



Ergebnisse der landesweiten Untersuchungen zum Nitratabbau im Grundwasser

Thorsten Hartung & Martin Hoetmer & Dr. Markus Quirin
NLWKN – Betriebsstelle Süd

22. Grundwasser-Workshop
am 21.06.2017 in Cloppenburg

Ergebnisse der landesweiten N₂-Ar-Untersuchungen des NLWKN aus den Jahren 2015 und 2016

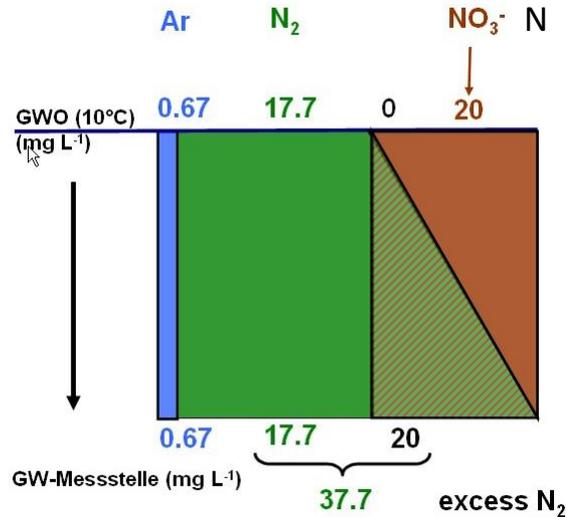
Projektvorstellung nach Beendigung der Plausibilisierung

- Darstellung aktueller landesweiter Auswertungen

Erfahrungsbericht zur analytischen Praxis der N₂-Ar-Methode

- Erkenntnisse, Schlussfolgerungen, weiteres Vorgehen

Die N₂-Ar-Methode (z.B. Vogel et al. (1981), Boehlke und Denver (1995), Green et al. (2008), Weymann et al. 2008))



N₂-Ar-Verhältnisse berechnet aus den molaren Konzentrationen:

➤ vor Denitrifikation 37,6

➤ nach Denitrifikation 80,1

- Die N₂-Ar-Methode ermöglicht die Quantifizierung des Nitratabbaus (durch Denitrifikation) im Grundwasser durch spezielle Berechnungen

Projektvorstellung (1)

Messstellen (n=718, ohne Doppelbelegung)

- 103 EUA-Messstellen - Teilmessnetz Landwirtschaft (i.d.R. NLWKN-Mst.)
- 494 Erfolgskontroll- und 168 Referenz-Messstellen - Nds. Kooperationsmodell (NLWKN-/Wasserversorger-Mst.)

Untersuchungsparameter

- Vor-Ort-Parameter (O_2 , Leitfähigkeit, pH-Wert, Temp.), N_2 , Ar, Nitrat-N und Berechnung des N_2 -Exzess-Wertes
- 70 Paralleluntersuchungen für N_2 , Ar, Nitrat-N und Berechnung des N_2 -Exzess-Wertes durch 3 Labore (u.a. LBEG-Hydrogeochemie)

Ziele

- Erkenntniszuwachs über die existierende Denitrifikation im Grundwasser
- Weiterqualifizierung der Methode

Projektvorstellung (2)

