Grundwasser



Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz



Messung des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz





Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz

In Zusammenarbeit mit:

Projektträger: wasserverband Garbsen-Neustadt

Projektdurchführung: GERIESINGENIEURE BÜRO FÜR STANDORTERKUNDUNG GMBH

Kooperationspartner:





Projektbetreuung:

Betriebsstelle Süd

Messung des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz



Herausgeber:

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

Projektbetreuung:

NLWKN, Betriebsstelle Süd

Thorsten Hartung

Petra Hannig

Dieter de Vries

Projektbearbeitung:

Dipl. Ing. (FH) Christiane Rüppel, Geries Ingenieure GmbH

Dipl. Geologe Wolfram Eschenbach, vTl Braunschweig

Dr. Knut Meyer, Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie

Mitwirkende:

Dr. Reinhard Well, vTl Johann Heinrich von Thünen-Institut, Braunschweig

Dr. Daniel Weymann, Forschungszentrum Jülich GmbH

Dipl. Ing. (FH) Waldemar Redich, WV Garbsen-Neustadt am Rübenberge

Ingrid Ostermeyer, Georg-August-Universität Göttingen

1. Auflage: August 2012, 350 Exemplare

Schutzgebühr: 5,00 € + Versand

Bezug:

NLWKN, Betriebsstelle Hannover -Naturschutzinformation-

Postfach 910713, 30427 Hannover

E-Mail: naturschutzinformation@nlwkn-h.niedersachsen.de

www.nlwkn.niedersachsen.de > Service > Veröffentlichungen/Webshop

Das Projekt wurde gefördert aus Mitteln der Europäischen Union.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

1	Einleitung und Zielsetzung	2
2	Die N ₂ /Ar-Methode	3
2.1	Beschreibung der Methode	3
2.2	Probenahme	6
2.3	Messverfahren	7
2.4	Messwertvergleich GC- und MIMS-Methode, Lagerungseffekte	8
2.5	Fazit und mögliche Probleme	9
3	Beschreibung der Projektgebiete	10
4	Durchgeführte Untersuchungen, verwendete Unterlagen	12
5	Methodenprüfung	13
5.1	Wiederholbarkeit	13
5.2	Validierung von Exzess-N ₂	14
5.3	Einfluss von in situ Entgasung auf Exzess-N ₂	17
5.4	Fazit	18
6	Anwendung, Erfolgskontrolle und Prioritätensetzung im Grundwasserschutz	18
6.1	Bewertung der tatsächlichen Nitratimmissionen unter Berücksichtigung der Denitrifikation im Rahmen der Erfolgskontrolle	18
6.2	Möglichkeiten zur innergebietlichen Prioritätensetzung anhand von Exzess-N ₂	19
6.3	Möglichkeiten zur landesweiten Prioritätensetzung anhand von Exzess-N ₂	21
6.4	Fazit	21
7	Landesweite Auswertung vorliegender Messdaten zum Exzess-N ₂	22
7.1	Datengrundlage und Charakteristik des Datensatzes	22
7.2	Substratspezifische Bewertung des Nitratabbaus in unterschiedlichen Grundwasserleitertypen	24
7.3	Ermittlung von Nitratabbauraten	26
7.4	Landesweiter Vergleich der berechneten Nitrateintragskonzentrationen mit prognostizierten Nitratkonzentrationen im Sickerwasser	27
7.5	Exemplarische Abschätzung des Beitrags der Denitrifikation am guten chemischen Zustand von Grundwässern in Niedersachen	28
8	Fazit und Ausblick	29
a	Literaturyerzeichnis	30

Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1:	Die N ₂ /Ar-Methode: Theorie und Messung der Denitrifikation an einer Multilevelmessstelle (ESCHENBACH, 2012)	4
Abb. 2:	Headspacegenerierung (a) und automatisierte Headspacebeprobung mit Autosampler und N_2/Ar -Messung am Gaschromatographen (b) (Foto: Weymann)	7
Abb. 3:	MIMS-Messsystem nach Kana et al. (1994)	8
Abb. 4:	Ergebnisvarianz an 5 Messterminen	8
Abb. 5:	Messwertvergleich GC- und MIMS-Methode	9
Abb. 6:	Lage der Projektgebiete TGG Forst Esloh und Rühen	10
Abb. 7:	Brunnenfassung im TGG Forst Esloh (links) sowie das Wasserwerk Rühen (rechts)	11
Abb. 8:	Ganglinie der Nitrat- und Exzess-N ₂ -Konzentrationen im Grundwasser der Messstelle RA 40 14	13
Abb. 9:	Ganglinie der Nitrat- und Exzess-N ₂ -Konzentrationen im Grundwasser der Messstelle RA 40 36	13
Abb. 10:	Tiefenverlauf von Exzess-N ₂ -Konzentrationen an einer Multilevelmessstelle in 3 aufeinander folgenden Jahren (Eschenbach, 2012)	14
Abb. 11:	Variabilität von Exzess-N ₂ und NO ₃ t0 an 2 Monitoringterminen im TGG Forst Esloh	14
Abb. 12:	Lage der Messstellen zur Methodenprüfung im Projektgebiet Forst Esloh	16
Abb. 13:	Exzess-N ₂ und Argon-Tiefenprofil an einer Multilevel-Messstelle (ESCHENBACH, 2012)	17
Abb. 14:	Nitratkonzentration untersuchter Messstellen im Projektgebiet Forst Esloh	18
Abb. 15:	Nitrat- und Exzess-N ₂ -Konzentration untersuchter Messstellen im Projektgebiet Forst Esloh	18
Abb. 16:	Nitrat-, Exzess-N ₂ -, Nitrateintragskonzentration im 1. und 2. GWL des Projektgebietes Rühen	20
Abb. 17:	Vergleich der potenziell aus dem Nitratabbau ableitbaren Sulfatkonzentration im Grundwasser mit den gemessenen Sulfatkonzentrationen im Projektgebiet Forst Esloh	21
Abb. 18:	Lage der untersuchten Messstellen in Niedersachsen	22
Abb. 19:	Verbreitung der ausgewerteten hydrogeologischen Einheiten	24
Abb. 20:	Nitratbelastung im Grundwasser unterschiedlicher hydrogeologischer Einheiten anhand der Nitratkonzentration	25
Abb. 21:	Potenzielle Nitratbelastung im Grundwasser unterschiedlicher hydrogeologischer Einheiten anhand der Nitrateintragskonzentration	25
Abb. 22:	Vergleich der potenziellen Nitratkonzentrationen im Sickerwasser (P NO ₃ -SW) mit der berechneten Nitrateintragskonzentrationen ins Grundwasser (NO ₃ t0)	27

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1:	Gleichgewichtskonzentrationen von N_2 und Ar für Süßwasser in Abhängigkeit von der Temperatur, Konrad (2007)	3
Tab. 2:	Eingangsdaten zur Berechnung von Exzess-N ₂ , mögliche Fehlerquellen	5
Tab. 3:	Abkürzungsverzeichnis	5
Tab. 4:	Vergleich der Messtechniken (GC-, MIMS-Methode)	9
Tab. 5:	Steckbrief der Projektgebiete Forst Esloh und Rühen	11
Tab. 6:	Durchgeführte Untersuchungen	12
Tab. 7:	Verwendete Datengrundlagen	12
Tab. 8:	Vergleich der Nitratkonzentration im Sickerwasser mit der ermittelten Nitrateintragskonzentration, Spannweiten der Konzentration in Klammen	15
Tab. 9:	Methodenprüfung anhand von hydrogeologischen und bewirtschaftungsabhängigen Kenndaten	15
Tab. 10:	Kenndaten des Gesamtdatensatzes bezogen auf die untersuchten N-Parameter Nitrat, Exzess- N_2 , NO_3 t0	23
Tab. 11:	Klassifikation der beprobten Grundwässer nach Nitrat- und Nitrateintragskonzentration (NO ₃ t0)	23
Tab. 12:	Mittelwerte der Exzess-N ₂ - und der Nitrateintragskonzentrationen in Abhängigkeit der Güteklasse	23
Tab. 13:	Kenndaten zu den hydrogeologischen Einheiten, Mittelwerte	24
Tab. 14:	Denitrifikationsraten in Abhängigkeit vom Grundwasseralter	26
Tab. 15:	Denitrifikationsraten in Abhängigkeit von der mittleren Filtertiefe	26

Zusammenfassung

Die Denitrifikation im Grundwasserleiter ist in einer Vielzahl der niedersächsischen Grundwasserkörper ein bedeutender Prozess. Aufgrund des möglichen Nitratabbaus durch Denitrifikation ist die Quantifizierung der Nitrateinträge ins Grundwasser, beispielsweise durch diffuse landwirtschaftliche Emissionen, anhand des Parameters Nitrat nur eingeschränkt möglich. In der Vergangenheit gab es keine in der Praxis einfach umsetzbare Methode zur Messung der Denitrifikation im Grundwasserleiter.

Die N₂/Ar-Methode bietet über die Messung der Stickstoff- und Argon-Konzentration im Grundwasser die Möglichkeit, den denitrifikativen Nitratabbau direkt zu bestimmen. Da die Methode bislang nur im wissenschaftlichen Bereich Verwendung fand, wurde zur Einführung in die wasserwirtschaftliche Praxis das Modell- und Pilotvorhaben "Messung des Exzess-N2 im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz" initiiert. Die Umsetzung erfolgte von Oktober 2009 bis Juni 2012 mit Unterstützung der Projektbeteiligten. Zu nennen sind der WV Garbsen-Neustadt am Rübenberge als Projektträger, die LSW LandE-Stadtwerke Wolfsburg GmbH & Co. KG, das LBEG, das vTI Braunschweig und die Georg-August-Universität Göttingen als Kooperationspartner sowie der NLWKN, Betriebsstelle Süd als Projektbetreuer.

