

# Methodik, Laborvergleiche und aktuelle Ergebnisse landesweiter Untersuchungen zur Denitrifikation mit N<sub>2</sub>/Ar

1. Teil - Jens Gröger-Trampe (LBEG)
2. Teil - Thorsten Hartung (NLWKN)



Landesamt für  
Bergbau, Energie  
und Geologie

## Nitrateintrag in Grundwasserleiter

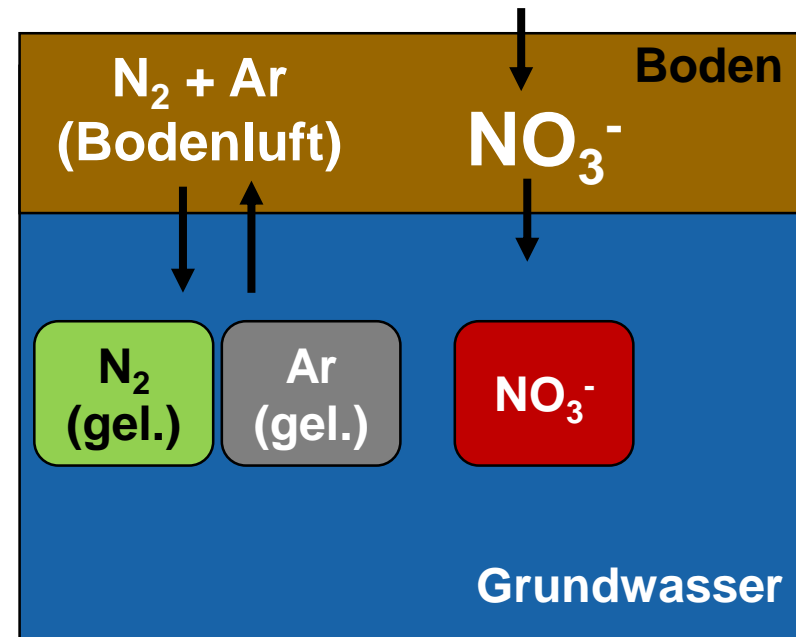
- Verschlechterung der Gewässergüte, Freisetzung von Schwermetallen (aus Sulfiden), Verbrauch des Reduktionspotentials im GW-Leiter
- In **reduzierenden GW-Leitern** Nitrat häufig nicht mehr nachweisbar (bereits abgebaut)
- **→ Die Nitratintragskonzentration ist nicht mehr bestimmbar.**
- **Warum soll das abgebaute Nitrat quantifiziert werden?**
  - Schleichende Aufzehrung des Nitratabbauvermögens in GW-Leitern (Umsatz von Nitrat mit Organik oder Sulfiden), Erfolgskontrolle Grundwasserschutz, etc.
- **Wie kann der Nitratintrag trotzdem quantifiziert werden? → N<sub>2</sub>/Ar-Methode** (z.B: Vogel et al. (1981), Boehlke und Denver (1995), Green et al. (2008), Weymann et al. (2008))