Projektzeitraum

- November 2015 – Oktober 2016

Datenauswertung

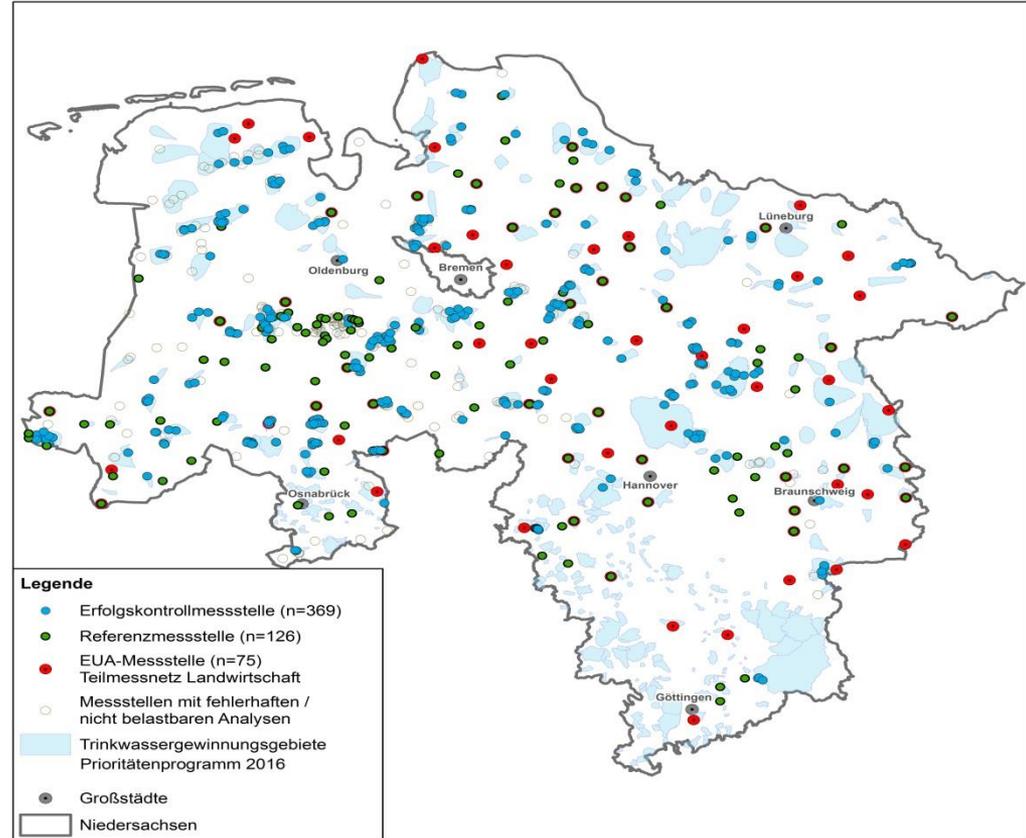
- Die Plausibilisierung erfolgte durch die Labore und anschließend mit Hilfe einer EXCEL-Anwendung des LBEG (Dr. Gröger-Trampe, Wasser- und Bodenchemie)

Ergebnis der Plausibilisierung

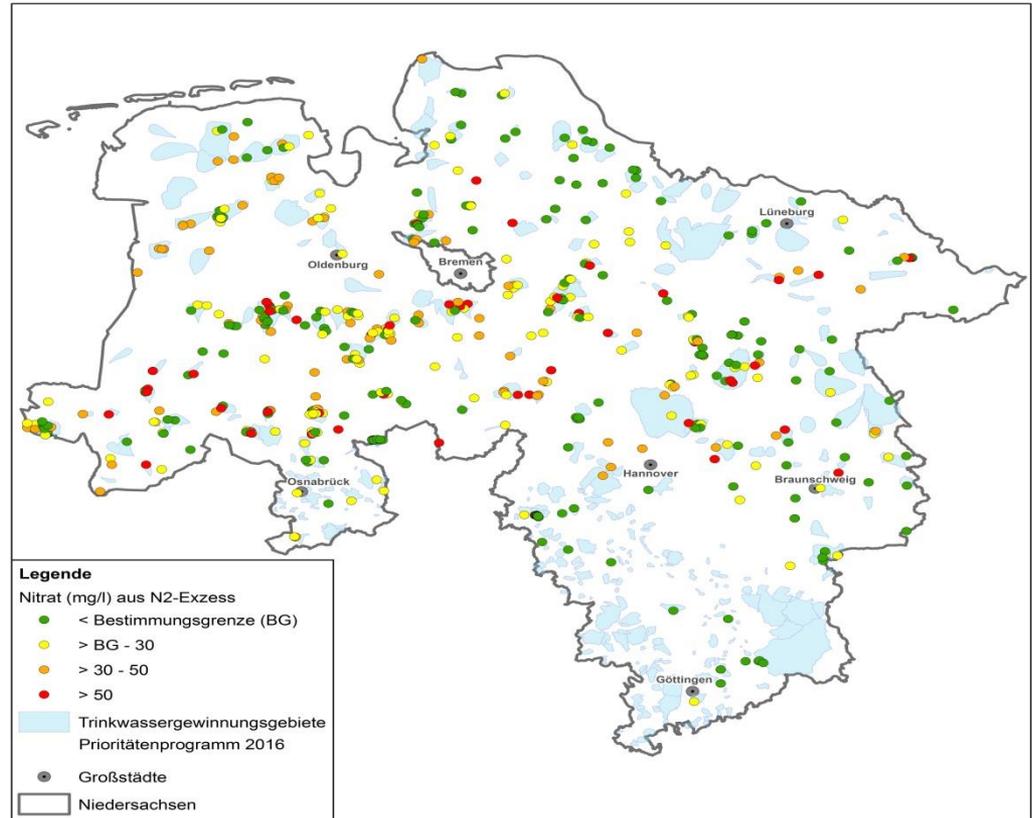
- Analysen für 718 Mst. wurden plausibilisiert
- Für 532 Mst. liegen belastbare Daten vor (nach Labor-Überprüfung und „Plausi-Tool“)
- Derzeitige Einigung mit Labor: mindestens 83 Analysen werden wiederholt