Im Vordergrund standen folgende Projektziele:

- Validierung der Methode zur Messung des Exzess-N₂ mit dem Ziel der Etablierung einer praxistauglichen Methode zur Bewertung tatsächlicher Nitratimmissionen
- Erweiterung des Instrumentariums zur Erfolgskontrolle sowie zur innergebietlichen und landesweiten Prioritätensetzung
- Substratspezifische Bewertung des Nitratabbaus in unterschiedlichen Grundwasserleitern

Methodenvalidierung:

Im Rahmen der Methodenvalidierung wurde in den Projektgebieten, den Trinkwassergewinnungsgebieten Forst Esloh und Rühen, ein zeitlich wiederholtes Grundwassermonitoring vorgenommen. Zusätzlich wurden an 3 Grundwassermessstellen im Projektgebiet Rühen über einen längeren Zeitraum wöchentlich Beprobungen durchgeführt, um die Wiederholbarkeit von Exzess-N2 zu

prüfen. Anschließend erfolgte unter Berücksichtigung ermittelter N-Emissionen eine Plausibilitätsprüfung. Die Ergebnisse zeigen, dass die Exzess-N2-Messungen in den Grenzen der natürlichen Variabilität von Grundwasserparametern reproduzierbar messbar sind und dass diese Methode plausible Ergebnisse erzielt, die mit den ermittelten N-Emissionen vergleichbar sind. Die Anwendung der Methode in Laboren ist grundsätzlich möglich, da die benötigte Grundausstattung (Gaschromatograph, ggf. Massenspektrometer) in der Regel vorhanden ist. Die Beteiligung von Laboren im Projekt zeigte, dass lediglich eine Umrüstung der Geräte erforderlich ist. Die Einführung der Messmethode in die Laborpraxis ist nach Aussage der Labore abhängig von der Nachfrage.

Erfolgskontrolle:

Nach den durchgeführten Untersuchungen in den Projektgebieten wird deutlich, dass in Trinkwassergewinnungsgebieten, die durch Denitrifikation beeinflusst sind, eine Erfolgskontrolle über den Parameter Nitrat nur bedingt möglich ist. Um die tatsächlichen Nitratimmissionen zu erfassen und um Messstellen aus oxidierten und reduzierten Bereichen gemeinsam betrachten zu können, ist eine Erweiterung des Untersuchungsumfangs um den Parameter Exzess- N_2 sinnvoll. Dies ist letztendlich auch die Voraussetzung, dass Grundwassergüteuntersuchungen als Indikator im Zonenmodell verwendet werden können.

Prioritätensetzung:

Für die Prioritätensetzung kann die N_2 /Ar-Methode im Wesentlichen aus 3 Gesichtspunkten von Bedeutung sein. Zum Einen können erstmals im Rahmen eines Grundwassermonitorings in reduzierten Grundwasserleitern Areale mit hohen Nitratimmissionen ausgewiesen werden. Zum Zweiten können in Trinkwassergewinnungsgebieten mit Grundwasserleitertrennung u. U. vorhandene hydraulische Fenster identifiziert werden. Und zum Dritten besteht über die quantitative Ermittlung der Denitrifikation die Möglichkeit, den Anteil des aus dem Nitratabbau stammenden Sulfates abzuleiten. Die genannten Anwendungsbereiche sind für eine weitere Differenzierung im Zuge der innergebietlichen und landesweiten Prioritätensetzung einsetzbar.

Substratspezifische Bewertung:

Eine substratspezifische Bewertung wurde auf Grundlage der hydrogeologischen Räume und Teilräume (LBEG)

vorgenommen. Zwischen den hydrogeologischen Einheiten sind nur geringe Unterschiede feststellbar, wobei die hydrogeologischen Einheiten der Küstensedimente und Moore insgesamt geringere Nitrat-, Exzess-N₂- und Nitrateintragskonzentrationen im Grundwasser aufweisen.

In allen hydrogeologischen Einheiten treten Messstellen mit sehr geringem und sehr hohem denitrifikativen Nitrat-

abbau auf. Daran zeigt sich, dass bei Vorkommen von reaktivem Material (C_{org}, Sulfid-S) im Einzugsgebiet der Messstelle und entsprechend hohen N-Emissionen unabhängig von der hydrogeologischen Einheit mit einem hohen denitrifikativen Nitratabbau zu rechnen ist.

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Nitratbelastung des Grundwassers ist ein dauerhaftes Problem in Niedersachsen. Die Bewertung der Grundwasserkörper (GWK) in Niedersachsen gemäß EG-WRRL hat ergeben, dass 50 von 120 GWK den guten Zustand hinsichtlich des Parameters Nitrat nicht erreichen. Maßgeblich hierfür ist in erster Linie der diffuse Nitrateintrag in das Grundwasser (MU, 2011).

Der Stickstoffüberschuss im Boden liegt nach einer Abschätzung von HÖPER et al. (2012) bezogen auf das Land bei etwa 323.000 t (Jahr 2007). Hiervon werden etwa 110.000 t durch Denitrifikation im Boden abgebaut, so dass der N-Austrag mit dem Gesamtabfluss mit etwa 213.000 t beziffert werden kann.

Die Denitrifikation ist somit bereits in der Bodenzone ein wesentliches Regulativ im Stickstoffhaushalt. Während der Nitratabbau im Boden mit bestehenden Bewertungsansätzen (GÄTH et al., 1997) hinreichend genau abgeschätzt werden kann, ist dies für das Grundwasser bislang nicht möglich. Die Bewertung des denitrifikativen Nitratabbaus im Grundwasser anhand von Indikatorparametern wie Sauerstoff, Sulfat, Eisen oder Mangan ist unsicher und lässt keine Quantifizierung zu. In vielen Trinkwassergewinnungsgebieten ist daher aufgrund eines denitrifikativen Nitratabbaus im Grundwasserleiter eine Bewertung der tatsächlichen Nitratimmissionen anhand der üblichen hydrochemischen Untersuchungsparameter nur eingeschränkt möglich.

Es fehlte bislang eine praxistaugliche Methode zur Erfassung der aktuellen Denitrifikation im Grundwasser. Die Messung der Stickstoff- und Argon-Konzentration im Grundwasser und die Ermittlung des N_2 -Überschusses (Exzess- N_2) im Wasser ist ein methodischer Ansatz zur Lösung. Der Nachweis von Nitratabbau über Denitrifikation im Grundwasser anhand von Exzess- N_2 wird schon seit längerem praktiziert (VOGEL et al., 1981, BOEHLKE & DENVER, 1995, GREEN et al., 2008).

Allerdings wurde Exzess-N₂ bisher nur für wissenschaftliche Fragestellungen verwendet und nicht in der wasserwirtschaftlichen Praxis eingesetzt.

Die Methode wird durch das Büro Geries Ingenieure GmbH in Zusammenarbeit mit der Universität Göttingen, die für die Laboruntersuchungen und die Berechnung des Exzess-N2-Werte zuständig ist, seit dem Jahr 2004 pilothaft in Trinkwassergewinnungsgebieten (TGG) Niedersachsens und Schleswig-Holsteins eingesetzt. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse und Möglichkeiten waren ausschlaggebend für die Umsetzung des Modell- und Pilotvorhabens "Messung des Exzess-N2 im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz". Die Umsetzung erfolgte von Oktober 2009 bis Juni 2012 mit Unterstützung der Projektbeteiligten. Zu nennen sind der WV Garbsen-Neustadt am Rübenberge als Projektträger, die LSW, das LBEG, das vTI Braunschweig und die Georg-August-Universität Göttingen als Kooperationspartner sowie der NLWKN, Betriebsstelle Süd als Projektbetreuer.

Im Vordergrund standen folgende Projektziele:

- Validierung der Methode zur Messung des Exzess-N₂ mit dem Ziel der Etablierung einer praxistauglichen Methode zur Bewertung tatsächlicher Nitratimmissionen
- Erweiterung des Instrumentariums zur Erfolgskontrolle sowie zur innergebietlichen und landesweiten Prioritätensetzung
- Substratspezifische Bewertung des Nitratabbaus in unterschiedlichen Grundwasserleitern

Im vorliegenden Bericht werden die wichtigsten Ergebnisse des Pilotprojektes vor dem Hintergrund des praktischen Einsatzes im Grundwassermonitoring dargestellt.

2 Die N₂/Ar-Methode

2.1 Beschreibung der Methode

Allaemeines:

Die Denitrifikation wird generell als der wichtigste Prozess bei der Entfernung von Nitrat aus dem Grundwasserraum betrachtet (RIVETT et al., 2008). Denitrifikation ist die Reduktion von Nitrat (NO $_3$) über die Zwischenstufen Nitrit (NO $_2$), Stickstoffmonoxid (NO) und Lachgas (N $_2$ O) zu molekularem Stickstoff (N $_2$) unter anaeroben Bedingungen. Das produzierte N $_2$ als Endprodukt der Denitrifikation reichert sich dabei im Grundwasser an und wird als gelöstes Gas mit dem Grundwasserstrom im Aquifer transportiert. Mit der N $_2$ /Ar-Methode kann der aus der Denitrifikation stammende und im Grundwasser gelöste molekulare Stickstoff (Exzess-N $_2$) gemessen werden.

Aufgrund des möglichen Nitratabbaus durch Denitrifikation ist die Quantifizierung der Nitrateinträge ins Grundwasser, beispielsweise durch diffuse landwirtschaftliche Emissionen, anhand von Nitratkonzentrationen nur eingeschränkt möglich. Ebenso lassen niedrige Nitratkonzentrationen im Grundwasser keinen direkten Rückschluss auf denitrifikativen Abbau von Nitrat im Grundwasserraum zu. Mit der N₂/Ar-Methode hingegen kann die Nitrateintragskonzentration (NO₃t0: Summe aus NO₃ und berechneten Exzess-N₂) bestimmt werden. Damit ist es auch möglich, Grundwassermessstellen, die sauerstofffreies und nitratfreies bzw. armes Grundwasser fördern, für die Bewertung von Nitrateinträgen nutzbar zu machen. Bei Grundwässern mit Sauerstoffkonzentrationen < 2,0 mg O₂/l kann ansonsten ein Nitratabbau durch Denitrifikation auf der Fließstrecke zur Grundwassermessstelle nicht sicher ausgeschlossen werden (RIVETT et al., 2008), so dass die tatsächlichen Nitratimmissionen in solchen Grundwässern unterschätzt werden können.