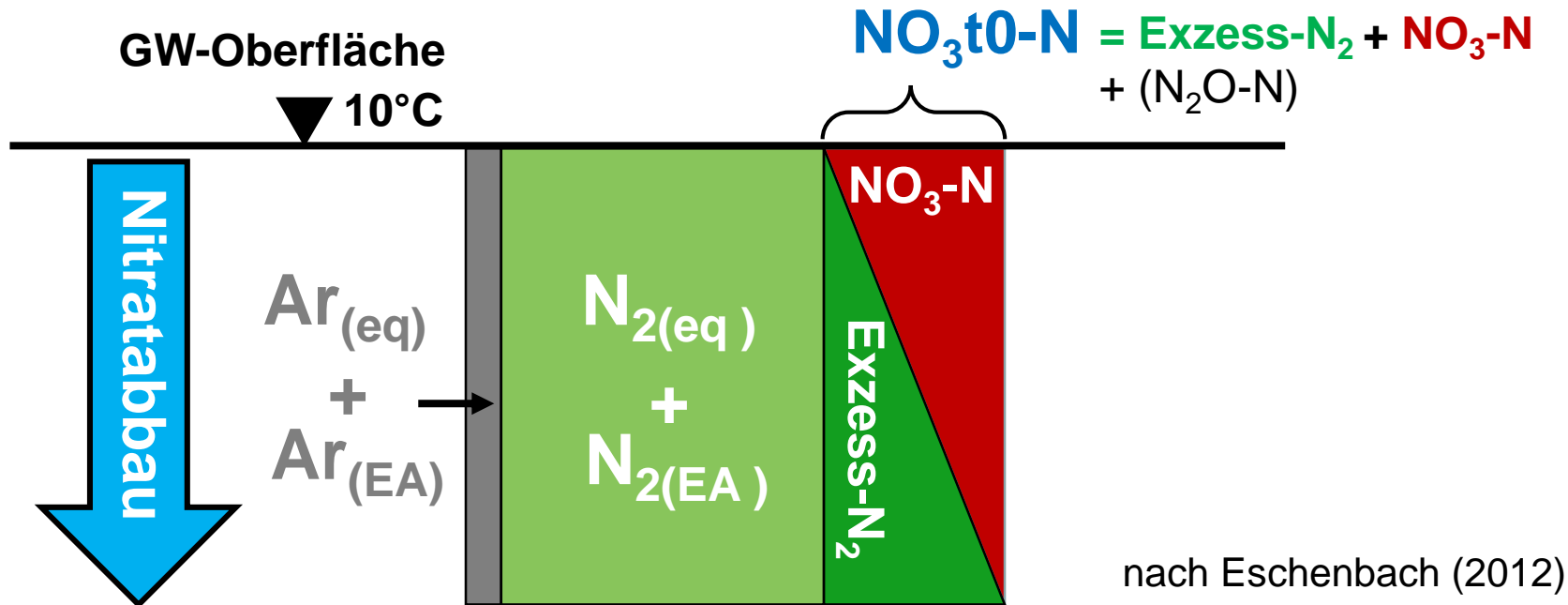


# Die N<sub>2</sub>/Ar-Methode

## Grundlagen

- Atmosphäre: N<sub>2</sub> (78,08 %) | Ar (0,934 %)
- **Gleichgewichtseinstellung** N<sub>2</sub> + Ar bei der Versickerung
- In das Grundwasser eingetragenes Nitrat wird unter anaeroben Bedingungen zu N<sub>2</sub> reduziert (**Denitrifikation**)
- **Ziel: Quantifizierung des Gesamt-Nitrateintrags (Nitrat + abgebautes Nitrat)**
- → **Berechnung des Exzess-N<sub>2</sub> (Stickstoff aus Nitratabbau)**





- Summe aus Nitrat und Exzess-N<sub>2</sub> → **Nitrateintragskonzentration (NO<sub>3</sub>t0)**

### Warum auch Argon messen?

- Notwendig für Excess-Air (überschüssige Luft), die durch Versickerungsprozesse und GW-Spiegelschwankungen entstehen kann
- Ar ist nicht reaktiv. In flachen Grundwasserleitern +/- konservativ (kein Abbau, keine Anreicherung)
- Indikator für **Entgasung**

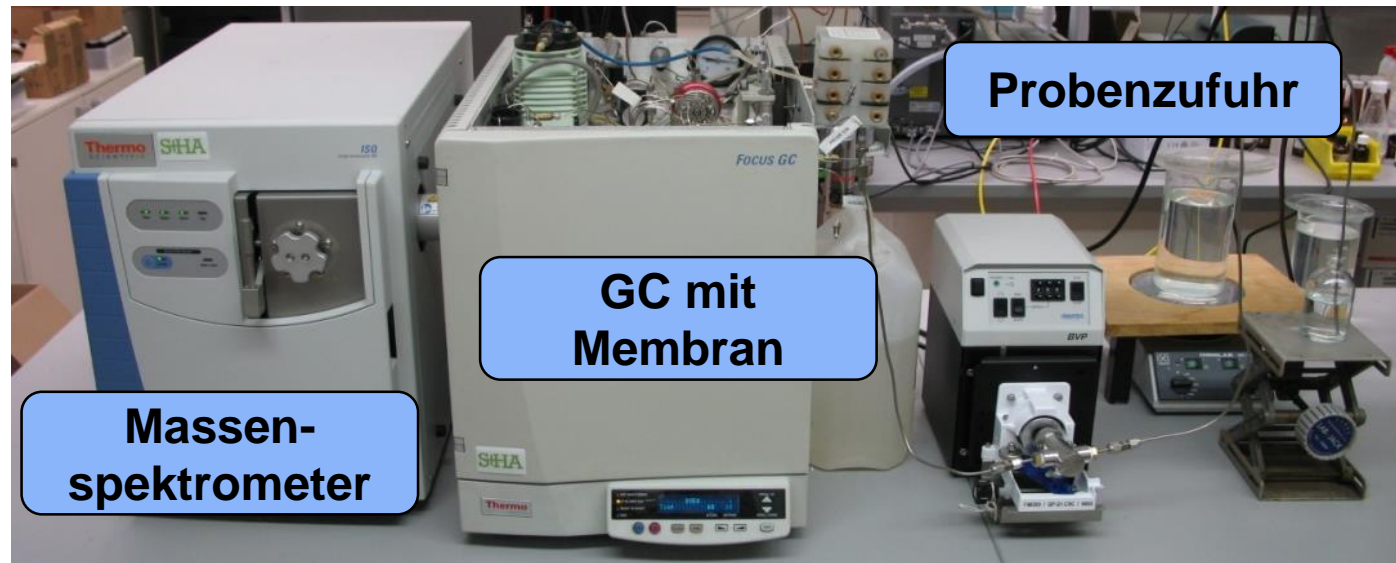


## MI-GC-MS-Analyse von N<sub>2</sub> und Ar (LBEG)

- Keine Probenvorbereitung
- Kalibration mit equilibrierten Wässern

## Datenerhebung

- Seit 2006/7 Beprobung auf N<sub>2</sub>/Ar mit LBEG-Probenahmefahrzeug (externe Analytik)
- Seit 2014 Analytik im eigenen Haus
- Daten zu ca. 1000 Proben (ungleichm. über Niedersachsen verteilt)