- **Die Bereitstellung der Daten für die betroffenen Messstellenbetreiber erfolgt kurzfristig im AqualInfo- und EXCEL-Format**

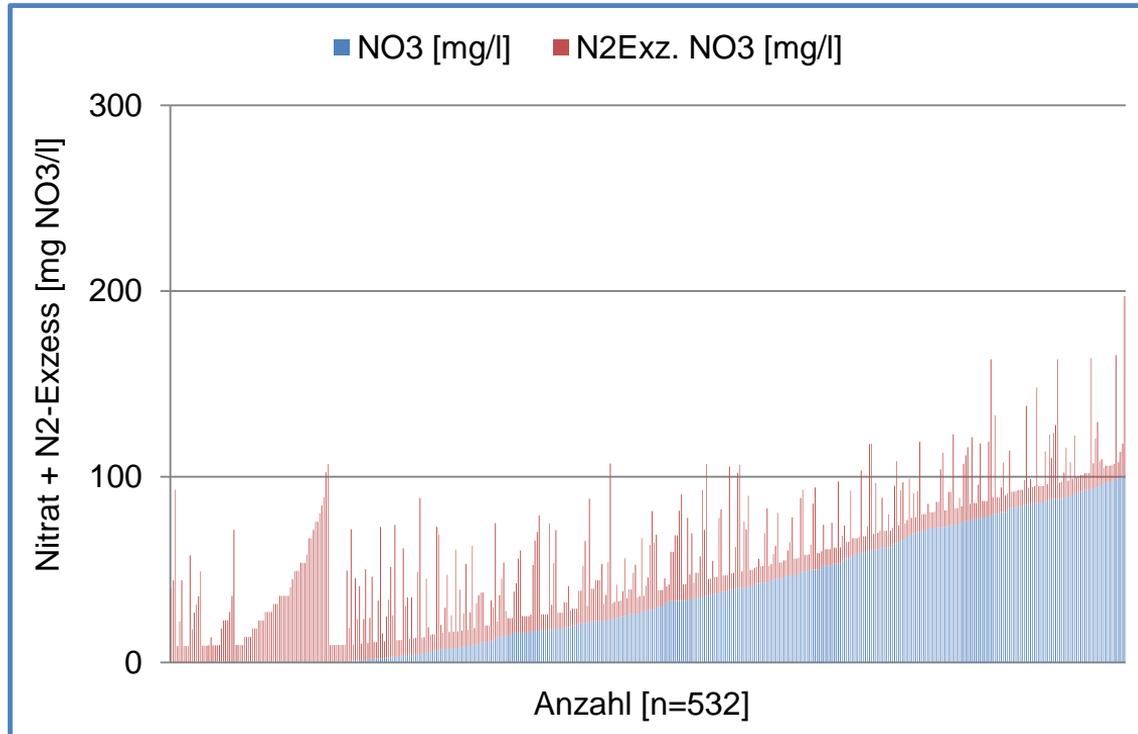
**Räumliche Verteilung aller untersuchten
Messstellen (n= 718) und der Messstellen
mit belastbaren Daten (n=532)**