Prinzip der Methode:

Neben N_2 sind auch andere Gase wie Argon (Ar), Sauerstoff (O_2) und Kohlendioxid (CO_2) im Grundwasser gelöst, wobei sich die Konzentrationen von O_2 , CO_2 und N_2 im Gegensatz zum Edelgas Ar durch biochemische Reaktionen wie die Denitrifikation auf dem Fließweg des Grundwassers ändern können. Wird im Zuge der Denitrifikation im Grundwasser gelöstes Nitrat zu N_2 reduziert, vergrößert sich das N_2 /Ar-Verhältnis im Grundwasser. Mit Hilfe des konservativen Tracers kann der Anteil des im Grundwasser gelösten N_2 bestimmt werden, der sich aus der Reduktion von NO_3 zu N_2 herleitet.

Bei der Grundwasserneubildung stellen sich Gleichgewichtskonzentrationen zwischen dem im Sickerwasser gelösten N2 und Ar und deren Konzentrationen in der Bodenluft in Abhängigkeit vom Luftdruck ein. Die sich einstellenden Gelöstgaskonzentrationen im Sicker- und Grundwasser hängen von der Temperatur und dem Salzgehalt des Sickerwassers sowie der Zusammensetzung der Bodenluft ab. In erster Näherung kann für gut durchlüftete Böden angenommen werden, dass die Zusammensetzung der Bodenluft etwa der der Atmosphäre entspricht. In Tabelle 1 sind die Gleichgewichtskonzentrationen von N2 und Ar in Abhängigkeit von der Temperatur und dem mittleren Luftdruck auf Meeresspiegelhöhe aufgelistet. Für Grundwassertemperaturen von etwa 10°C, wie sie in weiten Teilen von Niedersachsen angetroffen werden, ergeben sich damit Gleichgewichtskonzentrationen von etwa 17,7 und 0,67 mg/l N2 bzw. Ar und ein Gleichgewichts-N₂/Ar-Verhältnis, berechnet aus den molaren Konzentrationen von 37,6 im neugebildeten Grundwasser.

Tab. 1: Gleichgewichtskonzentrationen von N₂ und Ar für Süßwasser in Abhängigkeit von der Temperatur, Konrad (2007)

Gas \ Temperatur	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
αN ₂ (T, S')	0,02374	0,02100	0,01881	0,01704	0,01559	0,01442
N ₂ [mg/l]	23,2	20,1	17,7	15,8	14,2	12,9
N ₂ [µmol/l]	827,0	718,6	632,1	562,6	506,2	460,2
αAr (T, S')	0,05363	0,04710	0,04184	0,03759	0,03412	0,03127
Ar [mg/l]	0,89	0,77	0,67	0,59	0,53	0,48
Ar [µmol/l]	22,3	19,2	16,8	14,8	13,2	11,9
N ₂ /Ar	37,1	37,3	37,6	37,9	38,3	38,6

Bunsensche Löslichkeitskoeffizienten αN₂ (T, S') und αAr (T, S') für N₂ und Ar berechnet nach WEISS (1970)

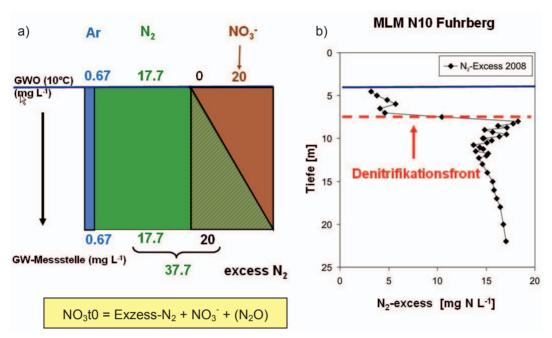


Abb. 1: Die N₂/Ar-Methode: Theorie und Messung der Denitrifikation an einer Multilevelmessstelle (Eschenbach, 2012)

Das Prinzip der N₂/Ar-Methode beruht auf der Messung des Verhältnisses der im Grundwasser gelösten Gase N2 und Ar zueinander. Das Beispiel in Abbildung 1 beschreibt zunächst die N2- und Ar-Konzentrationen (17,7 mg N₂/I; 0,67 mg Ar/I), die sich aus der Gleichgewichtseinstellung mit der Bodenluft im Grundwasser einstellt. Die angesetzte Nitratkonzentration beträgt 20 mg/l. Wird das gelöste Nitrat vollständig zu N2 reduziert, sind nach der Denitrifikation 37,7 mg N₂/I und weiterhin 0,67 mg Ar/l gelöst. Durch die Denitrifikation hat sich das molekulare N₂/Ar-Verhältnis von 37,6 nach 80,1 verschoben (Abb. 1a). Beim Abbau von Nitrat kann Lachgas (N2O) als Zwischenprodukt entstehen, welches in vielen Grundwässern jedoch vernachlässigbar ist. Die rekonstruierte Nitrateintragskonzentration zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (NO₃t0) ergibt sich aus den ermittelten Exzess-N₂-Konzentrationen und den gemessenen Nitratkonzentrationen im Grundwasser. Abbildung 1b zeigt den Verlauf der Exzess-N₂-Konzentrationen mit zunehmender Tiefe an einer Multilevelmessstelle. Durch die Reduktion von Nitrat steigt die Exzess-N₂-Konzentration an der Denitrifikationsfront sprunghaft an.

Im Nachfolgenden wird die Berechnung der Exzess-N₂und Nitrateintragskonzentrationen in Grundwasserproben aus den gemessenen Gelöstgaskonzentrationen an N₂ und Ar in Anlehnung an Weymann et al. (2008) kurz beschrieben, eine ausführliche Darstellung der Berechnungen findet sich in der genannten Publikation.

Die Grundlage für die Berechnung von Exzess-N2 und Nitrateintragskonzentration (NO₃t0) mittels der N₂/Ar-Methode bildet die Messung der Konzentrationen an N2 und Ar im Grundwasser mit den in Kapitel 2.3 beschriebenen Messmethoden. Aus den Messdaten und den in Tabelle 2 beschriebenen Eingangsdaten wird die Konzentration an Exzess-N2 und Exzess-Air im Grundwasser berechnet. Aufgrund von Schwankungen der Grundwasserneubildungstemperatur oder dem Lösen von eingeschlossenen Luftblasen im Porenraum unterhalb der Grundwasseroberfläche (Exzess-Air) kann die Hintergrundkonzentration an gelöstem N2 und Ar im Grundwasser variieren. Um den Einfluss von Exzess-Air auf die Konzentration von gelöstem N2 und somit auf die Bestimmung von Exzess-N2 abzuschätzen, dient das Edelgas Ar, das im Gegensatz zum N2 nicht durch Umsetzungsprozesse im Grundwasserraum in seiner Konzentration verändert wird, als konservativer Tracer (siehe Gleichung 2-4).

Die Gesamtkonzentration des im Grundwasser gelösten N_2 (N_{2T}) setzt sich aus drei Komponenten zusammen: der Konzentration an gelöstem N_2 im neugebildeten Grundwasser im Gleichgewicht zur Bodenluft (N_{2EQ}); dem gelösten N_2 , das sich von Exzess-Air herleitet (N_{2EA}) und dem Anteil an gelöstem N_2 , das aus der Denitrifikation stammt ($N_{2exzess}$). Exzess-Air entsteht durch das komplette oder partielle Lösen von eingeschlossenen Luftblasen im oberflächennahen Grundwasser. Die für die Berechnungen relevanten Abkürzungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tab. 2: Eingangsdaten zur Berechnung von Exzess-N2, mögliche Fehlerquellen

Eingangsdaten	Berechnete Größen	Mögliche Unsicherheiten/Maßnahmen
(1) Temperatur des neugebildeten Grundwassers (Jahresmittel)	(5) theoretische Gleichgewichtskonzentration an N ₂ und Ar im neugebildeten Grundwasser (berechnet aus 1 bis 3, s. Tab. 1)	Abschätzung der exakten Zusammensetzung der Bodenluft
(2) mittlerer Luftdruck (abhängig von der Höhe über NN)	(6) Exzess-Air-Konzentration (berechnet aus 4 und 5)	Exzess-Air-Konzentration
(3) Zusammensetzung der Bodenluft (1. Näherung = Atmosphäre)	(7) Exzess-N ₂ -Konzentration (berechnet aus 4 bis 6)	In situ Entgasung durch Denitrifikation (s. Kap. 5.3)
(4) gemessene N ₂ - und Ar- Konzentration im Grundwasser		Messung eines weiteren Edelgases zur Verringerung möglicher Fehlerquellen

Tab. 3: Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Bedeutung				
X	bezeichnet Stoffmengenkonzentration, Dimension [mol/l]				
С	bezeichnet Massenkonzentration, Dimension [g/l]				
XN _{2exzess}	Konzentration Exzess-N ₂				
XN _{2T}	Gesamtkonzentration N ₂				
XN _{2EA}	Konzentration an N_2 , die sich vom Exzess-Air herleitet				
XN _{2EQ}	theoretische Gleichgewichtskonzentration N ₂				
XAr _T	Gesamtkonzentration Argon				
cNO₃t0	berechnete Nitrateintragskonzentration				
cN ₂ O	Lachgaskonzentration				
Rf	Reaktionsfortschritt der Denitrifikation				

Exzess-N₂ berechnet sich wie folgt:

(1)
$$XN_{2exzess} = XN_{2T} - XN_{2EA} - XN_{2EO}$$

X bezeichnet die molaren Konzentrationen im Grundwasser. Zur Berechnung der Konzentration des im Grundwasser gelösten Exzess- N_2 wird von der Gesamtkonzentration an gelöstem N_2 die Gleichgewichtskonzentration an N_2 (N_{2EQ}) und der Exzess-Air-Anteil (N_{2EA}) abgezogen. N_{2EQ} hängt von der Temperatur bei der Grundwasserneubildung und dem Partialdruck von N_2 in der Bodenluft ab (Partialdruck = Anteil Gas X * Druck). N_{2EA} kann aus der Konzentration an Edelgasen abgeleitet werden.

