend ist, dass gerade in den hydrogeologischen Einheiten, in denen das Grundwasser geringe Karbonathärten bzw. niedrige pH-Werte aufweist, der Flächenanteil an Wald in der Regel deutlich über 40 % liegt. Damit überlagern und verstärken sich die Effekte „erhöhter Säureeintrag durch den Auskämmeffekt des Waldes“ und „geringes hydrogeologisch bedingtes Puffervermögen“. Die zwar deutlich reduzierten, aber dennoch immer noch zu hohen Säureeinträge in Waldgebiete über den Luftpfad werden sich daher auch zukünftig vor allem in diesen Gebieten negativ bemerkbar machen.

### 3. Schlussbetrachtung

Die Höhe der Grundwasserneubildung wird nach der dominierenden hydrologischen Größe „Niederschlag“ entscheidend von der Art der Landnutzung bestimmt. Unter Wald wird im Vergleich zu Wiese und Acker eine deutlich verminderte Grundwasserneubildung errechnet.

Die Nitratkonzentrationen der Grund- und Rohwässer unter Wald sind gegenüber allen anderen Nutzungsformen signifikant niedriger. Der Median für Grundwasser aus Waldgebieten beträgt im Allgemeinen 7–8 mg/l Nitrat. Dieser Konzentration ist

als natürlicher Hintergrundwert zu bezeichnen. Im Beobachtungszeitraum war weder eine zunehmende noch eine abnehmende Tendenz der Nitratkonzentrationen unter Wald festzustellen.

Hinsichtlich der Sulfatkonzentrationen von Grund- und Rohwässern aus Waldgebieten war während der letzten 10 Jahre keine Veränderung zu ermitteln. Allerdings scheinen sich die stark verminderten Sulfateinträge über den Luftpfad derzeit in einem Rückgang extremer Sulfatkonzentrationen in den Waldwässern bemerkbar zu machen.

Unter Wald werden in den Grundwässern die höchsten  $H^+$ -Konzentrationen im Vergleich zu allen anderen Nutzungsformen gemessen, eine zeitliche Veränderung konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Als Kapazitätsgröße wurde die Säurekapazität bzw. Karbonathärte eingeführt. Vor allem Gebiete mit geringer Karbonathärte und damit geringer Pufferwirkung gegenüber Säureeinträgen weisen die niedrigsten pH-Werte aus. Vor allem Quellwässer, die in der Regel eine kurze Verweilzeit im Untergrund haben, weisen unterdurchschnittliche Säurekapazitäten aus und sind daher besonders durch die Säureeinträge gefährdet.

Als besonders gefährdet im Hinblick auf eine mögliche Versauerung des Grundwassers (pH-Wert  $\leq 6,5$  und Karbonathärte  $\leq 8$  °dH) werden die hydrogeologischen Einheiten „Buntsandstein – Odenwald“, „Buntsandstein – Spessart und Schlüchtener Becken“, „Seligenstädter Senke“, „Buntsandstein östlich der Niederhessischen Senke“, „Basaltische Gesteine nördlich des Kasseler Grabens“, „Buntsandstein – Fulda-Bergland und Knüll“, „Basaltgebiet des Westerwaldes“ und „Taunus“ eingestuft. Die Waldgebiete in diesen Regionen müssen bei der Waldkalkung besondere Berücksichtigung erfahren.

## 4. Literatur

- ALTHOFF, S., BERTHOLD, G., BRAHMER G., PAPE V. W.-P., TOUSSAINT, B. (1999): Ermittlung der Grundwasserneubildung aus Niederschlag - Teilbeitrag des Grundwasserbewirtschaftungsplans Hessisches Ried; Herausgeber: Regierungspräsidium Darmstadt.
- Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft (1993): Bericht über den Zustand des Waldes 2002, Ergebnisse des forstlichen Umweltmonitorings, 134 S.; Berlin.
- HÖLTING, B. (1995): Hydrogeologie. Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, 5. Aufl.- 441 S.; Stuttgart (F. Enke).
- HÜTTER, L. A. (1994): Wasser und Wasseruntersuchungen.- 515 S.; Frankfurt a. M. (Salle und Sauerländer).
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1992): Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Aufl.- 220 S., Stuttgart (F. Enke).
- Umweltbundesamt (2003): Umweltdaten Deutschland 2002, 57 S.; Berlin.
- WESSOLEK, G.: Untersuchungen zum Wasserhaushalt im UVF des Umlandverbandes Frankfurt.- Unveröff. Studie im Auftrag des UVF, 40 S., Berlin 1992.