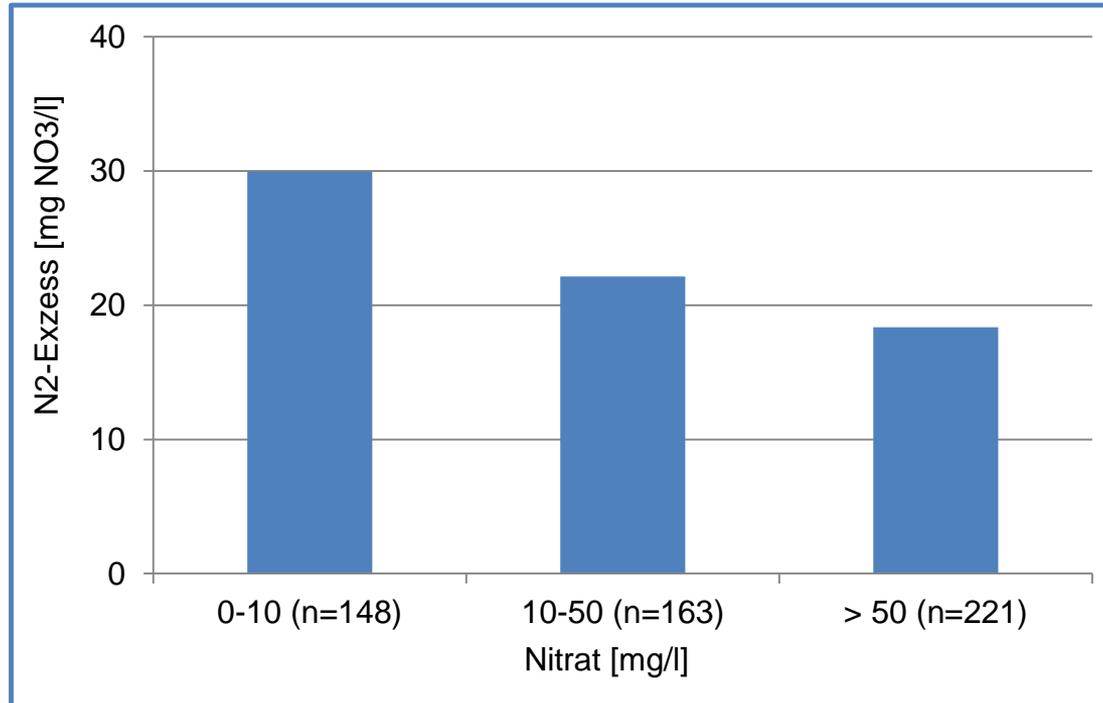
Räumliche Verteilung der Nitratkonzentrationen aus N₂-Exzess (n= 532)



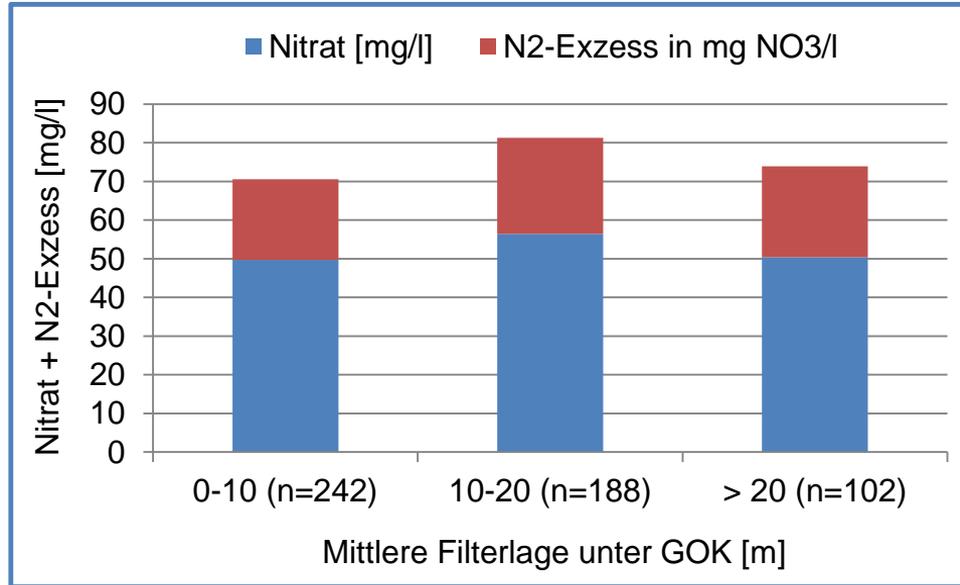
Nitrat und N₂-Exzess der einzelnen Messstellen