Lösen sich beim Grundwasseranstieg eingeschlossene Luftblasen im Grundwasser vollständig auf, lässt sich N_{2EA} mittels Gleichung (2) berechnen. Beim vollständigen Auflösen der eingeschlossenen Luftbläschen lösen sich Ar und N_2 aus den Luftblasen im gleichen Verhältnis, wie sie in der Bodenluft vorlagen, zusätzlich im Grundwasser. Das Verhältnis XN_{2atm}/XAr_{atm} entspricht hierbei dem Volumen- bzw. Stoffmengenverhältnis beider Gase in der Bodenluft.

(2)
$$XN_{2EA} = (XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \frac{XN_{2atm}}{XAr_{atm}}$$

Lösen sich die eingeschlossenen Luftblasen nur unvollständig, so liegt das Verhältnis von N2 zu Ar im Exzess-Air Anteil der gelösten Gase niedriger als beim vollständigen Auflösen der Luftblasen, da Ar wegen seiner höheren Löslichkeit (s. Tab. 1: Bunsenkoeffizienten) bevorzugt im Grundwasser gelöst wird und sich N2 dadurch im Verhältnis zum Ar relativ in den verbleibenden Luftblasen anreichert. Das niedrigste mögliche Verhältnis entspricht hierbei dem Verhältnis bei Gleichgewichtsbedingungen, d.h. nur ein vernachlässigbar kleiner Volumenanteil der Luftblasen löst sich, während die Gaszusammensetzung in den Luftblasen nahezu unverändert bleibt und weiter der der Bodenluft entspricht. In diesem Fall kann N_{2EA} mit Gleichung (3) abgeschätzt werden. Das Verhältnis XN_{2EQ}/XAr_{EQ} entspricht hierbei dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen XN_{2EQ} und XAr_{EQ} beider Gase im Grundwasser.

(3)
$$XN_{2EA} = (XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \frac{XN_{2EQ}}{XAr_{EQ}}$$

Da bei der N_2/Ar -Messung Ar als einziges Edelgas gemessen wird, enthält die Berechnung von Exzess- N_2 einen Fehler aus dem nicht genau bekannten N_2 - zu Ar-

Verhältnis der Exzess-Air Komponente im Grundwasser. Die mögliche Unsicherheit (*UN*_{2EA}) der Exzess-Air Komponente im gesamten gelösten N₂ kann mit Gleichung (4) berechnet werden.

(4)
$$UN_{2EA} = (XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \left(\frac{XN_{2atm}}{XAr_{atm}} - \frac{XN_{2EQ}}{XAr_{EO}}\right)$$

Aus Gleichung (4) ergibt sich, dass die Unsicherheit bei der Berechnung der Excess-Air Komponente direkt von der Differenz zwischen der in der Grundwasserprobe gemessenen und der theoretischen Gleichgewichtskonzentration des Ar abhängt. WEYMANN et al. (2008) verwenden die Gleichungen (1) bis (3) für eine obere und untere Abschätzung von Exzess-Air und Exzess-N₂. Abschließend wird aus den 2 berechneten Exzess-N₂-Werten der Mittelwert gebildet.

Die Nitrateintragskonzentration bei der Grundwasserneubildung (NO_3t0) lässt sich mittels der N_2/Ar -Methode aus den berechneten Konzentrationen an Exzess- N_2 , der Nitratkonzentration und der Konzentration an Lachgas rekonstruieren (Gleichung 5), wobei c NO_3 -N und c N_2O -N die gemessenen Konzentrationen an Nitrat und Lachgas im Grundwasser repräsentieren.

(5)
$$cNO_3^- - Nt0 = N_{express} + cNO_3^- - N + cN_2O - N$$

Der Reaktionsfortschritt (Rf) der Denitrifikation als Verhältnis zwischen den Reaktionsprodukten der Denitrifikation und der Eintragskonzentration an Nitrat kann mit Gleichung (6) berechnet werden. Multipliziert mit 100 erhält der Reaktionsfortschritt die Maßeinheit Prozent [%].

(6)
$$Rf = \frac{cN_{2exzess} + cN_{2}O - N}{cNO_{3}^{-}t0 - N}$$

Der Konzentrationsanteil des lachgasbürtigen Stickstoffs (cN_2O-N) am gesamten in Grundwasser gelösten Stickstoffs (vornehmlich Nitrat (cNO_3-N) und molekularer Stickstoff (N_2-N)) kann oft vernachlässigt werden. Dies ist insbesondere bei reduzierten Grundwässern (sauerstoff-und nitratfrei) der Fall, da in diesen Wässern die Denitrifikation vollständig abgeschlossen ist und somit etwaiges Lachgas als Zwischenprodukt der Denitrifikation im Allgemeinen bereits zum N_2 weiterreduziert wurde. Im untersuchten Datensatz betrugen die Lachgaskonzentrationen im Mittel weniger als 2 % der Exzess- N_2 -Konzentrationen.

2.2 Probenahme

Die Probenahme von Grundwasserproben zur N_2/Ar -Analyse an Grundwassermessstellen erfolgt in Anlehnung an die DVGW-Regel W 112 (DVGW, 2011) mit einer Tauchpumpe (Grundfoss MP1). Die Parameter Temperatur, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit und Sauerstoffgehalt (Mindestparameterumfang) werden vor Ort in einer Durchflussmesszelle bestimmt. Das Grundwasser wird bis zur Konstanz der vor Ort Parameter gefördert, mindestens erfolgt ein fünffacher Austausch des Messstellenvolumens. Danach erfolgt die Beprobung des Grundwassers. Für die Probenahme wird mittels eines Bypasses eine Teilmenge aus dem Förderstrom entnommen. Der Schlauch wird am Boden von Septumflaschen (115 ml) platziert.

Anschließend werden die Septumflaschen bis zum Überlauf und bis zum 2- bis 3-fachen Volumenaustausch kontinuierlich mit Grundwasser befüllt, um Veränderungen der Gelöstgaskonzentrationen in der Probe durch den Kontakt Grundwasser-Atmosphäre zu minimieren. Die Septumflaschen werden sofort blasenfrei und luftdicht mit Butylgummikappen verschlossen und mit Aluminium-Bördelkappen zugekrimpt. Bis zur Analyse werden die Proben bei 4°C gelagert. Die Analyse auf Exzess-N2 erfolgt in der Abteilung Agrarpedologie und Bodenhydrologie, Department für Nutzpflanzenwissenschaften der Georg-August-Universität Göttingen.

2.3 Messverfahren

Die Gelöstgaskonzentrationen von N_2 und Ar in Grundwasserproben können mittels Gaschromatographie (GC-Methode) und Membran-Einlass-Massenspektrometrie (MIMS-Methode) bestimmt werden. Aus den Gelöstgaskonzentrationen an N_2 und Ar wird die Konzentration an Exzess- N_2 in analysierten Grundwasserproben berechnet (Kap. 2.1). Im Folgenden werden die beiden Methoden kurz erläutert. Des Weiteren wird auf die grundlegenden Unterschiede zwischen beiden Messmethoden eingegangen. Die Beschreibung der GC-Methode orientiert sich an der Vorgehensweise, die in der Abteilung Agrarpedologie und Bodenhydrologie, Departement für Nutzpflanzenwissenschaften der Georg-August-Universität Göttingen etabliert wurde.

GC-Methode

Die abgefüllten Grundwasserproben werden in einem Temperaturkonstantraum auf 25°C erwärmt. Danach wird durch Injektion von 8 ml Helium bei gleichzeitiger Verdrängung des entsprechenden Volumens an Probenflüssigkeit ein Headspace in der Semptumflasche generiert (Abb. 2). Die Gaskonzentrationen im Headspace und in der Probenflüssigkeit werden ins Gleichgewicht gebracht, indem die Septumflaschen kopfüber für 3 Stunden bei 25°C auf einem Schüttler geschüttelt werden.

Nach der Gleichgewichtseinstellung wird der Druck im Headspace mit einem Einstichtensiometer gemessen und anschließend mittels einer gasdichten Spritze 1 ml aus dem Headspace in den Gaschromatographen injiziert. Der Druck im Headspace wird zur späteren Berechnung der Gaskonzentration im Headspace und der sich daraus ergebenden Gleichgewichtskonzentration in der Probenflüssigkeit benötigt. Falls O₂ und Ar die gleiche Retentionszeit in der Trennsäule des Gaschromatographen haben, muss O₂ zusätzlich in einem Kupferreduktionsofen entfernt werden. Der Kupferreduktionsofen wird vor der Kalibrierung und Probenanalyse auf eine Temperatur von 600°C gebracht und ist der Trennsäule des Gaschromatographen vorgeschaltet.





Abb. 2: Headspacegenerierung (a) und automatisierte Headspacebeprobung mit Autosampler und N₂/Ar-Messung am Gaschromatographen (b) (Foto: Weymann)

MIMS-Methode

Das Membran-Inlet Massenspektrometer (MIMS) besteht aus einer Pumpe, dem Membraneinlass, einem temperierten Wasserbad, einer Kühlfalle und einem Quadrupol-Massenspektrometer (Abb. 3). Der detaillierte Aufbau dieses Messsystems ist in Kana et al. (1994) beschrieben. Als Standard zur Kalibration des MIMS wurde destilliertes Wasser verwendet, das in einem Glasgefäß unter leichtem Rühren bei einer definierten Wassertemperatur mit der Laborluft äquilibriert wurde. Anhand der Wassertemperatur und der Partialdrücke von Ar und N2 in der Luft (= Konzentrationen an Ar und N₂ * dem Luftdruck) werden dann die theoretischen Konzentrationen an Ar und N2 im Standardwasser mit Hilfe des Henry-Gesetzes berechnet (KANA et al. 1994). Bei der Herstellung des Wasserstandards muss der aktuelle Luftdruck, als auch die Wassertemperatur protokolliert werden.

Im Gegensatz zur GC-Methode bedarf die MIMS-Methode keiner Probenvorbereitung. Die Proben werden direkt vor der Messung geöffnet und danach wird sofort eine Stahlkapillare am Boden der Septumflasche platziert, um mögliche Kontaminationen der gemessenen Grundwasserprobe mit atmosphärischen Gasen zu vermeiden. Mittels einer Schlauchpumpe wird die Probe vom Grund der Septumflasche zum Membran-Inlet gefördert. An der semipermeablen Membran des Inlets treten die in der Probe gelösten Gase in den Hochvakuumbereich des Quadrupol-Massenspektrometers ein und werden als Ionenströme im Massenspektrometer gemessen. In einer Kühlfalle können wenn nötig, noch Wasserdampf und CO₂ vor dem Eintritt in das Massenspektrometer ausgefroren werden.