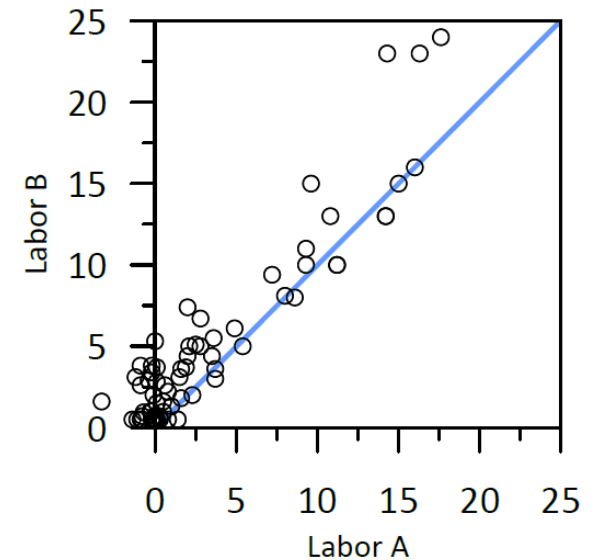
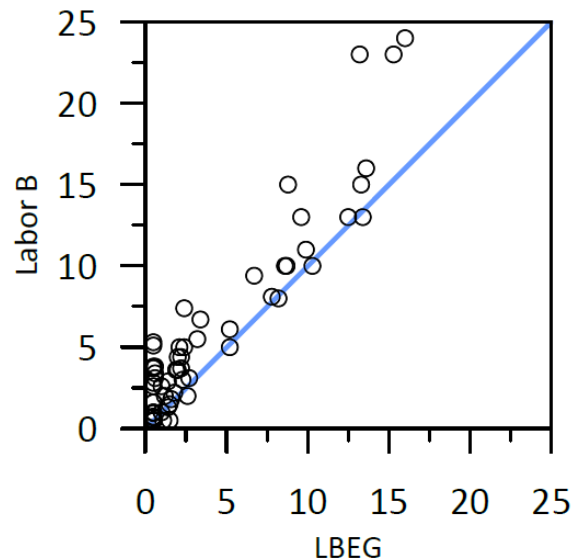
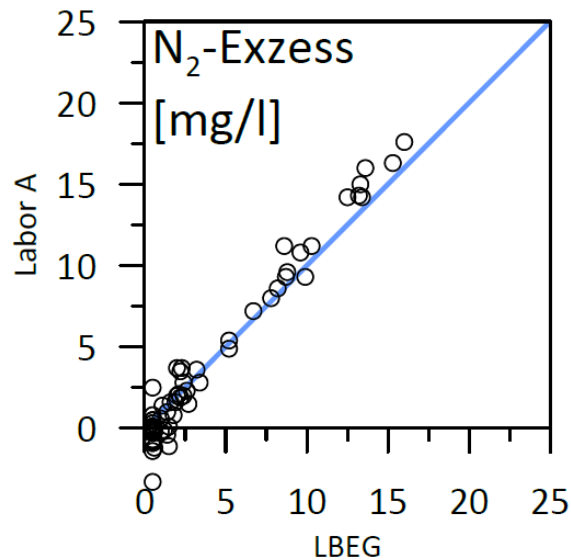
## Laborvergleich des NLWKN 2016

- Auftragnehmer hat 70 Grundwasserproben genommen
- In 3 Laboren analysiert (LBEG, Labor A und Labor B)
- Je 3 Replikate (=210 Einzelmessungen pro Labor)
- Alle Labore: **MIMS-Systeme**



## N<sub>2</sub>-Exzess-Ergebnisse

- Erste Übersicht ohne detaillierte statistische Auswertung
- Labor A gab keine Bestimmungsgrenze aus für N<sub>2</sub>-Exzess
- Labor B → technische Probleme im Messverlauf (lt. Mitteilung zwischenzeitlich behoben)





## Zusammenfassung

- N<sub>2</sub>/Ar-Methode ist das einzige Verfahren zur Ermittlung der Nitrateintragskonzentration, wenn das Nitrat schon teilweise oder ganz abgebaut wurde
- Laborvergleich half Probleme zu lösen, zeigte aber auch gute Vergleichbarkeit bei korrekt laufenden Systemen

## Ausblick

- Weiterer Abgleich von Basisgrößen zwischen den Laboren
- Weitere Vergleichsuntersuchung in Planung
- **Worksheet** für halbautomatisierte **Qualitätsbewertung** von N<sub>2</sub>/Ar-Ergebnissen (Entwurfsstadium)