N₂-Exzess in Abhängigkeit vom Nitratgehalt



Nitrat und N₂-Exzess in Abhängigkeit von der Filtertiefe



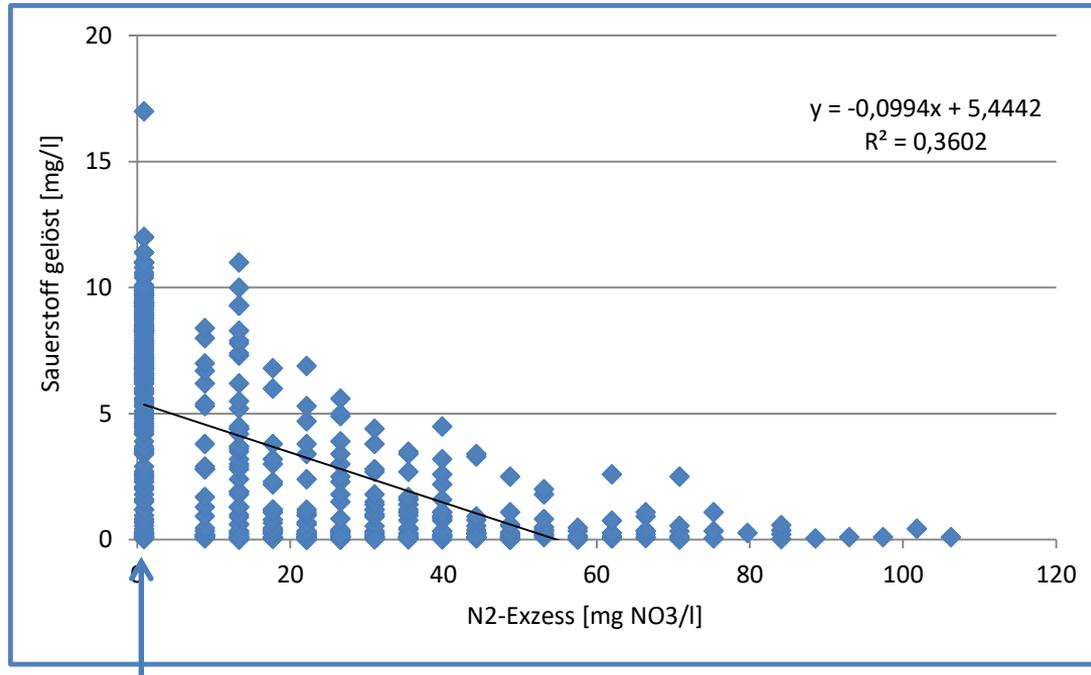
Mittelwerte aller Messwerte (n=532)