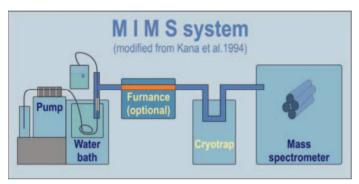


Abb. 3: MIMS-Messsystem nach KANA et al. (1994)

Um die Lagerungseinflüsse und die Messvariabilität zu prüfen, wurden an einer Messstelle im Projektgebiet Rühen (RA 40 14) einmalig 100 Flaschen am 13.07.2010 abgefüllt. Die Proben wurden anschließend an 5 Terminen auf Exzess-N₂ untersucht. Bei der Abbildung 4 handelt es sich um eine Box & Whisker Grafik. In Blau ist der Median (-) und in Rot das Minimum bzw. Maximum (+) dargestellt. Das 25. bzw. 75. Perzentil wird als gelbe Fläche dargestellt. VK beschreibt den Variationskoeffizienten.

Die Medianwerte der Exzess-N₂-Konzentrationen dieser Teilmessungen schwankten zwischen 7,3 und 13,5 mg NO₃/I. Mit zunehmender Lagerung treten größere Spannen bei der Messung von Exzess-N₂ auf und die mittleren Exzess-N₂-Konzentrationen nehmen tendenziell ab.

Es ist hier darauf hinzuweisen, dass die Exzess-N₂-Konzentrationen an der GWM RA 40 14 nur geringfügig über der Bestimmungsgrenze liegen. Die Variationskoeffizienten an den Messterminen (Standardabweichung in Prozent des Medianwertes) lagen mit 10,9 bis 36,8 % auf einem akzeptablen Niveau für den genannten Messbereich nahe der Bestimmungsgrenze. Im Vergleich zu Nmin-Untersuchungen werden nach KÖHLER & DUYNISVELD (2000) Variationskoeffizienten bei Getreide von 28, 43 und 55 % und bei Mais von 92, 93 und 35 % jeweils in 0-30, 30-60, 60-90 cm Tiefe angegeben.

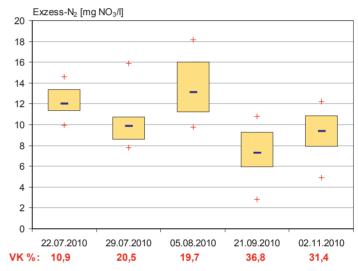


Abb. 4: Ergebnisvarianz an 5 Messterminen

2.4 Messwertvergleich GC- und MIMS-Methode, Lagerungseffekte

An der Messstelle RA 40 14 im Projektgebiet Rühen wurden am 13.07.2010 100 Grundwasserproben zur N_2 /Ar-Analyse, wie unter Kapitel 2.2 beschrieben, entnommen. Innerhalb von dreieinhalb Monaten nach der Probenahme wurden an 5 verschiedenen Terminen jeweils 15 Proben mit der GC-Methode und 5 mit der MIMS-Methode auf Exzess- N_2 analysiert (Abb. 5).

Der Vergleich beider Methoden zeigt, dass bis auf einen Termin beide Messverfahren im Rahmen der Standardabweichung gut übereinstimmen. An einem Messtermin (21.09.2010) lagen die gemessenen Exzess-N₂-Konzentrationen der MIMS-Messung mit 18,5 mg NO₃/I deutlich

über denen der GC-Messung. Die Ursache dafür lag in der zu kurzen Äquilibrierung des Standardwassers nach dem Wiederbefüllen vor der MIMS-Analyse.

Weiterhin zeigen die Analysen, dass während der Beprobung die gemessenen Exzess- N_2 -Konzentrationen zwischen 7,3 und 12,3 mg NO_3/I schwanken. Da beide Messverfahren vergleichbare Werte liefern, liegt der Grund für die Schwankungen an dieser Messstelle vermutlich in der natürlichen Variabilität.

Um Einflüsse der Lagerungsdauer auf die ermittelten Exzess-N₂ Werte zu prüfen, wurden die Mittelwerte der GC-

und der MIMS-Messungen an den verschiedenen Messterminen einem Trendtest nach Neumann unterzogen.

Nach dem Trendtest liegt in den Analysen kein statistisch signifikanter Trend vor, d.h. die Ergebnisse haben innerhalb von 3 Monaten nach Probenahme keinen erkennbaren Trend zu höheren bzw. niedrigeren Exzess-N₂-Konzentrationen gezeigt. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnten keine Lagerungseffekte auf die Exzess-N₂-Werte nachgewiesen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine vierwöchige Lagerung von Proben bis zur Messung möglich ist.

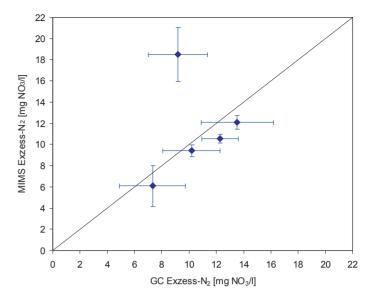


Abb. 5: Messwertvergleich GC- und MIMS-Methode

2.5 Fazit und mögliche Probleme

Beide Methoden liefern vergleichbare Analyseergebnisse. Allerdings ist die MIMS-Methode in der Anwendung deutlich einfacher zu handhaben als die GC-Messung. Um die Qualität der Messergebnisse zu sichern, müssen bei beiden Methoden verschiedene Faktoren beachtet werden (Tab. 4).

Bei der GC-Methode muss darauf hingewiesen werden, dass sich der Kupferreduktionsofen im Laufe der Messungen schleichend erschöpft und dadurch das O₂ nicht mehr vollständig reduziert wird. Die Sauerstoffkonzentration wird dann fälschlicherweise als Ar am GC ge-

messen. Die Erneuerung des Kupfers im Reduktionsofen sollte daher in regelmäßigen Abständen erfolgen.

Bei der MIMS-Methode muss nach dem Wiederbefüllen des Standardgefäßes ausreichend Zeit (mehrere Stunden) zur Gleichgewichtseinstellung der Gaskonzentrationen im Standardwasser verbleiben, bevor N₂/Ar-Proben gemessen werden können. Bei mit gelösten Gasen stark übersättigten Proben ist auf mögliche Entgasungen während der MIMS-Messung zu achten (Blasenentwicklung im Pumpenschlauch). Weiterhin sind die Pumpenschläuche regelmäßig zu wechseln, falls das MIMS-System mit einer Schlauchpumpe arbeitet.

Tab. 4: Vergleich der Messtechniken (GC-, MIMS-Methode)

	MIMS	GC
Probenaufbereitung	keine	definierte Helium-Injektion & Kreierung eines Gasheadspace
Standards	Temperiertes Wasser	Laborluft
Messprinzip	Direkte Analyse über Membraneinlass	Äquilibrieren der Gelöstgase zwischen Gasheadspace und
		Probe; Messung des Headspace
Probleme (Messung)	bei stark übersättigten Proben, Teil-	schleichende Erschöpfung Reduktionsofen
	entgasung in Kapillaren vor Membran-	-> O ₂ -Peak überlagert Ar-Peak
	Inlet möglich	
Analysedauer	ca. 3 min	je nach Verfahren und GC-Aufbau 5-15 min
Bestimmungsgrenze*	2,3 mg N/l	2,6 mg N/I
Aufwand Auswertung	niedrig (direkter Datenoutput)	hoch (komplexe, zeitintensive Auswertung von GC-Rohdaten)
Anwenderfreundlichkeit	Messmethodik schnell erlernbar	komplizierter, vor allem Probenaufbereitung aufwendig

^{*} unter Berücksichtigung von Exzess-Air, vgl. Kapitel 2.1

3 Beschreibung der Projektgebiete

Im Rahmen des Modell- und Pilotvorhabens wurden die Projektgebiete TGG Forst Esloh und TGG Rühen ausgewählt. In Abbildung 6 ist die Lage der Projektgebiete dargestellt.

Das Projektgebiet Forst Esloh liegt 15 km westlich von Hannover und gehört naturräumlich zur Calenberger Börde. Tiefgründige Parabraunerden, Pseudogleye und Gleve mit ihren Übergangsbodentypen bilden die charakteristische Bodengesellschaft. Geologisch gesehen baut sich die Oberfläche aus einer 1 bis 2 m mächtigen weichselzeitlichen Lössdecke auf, unter der sich Sand- und Kiesablagerungen der Leine-Mittelterrasse befinden, die in Teilbereichen von saalezeitlichem Geschiebemergel überdeckt werden. Die Kiese und Sande der Mittelterrasse bilden in einer rinnenartigen Vertiefung einen geringmächtigen Lockergesteinsaguifer, aus dem die Förderbrunnen des Wasserwerkes (WW) Forst Esloh fördern (ROGGE, 2003). Das geförderte Rohwasser ist als Calcium-Hydrogencarbonat-Sulfat-Wasser anzusprechen und weist hohe Sulfat- und niedrige Nitratkonzentrationen auf. Das Projektgebiet Rühen liegt 10 km nördlich von Wolfsburg und befindet sich in den naturräumlichen Regionen

Lüneburger Heide und Weser-Aller-Flachland. Das Projektgebiet ist überwiegend durch glazifluviatile Ablagerungen und Grundmoränen der Elster- und Saale-Eiszeit geprägt. Die Bodengesellschaft ist durch basenarme Podsole und Braunerden gekennzeichnet, die in Niederungsbereichen in Gleye und Niedermoore übergehen. Der Grundwasserleiter setzt sich aus elster- und saalezeitlichen glazifluvitilen Sanden zusammen, die weiträumig durch saalezeitlichen Geschiebemergel in 2 Grundwasserleiter getrennt sind (HEIDT & PETERS, 2006). In Teilbereichen wurde der saalezeitliche Geschiebemergel durch Schmelzwässer erodiert, so dass kleinräumig ein Kontakt zwischen beiden Grundwasserleitern besteht. In Tabelle 5 sind die wichtigsten Kenndaten der Projektgebiete aufgeführt.

Beide Gebiete werden intensiv ackerbaulich genutzt. Der Nordwesten und der Südosten des TGG Rühen sind durch eine forstliche Nutzung geprägt. Der Anteil von Forstflächen liegt bei 44 %. Die Untersuchungen im TGG Rühen beschränkten sich weitestgehend auf den landwirtschaftlich genutzten Bereich zwischen Bergfeld, Voitze, Brome und Parsau.



Abb. 6: Lage der Projektgebiete TGG Forst Esloh und Rühen

Tab. 5: Steckbrief der Projektgebiete Forst Esloh und Rühen

	TGG Forst Esloh	TGG Rühen
Lage	15 km westlich von Hannover	10 km nördlich von Wolfsburg
Naturraum	Calenberger Börde	Lüneburger Heide / Weser-Aller-Flachland
Geologie/Hydrogeologie	Sand- und Kiesablagerung der Leine-Mittelterrasse	Sand- und Kiesablagerung des Drehnte- Stadium der Saale-Kaltzeit
Bodengroßlandschaft	Lössbörde	Geestplatten, Talsandniederung
Bodengesellschaft	Parabraunerde, Pseudogleye, Gleye	Podsol, Braunerde, Gleye
Gesamtgröße [ha]	2.771	13.850
Forst [ha]	262	6.041
LN [ha]	2.289	6.260
Grünland [ha]	28	953
Acker [ha]	2.261	5.307
Angebaute Früchte	Zuckerrüben, Raps, Getreide	Zuckerrüben, Kartoffeln, Mais, Getreide
Beginn Zusatzberatung (§ 28 NWG)	1994	2007
Ausbau der Förderbrunnen	FUK 16 – 24 m. u. GOK	FUK 43 – 63 m u. GOK
Grundwasserstockwerk	1. Grundwasserleiter (GWL)	2. GWL
Mittlere Sulfatkonzentration 2011	190 mg/l	51 mg/l
Mittlere Nitratkonzentration 2011	1,4 mg/l	< 0,5 mg/l





Abb. 7: Brunnenfassung im TGG Forst Esloh (links) sowie das Wasserwerk Rühen (rechts)

4 Durchgeführte Untersuchungen, verwendete Unterlagen

Im Rahmen des Modell- und Pilotvorhabens wurden an 2 Beprobungsterminen flächendeckende Untersuchungen in den Projektgebieten durchgeführt. Im TGG Forst Esloh erfolgte die Probenahme im April und im November 2010 an insgesamt 40 Messstellen (11 Förderbrunnen, 29 Grundwassermessstellen). Im TGG Rühen wurden insgesamt 22 Messstellen (6 Förderbrunnen, 16 Grundwassermessstellen) im Juni und im November 2010 beprobt. Zudem erfolgte in Rühen an 3 Grundwassermessstellen eine wöchentliche Untersuchung auf die Parameter Nitrat und Exzess- N_2 . Die Untersuchungen begannen im April 2010 und endeten im August 2011. Für die landesweite Auswertung wurden an weiteren 10 Messstellen Zusatzuntersuchungen im April 2010 vorgenommen. In Tabelle 6 sind die durchgeführten Untersuchungen mit ihrem Verwendungszweck dargestellt. Weitere für die Auswertung verwendete Unterlagen sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tab. 6: Durchgeführte Untersuchungen

Unter- suchung	Labor/Herkunft	TGG Forst Esloh	TGG Rühen Anzahl	Landes- weit	Verwendungszweck	Kapitel
Nitrat	Labor für Wasseranalytik (Coppenbrügge), GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH	80	44	10	Erfassung Nitratkonzentration im Grundwasser, Parameter zur Berech- nung der Nitrateintragskonzentration	5 6 7
Exzess-N ₂	Georg-August-Universität Göttingen, Abteilung Agrarpedologie und Bo- denhydrologie	80	44	10	Messung der N ₂ - und Ar-Konzentration im Grundwasser, Ermittlung von Exzess-N ₂ als Maß für den denitrifikativen Nitratabbau. Parameter zur Berechnung der Nitrateintragskonzentration, Methodenprüfung	5 6 7
Hydrochemie	GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH	35	15	-	Charakterisierung der Grundwasserbe- schaffenheit, Einfluss der Denitrifikation auf weitere hydrochemische Parameter (Sulfat, Eisen, Mangan)	6.3
Grundwasser- alter	Universität Bremen, Institut für Umweltphysik, Abt. Ozeanographie	7	7	10	Einordnung der Nitratbelastung, Methodenprüfung, Erfolgskontrolle, Ermittlung von Nitratabbauraten	5.2 6.1 7.3
Fließzeiten (Modellalter), Einzugsgebiet Messstelle	GeoDienste GmbH (TGG Forst Esloh), Ingenieurgesellschaft Dr. Schmidt mbH	28	-	86	Einordnung der Nitratbelastung, Methodenprüfung, Erfolgskontrolle Ermittlung von Nitratabbauraten	5.2 6.1 7.3

Tab. 7: Verwendete Datengrundlagen

Datengrundlagen	Herkunft	Verwendung	Kapitel
Nitrat-Tiefensondierungen Flächenbewirtschaftung	Geries Ingenieure GmbH	Methodenprüfung, Abgleich der Nitratkonzentration in der ungesättigten Zone mit der berechneten Nitrateintragskonzentration (NO ₃ t0) Methodenprüfung, Abgleich der berechneten Nitrateintragskonz. (NO ₃ t0) mit der Flächenbewirtschaftung (Nutzung, N-Düngung, N-Saldo, etc.)	5.2 6.1 5.2 6.1
Hydrogeologische Karten Potenzielle Nitratkonzent- ration im Sickerwasser	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG)	Landesweite Auswertung, Substratspezifische Bewertung, Charakterisierung von Grundwasserkörpern Landesweite Auswertung, Vergleich von NO ₃ t0 mit prognostizierten Nitratkonzentrationen im Sickerwasser	7.2 7.5 7.4

5 Methodenprüfung

5.1 Wiederholbarkeit

Zur Überprüfung der Wiederholbarkeit von Exzess-N₂-Messwerten wurden im Projektgebiet Rühen an 3 Grundwassermessstellen (RA 40 14, RA 40 36, A1/85f) wöchentlich wiederholte N₂/Ar-Beprobungen durchgeführt. Im Zeitraum vom April 2010 bis August 2011 wurden 2 der Messstellen 9 Monate und 1 Messstelle 16 Monate hintereinander auf Nitrat und Exzess-N₂ untersucht. Der Zeitgang der Nitrat- und Exzess-N₂-Konzentrationen ist am Beispiel der Doppel-Messstelle RA 40 in den Abbildungen 8 und 9 dargestellt. Die Filterunterkanten liegen bei 14 bzw. 36 m u. GOK.

Sowohl die Nitrat- als auch die Exzess- N_2 -Konzentrationen zeigen zeitliche Unterschiede. Im Betrachtungszeitraum schwanken die Nitratkonzentrationen an der Messstelle RA 40 14 zwischen 74 und 105 mg/l und die Exzess- N_2 -Konzentrationen zwischen 4 und 38 mg NO_3 /l. Innerhalb einer Woche können Sprünge in der Nitrat- bzw. Exzess- N_2 -Konzentration von maximal 8 bzw. 11 mg NO_3 /l auftreten.

Die mittlere Nitratkonzentration der Messstelle RA 40 14 beträgt 89 mg/l. Der Variationskoeffizient liegt bei 9 %. Die nitratfreie Messstelle RA 40 36 weist im Betrachtungszeitraum hohe Exzess- N_2 -Konzentrationen von 62 bis 95 mg NO_3 /l auf. Im Mittel werden 78 mg NO_3 /l über Denitrifikation abgebaut. Hier liegt der Variationskoeffizient bei 11 % des Mittelwertes.

Insgesamt belegen die Messungen, dass die Wiederholbarkeit der Exzess- N_2 -Messungen an den untersuchten Messstellen gegeben ist und die Schwankungen mit denen von Nitratmessungen etwa vergleichbar sind. Dies wird durch die Untersuchungen an einer Multilevel-Messstelle bestätigt (ESCHENBACH, 2012).

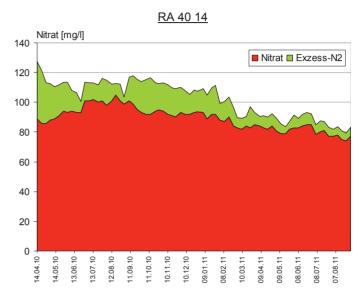


Abb. 8: Ganglinie der Nitrat- und Exzess-N₂-Konzentrationen im Grundwasser der Messstelle RA 40 14

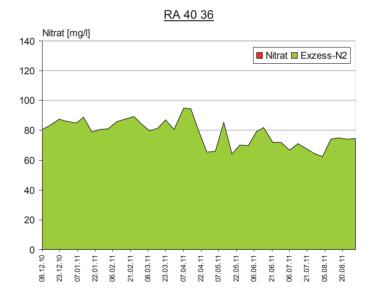


Abb. 9: Ganglinie der Nitrat- und Exzess-N₂-Konzentrationen im Grundwasser der Messstelle RA 40 36

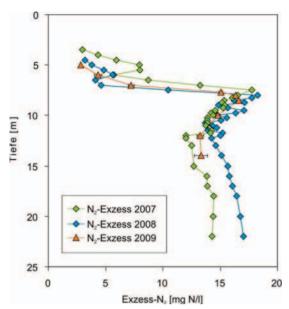


Abb. 10: Tiefenverlauf von Exzess-N₂-Konzentrationen an einer Multilevelmessstelle in 3 aufeinander folgenden Jahren (ESCHENBACH, 2012)

An der Multilevel-Messstelle N10 im Fuhrberger Feld wurden 3 Jahre hintereinander Exzess-N₂-Messungen in Tiefen zwischen 4 und 22 m u. GOK durchgeführt (Abb. 10). Die gemessenen Exzess-N₂-Konzentrationen lagen zwischen 2 und 18 mg N/I (8,8 und 80 mg NO₃/I) und zeigen im Tiefenbereich von 7 bis 8 m u. GOK eine starke Zunahme der gemessenen Exzess-N₂ Werte. Dieser Konzentrationssprung zeichnet die Tiefenlage der Denitrifikationsfront an dieser Messstelle wieder. Sowohl die Höhe der gemessenen Exzess-N₂-Konzentrationen als auch deren Verteilung über die Tiefe waren über 3 Jahre sehr gut reproduzierbar.