52 mg NO₃/l

-

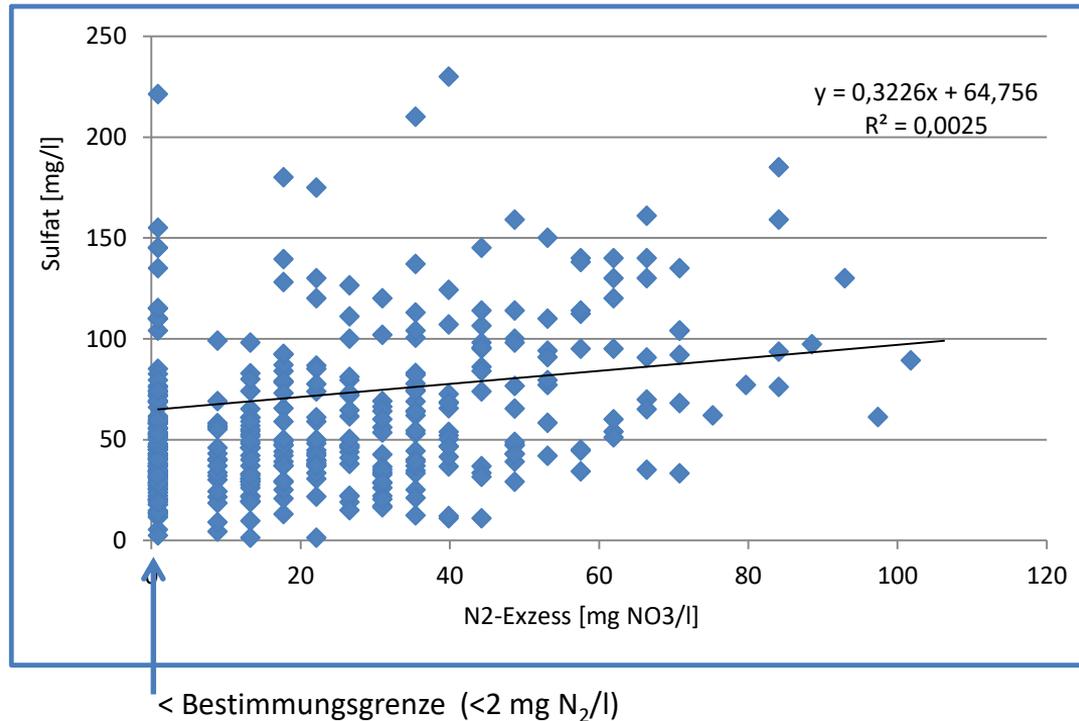
N₂-Exzess: 23 mg NO₃/l

N₂-Exzess in Abhängigkeit vom O₂-Gehalt



< Bestimmungsgrenze (<2 mg N₂/l)

N₂-Exzess in Abhängigkeit vom Sulfat-Gehalt





Erfahrungsbericht zur analytischen Praxis der N₂-Ar-Methode

- **Erkenntnisse, Schlussfolgerungen, weiteres Vorgehen**

Erkenntnisse und Schlussfolgerungen (1)

- Die N₂-Argon-Methode kommt aus dem wissenschaftlichen Bereich
- Die Funktion der Methodik wurde wissenschaftlich nachgewiesen
- Auf dem kommerziellen Markt gibt es derzeit nur wenige Anbieter
- Die Methode ist nicht normiert
 - Das bedeutet im technischen Detail:
 - es gibt keine konkrete Anweisung für die Herstellung von Kalibrierstandards für N₂ und Ar
 - es sind für N₂ und Ar keine Referenzstandards käuflich verfügbar
 - für die z.Z. übliche Messmethode „Membraninletmassenspektrometrie (MIMS)“ gibt es unterschiedliche technische Setups
 - es gibt keine offiziellen Ringversuche
 - ein Normungsverfahren (wenn es offiziell eingeleitet würde) benötigt üblicherweise zwischen 2 und 5 Jahre
- Aufgrund dieses aktuell geltenden Entwicklungsstands der N₂-Argon-Methode in der laboranalytischen Praxis kann es zu abweichenden Messergebnissen zwischen den Laboren kommen!

Weiteres Vorgehen (1)

- Kurzfristiger Aufbau eines eigenen Qualitätsmanagements zur Weiterentwicklung der Standardisierung der N₂-Ar-Methode in Niedersachsen durch Gründung einer Arbeitsgruppe (LBEG, NLWKN, Labore)
- Das LBEG (Labor für Wasser- und Bodenchemie) übernimmt hierbei die Federführung
 - ☺ Beratung und Begleitung der externen Labore
 - ☺ Bereitstellung von Referenzstandards
 - ☺ Bereitstellung einer Anweisung für die Herstellung von Referenzstandards
 - ☺ Organisation und eigene Teilnahme an Ring- und Parallelversuchen
- Bereits in der Gruppe getroffene Festlegungen:
 - 👉 Die Bestimmungsgrenze der Methode liegt für N₂-Exzess bei <2 mg N₂/l
 - 👉 Die Berechnung von N₂-Exzess erfolgt ohne Nachkommastellen
 - 👉 Ein Laborstandardbericht besteht aus allen Messwerten, dem berechneten N₂-Exzess-Wert, dem daraus errechneten Nitratwert und dem NO₃-t0-Wert (Summe aus NO₃ und NO₃ aus N₂-Exzess)