Die Wiederholbarkeit von Exzess-N₂-Messwerten zeigt sich ebenfalls in der Fläche. Im April und November 2010 wurden jeweils 40 Messstellen im Projektgebiet Forst Esloh beprobt. Über die Messung der Nitrat und Exzess-N₂-

Konzentrationen wurde in den Grundwasserproben die Nitrateintragskonzentration ermittelt. Im April und November lagen die medianen Exzess- N_2 -Konzentrationen bei 28,6 bzw. 28,4 mg NO_3 /l und die medianen Nitrateintragskonzentrationen bei 30,9 und 31,7 mg NO_3 /l. Im untersuchten Zeitraum waren sowohl die Höhe der medianen Konzentrationen von Exzess- N_2 und NO_3 t0 im untersuchten Grundwasser als auch deren Spannweiten reproduzierbar (Abb. 11).

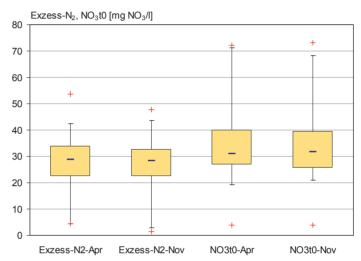


Abb. 11: Variabilität von Exzess-N₂ und NO₃t0 an 2 Monitoringterminen im TGG Forst Esloh

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die Exzess-N₂-Konzentrationen und die daraus abgeleiteten Nitrateintragskonzentrationen in den Grenzen der natürlichen Variabilität von Grundwasserparametern reproduzierbar messbar sind.

5.2 Validierung von Exzess-N₂

Neben der Betrachtung der Wiederholbarkeit wurden die über das Grundwassermonitoring gemessenen Exzess-N2-Konzentrationen sowie die daraus abgeleiteten Nitrateintragskonzentrationen auf ihre Plausibilität geprüft. Hierfür wird zunächst die ermittelte Nitrateintragskonzentration aus gemessener Nitrat- und Exzess-N2-Konzentration mit den N-Emissionen in den Projektgebieten abgeglichen. Die N-Emission aus der Landwirtschaft wird auf Grundlage von Nitrat-Tiefensondierungen er-

fasst. Die über Nitrat-Tiefensondierungen bestimmte mittlere Nitratkonzentration im Sickerwasser beträgt 45 mg/l im TGG Forst Esloh (n=21, 1994-2009) und 87 mg/l im TGG Rühen (n=18, 2007-2011).

In Tabelle 8 sind die ermittelten N-Emissionen den Nitratund den Exzess-N₂-Konzentrationen gegenüber gestellt.

Tab. 8: Vergleich der Nitratkonzentration im Sickerwasser mit der ermittelten Nitrateintragskonzentration, Spannweiten der Konzentration in Klammen

	Einheit	TGG Forst Esloh	TGG Rühen
Mittlere Nitratkonzen- tration im Sickerwasser (Tiefensondierungen)	[mg/l]	45 (12/77)	87 (14/141)
Mittlere Nitrateintrags- konzentration (NO ₃ t ₀ , 1. GWL)	[mg NO ₃ /I]	34 (2/73)	88 (22/137)
Mittlere Nitratkonzen- tration im Grundwasser (1. GWL)	[mg/l]	7 (<1/60)	62 (<1/108)
Mittlerer Nitratabbau durch Denitrifikation (Exzess-N ₂ , 1. GWL)	[mg NO ₃ /l]	27 (1/54)	26 (<1/60)

Aus Tabelle 8 geht hervor, dass über die Messung der Nitratkonzentration im Grundwasser in den Projektgebieten die tatsächlichen Nitratimmissionen im Grundwasser nicht erfasst werden. Ohne die Messung der Exzess-N2-Konzentrationen werden die Nitratimmissionen unterschätzt, insbesondere im TGG Forst Esloh. Anhand der mittleren Nitrateintragskonzentration zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit der mittleren Nitratkonzentration im Sickerwasser. Die über das Grundwassermonitoring erfasste Nitrateintragskonzentration ist vor diesem Hintergrund als plausibel anzusehen.

Um die ermittelten Exzess-N₂-Konzentrationen und die daraus resultierenden Nitrateintragskonzentrationen genauer zu prüfen, wurde unter Berücksichtigung von bewirtschaftungsabhängigen und hydrogeologischen Kenndaten beispielhaft an den Messstellen PBE 16 und PBE 36 im Projektgebiet Forst Esloh eine Methodenprüfung vorgenommen.

Für die Methodenprüfung wurden das Einzugsgebiet der Messstellen (Ort des Nitrateintrags an der Grundwasseroberfläche), das Grundwasseralter, die Verweilzeit in der Dränzone, die Sickerwasserbelastung und die Flächennutzung im Einzugsgebiet der Messstellen zugrunde gelegt (Tab. 9).

Im direkten Einzugsgebiet der Messstellen wurden in den zurückliegenden Jahren keine Nitrat-Tiefensondierungen zur Bestimmung der Sickerwasserbelastung durchgeführt, weshalb unter Berücksichtigung der Flächennutzung und der Bewirtschaftung (Betriebstyp) vergleichbare Nitrat-Tiefensondierungen herangezogen wurden.

Tab. 9: Methodenprüfung anhand von hydrogeologischen und bewirtschaftungsabhängigen Kenndaten

Kenndaten	PBE 16	PBE 36
Grundwasseralter [a]	8	8
Verweilzeit i. d. Dränzone [a]	7	3
Gesamtalter [a]	15	11
Eintragsjahr	1996	2000
Betriebsform	Veredlung/Futterbau	Marktfrucht
GV-Besatz [GV/ha]	1,0-1,5	0,0-0,5
Fruchtfolge	Zuckerrübe-Getreide, Gemüse	Zuckerrübe- Getreide
N-Düngung	mineralisch/organisch	mineralisch
SW-Belastung [mg NO ₃ /l]	49-71	27-33
NO ₃ t0 [mg NO ₃ /l]	70	29

In Abbildung 12 sind die zugrunde gelegten Daten grafisch dargestellt.

Messstelle PBE 16 weist bei Filtertiefen zwischen 8 und 9 m u. GOK ein Gesamtalter (Summe aus Grundwasseralter und Verweilzeit in der Dränzone) von etwa 15 Jahren auf. Die abgeleitete Nitrateintragskonzentration (NO₃t0) bezieht sich demnach näherungsweise auf das Bewirtschaftungsjahr 1996. Zu diesem Zeitpunkt erfolgte im Einzugsgebiet der Messstelle eine intensive ackerbauliche Nutzung mit organischer N-Düngung und Gemüseanbau. Für diese Nutzungsform konnten 4 vergleichbare Nitrat-Tiefensondierungsflächen aus den Jahren 1994 und 1998 zur Methodenprüfung herangezogen werden. Die Sickerwasserbelastung schwankte zwischen 49 und 71 mg NO₃/l. Die in 2010 ermittelte Nitrateintragskonzentration lag bei 70 mg NO₃/l.

Nach der durchgeführten Altersdatierung an der von 4 bis 6 m u. GOK verfilterten Messstelle PBE 36 wurde das Grundwasser vor 8 Jahren neu gebildet. Aufgrund des geringen Flurabstandes kann hier ein Gesamtalter von etwa 11 Jahren angenommen werden. Um die Nitrateintragskonzentrationen an der Messstelle zu bewerten, ist demnach das Bewirtschaftungsjahr 2000 zu betrachten. Im Gegensatz zur Messstelle PBE 16 werden im Einzugsgebiet der Messstelle PBE 36 seit langem Zuckerrüben und Wintergetreide von Marktfruchtbetrieben mit überwiegend mineralischer N-Düngung angebaut. Südlich der Messstelle wurde in den Jahren 1998 und 2001

eine Nitrat-Tiefensondierung durchgeführt. Die untersuchte Fläche wurde wie ein Großteil der Flächen im Einzugsgebiet der Messstelle von ein und demselben Betrieb bewirtschaftet. Die Sickerwasserbelastung lag 1998 bei 33 mg NO₃/I und 2001 bei 27 mg NO₃/I. Die in 2010 gemessene Nitrateintragskonzentration lag bei 29 mg/I.

Die Nitrateintragskonzentrationen an den Messstellen belegen, dass die Methode zur Messung des Exzess- N_2 plausible Ergebnisse erzielen, die mit den ermittelten N-Emissionen vergleichbar sind. Die ermittelten Nitrateintragskonzentrationen stimmen sehr gut mit den gemessenen Konzentrationen im Sickerwasser überein.

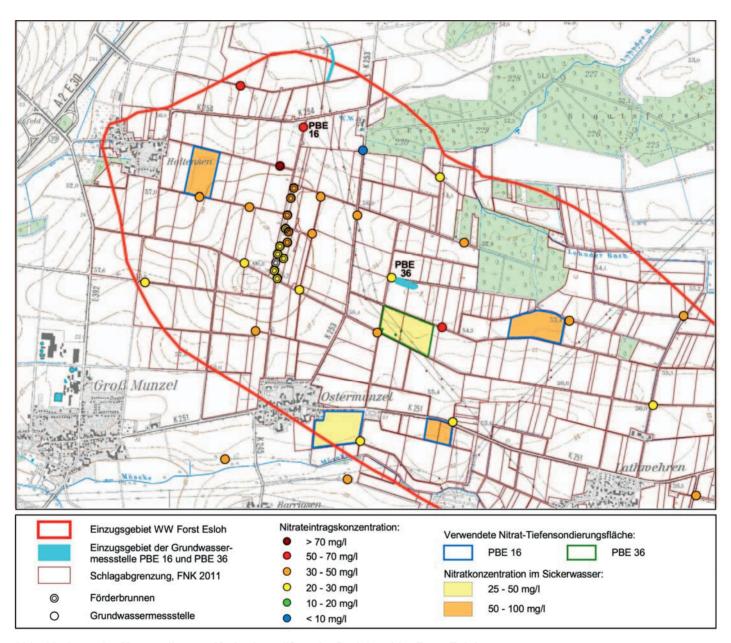


Abb. 12: Lage der Messstellen zur Methodenprüfung im Projektgebiet Forst Esloh

5.3 Einfluss von in situ Entgasung auf Exzess-N₂

Die im Grundwasser von Messstellen ermittelten Exzess- N_2 -Konzentrationen unterliegen nicht nur natürlichen Schwankungen, sondern können auch durch in situ Entgasungen im Grundwasser beeinflusst werden (VISSER et al., 2007 & 2008).