Erkenntnisse und Schlussfolgerungen (2)

- Die N₂-Ar-Methode ist eine Mischung aus Analytik und Berechnung.
 - Die Gaskonzentrationen von N₂ und Ar werden im Wasser analysiert und gehen in die Berechnung zur Ermittlung des N₂-Exzess-Wertes ein.
-
- Die Plausibilisierung der Daten muss bei den Rohdaten bzw. Eingangsdaten zur Berechnung des N₂-Exzesswertes ansetzen

Weiteres Vorgehen (2)

- Entwicklung und Bereitstellung einer Plausibilisierungshilfe („Plausi-Tool“) durch das LBEG (Labor für Wasser- und Bodenchemie) als MS-EXCEL-Datei
- Bei Interesse an dieser Anwendung wenden Sie sich bitte per E-Mail an das LBEG an folgende Kontaktadresse: [hydrogeochemie\[at\]lbeg.niedersachsen.de](mailto:hydrogeochemie@lbeg.niedersachsen.de)

Microsoft Excel screenshot showing a data table for water quality analysis. The table includes columns for 'Probe' (sample ID), 'Ort' (location), 'Ergebnis' (result), and 'Anforderung' (requirement). The 'Ergebnis' column contains values like '0,25 mg/l' and '1,2 mg/l'. The 'Anforderung' column contains values like '0,25 mg/l' and '1,2 mg/l'. The table is filtered to show results for 'ENTWURF V 1.4 beta'.

On the right side of the screenshot, there is a scatter plot titled 'ENTWURF V 1.4 beta' showing the relationship between 'Ar [µmol/l]' (x-axis) and 'N_T [µmol/l]' (y-axis). The plot includes data points (crosses) and a fitted curve. Two horizontal lines are drawn at approximately 600 and 700 µmol/l on the y-axis, labeled 'p(N₂)=0,78 atm @ Salinität'. A red box highlights a specific data point at approximately (20, 1000).

Text on the right side of the screenshot reads: 'vermutl. fehlerhafte Bestimmungen 9' and 'Keine N₂-Erzess-Ausgabe 101'. Below the plot, there is a note: 'Autor: Grüpp-Trampus, J. Alle Rechte vorbehalten. Keine Weitergabe oder Veröffentlichung ohne Genehmigung. Für mögliche Fehler und deren Folgen wird keine Haftung übernommen.'

Screenshot der Plausibilisierungshilfe

Zusammenfassung

- An 532 überwiegend flach verfilterten und landwirtschaftlich beeinflussten Grundwassermessstellen wurden im Mittel 52 mg NO₃/l und 23 in mg NO₃/l als N₂-Exzess ermittelt. D.h. ca. 30 % des eingetragenen Nitrats wurden hier im GWL denitrifiziert
- Messstellen mit geringeren Nitratwerten zeigten tendenziell höhere N₂-Exzess-Werte
- Die Filtertiefe zeigte nahezu keinen Einfluss auf die Höhe der Nitrat- und N₂-Exzess-Werte
- Auch an Mst. mit O₂-Gehalten > 5 mg/l wurde eine Denitrifikation nachgewiesen
- Zwischen den berechneten N₂-Exzesswerten und Sulfatgehalten gab es keinen Zusammenhang
- Zur Qualitätssicherung der N₂-Ar-Methode wird eine Arbeitsgruppe bestehend aus LBEG, NLWKN und den kommerziellen Laboren beitragen
- Die Plausibilisierungshilfe des LBEG (EXCEL-Anwendung) kann angefragt werden
- Die Weitergabe der Daten seitens NLWKN an die beteiligten Wasserversorger erfolgt kurzfristig

**Vielen Dank
für Ihre
Aufmerksamkeit!**