Kommt es durch die Gasbildung im Zuge der Denitrifikation zu einer Übersättigung des Grundwassers an Gelöstgasen, d.h. der Gelöstgasdruck ist größer als die Summe aus atmosphärischem Druck und dem Druck der überlagernden Wassersäule, können sich im Porenraum des Grundwasserleiters Gasbläschen bilden. Da Argon eine höhere Löslichkeit im Wasser besitzt als N2, entgast N₂ im Verhältnis zu Ar stärker aus dem Grundwasser, d.h. es reichert sich stärker in den sich bildenden Gasbläschen an. Da Exzess-N2 aus dem Verhältnis N2/Ar berechnet wird (vgl. Kap. 2), führt die in situ Entgasung im Grundwasserraum tendenziell zu einer Unterschätzung der Menge an denitrifikationsbürtigem N2 im beprobten Grundwasser. Dies hat zur Folge, dass die ermittelten Exzess-N₂-Konzentrationen den eigentlichen Umfang der Denitrifikation unterschätzen und somit die berechneten Nitrateintragskonzentrationen (NO₃t0) tendenziell geringer sind als die tatsächlichen. In Abbildung 13 ist die in situ Entgasung an der Denitrifikationsfront an einer Multilevel-Messstelle dargestellt (ESCHENBACH, 2012).

An der Multilevel-Messstelle N10 im Fuhrberger Feld zeigt sich, dass parallel zur Zunahme der Exzess-N₂-Konzentrationen in 7 bis 8 m Tiefe eine Abnahme der Argon-Konzentrationen zu beobachten ist.

Die Abnahme der Argon- bei gleichzeitigem Anstieg der Exzess-N₂-Konzentrationen deutet hier auf in situ Entgasung durch die Bildung von Gasbläschen im Porenraum des Aquifers hin. Durch die denitrifikationsbedingte Entgasung nehmen hier die Argonkonzentrationen an der Denitrifikationsfront um 25 % ab.

Da in situ Entgasung zu einer Unterschätzung des denitrifikativen Nitratabbaus führen kann, ist eine kritische Prüfung der gemessenen Ar-Konzentrationen bei der Berechnung von Exzess-N2-Konzentrationen nötig. Aus diesem Grund wurden im untersuchten Datensatz Grundwasserproben mit Ar-Konzentrationen geringer als < 6.3 mg/l nicht berücksichtigt. Ein möglicher Weg die Auswirkung von in situ Entgasung auf die berechneten Exzess-N₂-Konzentrationen zu korrigieren, ist die Messung eines zusätzlichen Edelgases. Neben Entgasung von gelösten Gasen aus dem Grundwasser ist grundsätzlich auch ein diffusiver Gasaustausch zwischen dem Grundwasser und der Bodenluft möglich. Dieser kann aber aufgrund der geringen Diffusionsgeschwindigkeiten im Wasser gegenüber dem advektiven Transport¹ vernachlässigt werden (WELL et al., 2012), zumal die Denitrifikation meist nicht in den obersten Metern des Grundwasserraums im Aquifer stattfindet.

Bewegung eines gelösten Stoffes mit der mittleren Abstandsgeschwindigkeit der Grundwasserströmung

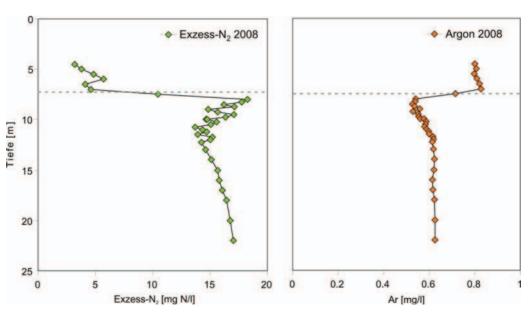


Abb. 13: Exzess-N2 und Argon-Tiefenprofil an einer Multilevel-Messstelle (Eschenbach, 2012)

17

5.4 Fazit

Die Validierung von Exzess-N₂-Messwerten erfolgte exemplarisch durch Nutzung historischer Daten zur N-Flächenemission. Es konnte gezeigt werden, dass Exzess-N₂-Messungen in den Grenzen der natürlichen Variabilität von Grundwasserparametern reproduzierbar messbar sind (Kap. 5.1) und dass diese Methode plausible Ergebnisse erzielt, die mit den ermittelten N-Emissionen vergleichbar sind (Kap. 5.2). Durch Entgasung im Grundwasserraum kann es zu einer Unterschät-

zung des denitrifikativen Nitratabbaus und damit zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Nitratimmissionen kommen (Kap. 5.3).

Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen bietet die N_2 /Ar-Methode einen praxistauglichen Ansatz zur Bewertung der tatsächlichen Nitratimmissionen bzw. zur Bestimmung von Mindest-Nitratimmissionen in Grundwasserleitern.

6 Anwendung, Erfolgskontrolle und Prioritätensetzung im Grundwasserschutz

6.1 Bewertung der tatsächlichen Nitratimmissionen unter Berücksichtigung der Denitrifikation im Rahmen der Erfolgskontrolle

Ein Ziel der gewässerschutzorientierten landwirtschaftlichen Zusatzberatung gem. § 28 NWG ist die Minimierung von Nitrateinträgen in das Grundwasser. Vor diesem Hintergrund wird das Grundwasser im Rahmen der Erfolgskontrolle in vielen Trinkwassergewinnungsgebieten Niedersachsens auf Nitrat untersucht. In denitrifizierenden GWL ist eine Erfolgskontrolle anhand der Nitratkonzentration nur eingeschränkt möglich, wie das Projektgebiet Forst Esloh verdeutlicht.

Das Projektgebiet Forst Esloh wird intensiv landwirtschaftlich genutzt (vgl. Kap. 3 und 5.3). Die ermittelten Nitratkonzentrationen in der ungesättigten Zone belegen einen nennenswerten Nitrateintrag in das Grundwasser. Im Grundwasser selbst wird jedoch durch ablaufende Denitrifikationsprozesse nahezu kein Nitrat nachgewiesen (Abb. 14). Von den 40 untersuchten Messstellen weisen lediglich 8 Messstellen Nitratkonzentrationen von über 5 mg/l auf. Die Nitratkonzentration im Grundwasser ist somit im Projektgebiet Forst Esloh nur bedingt als Erfolgsparameter geeignet.

Die N_2 /Ar-Methode bietet die Möglichkeit in denitrifizierenden GWL über die Messung der Exzess- N_2 -Konzentration den denitrifikativen Nitratabbau quantitativ zu ermitteln. Der Einfluss der Denitrifikation in den untersuchten Messstellen und die Notwendigkeit Exzess- N_2 als Erfolgskontrollparameter aufzunehmen, zeigt sich in Abbildung 15.

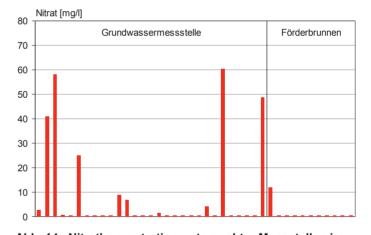


Abb. 14: Nitratkonzentration untersuchter Messstellen im Projektgebiet Forst Esloh

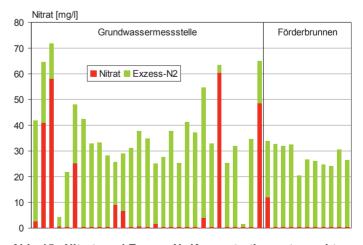


Abb. 15: Nitrat- und Exzess-N₂-Konzentration untersuchter Messstellen im Projektgebiet Forst Esloh

Alle Messstellen im Projektgebiet Forst Esloh weisen mit Ausnahme von dreien eine nennenswerte Denitrifikation von größer 10 mg NO₃/I auf. Im Mittel werden 27 mg NO₃/I über Denitrifikation abgebaut. Bei knapp 80 % der Messstellen liegen die Nitrateintragskonzentrationen zwischen 20 und 40 mg/l. Zwischen den einzelnen Messstellen lassen sich Unterschiede feststellen, die im Wesentlichen auf die Flächennutzung und die Intensität der Flächenbewirtschaftung im Einzugsgebiet der Messstellen zurückzuführen ist. Dies zeigt sich insbesondere nordöstlich der Ortschaft Holtensen, wo im Vergleich zum Gesamtgebiet deutlich höhere Nitratimmissionen festgestellt wurden (Abb. 12). Unter Berücksichtigung des ermittelten Gesamtalters sind die dort ermittelten Nitrateintragskonzentrationen auf die Bewirtschaftung in den 90er Jahren zurückzuführen. In dieser Zeit wurden die Flächen hauptsächlich von Veredlungs- und Futterbaubetrieben bewirtschaftet, die regelmäßig organischen N-

Dünger eingesetzt haben (vgl. Kap. 5.2). Zudem wurde in diesem Bereich viel Gemüse angebaut. In den letzten Jahren hat sich ein Wandel in der Bewirtschaftung vollzogen. Der GV-Besatz ist deutlich zurückgegangen. Die Flächen werden nun hauptsächlich mineralisch gedüngt und durch Marktfruchtbetriebe bewirtschaftet. Gemüseanbau erfolgt nicht mehr. Auf Grundlage dieser Informationen sind zukünftig zurückgehende Nitratimmissionen im Grundwasser zu erwarten. Diese lassen sich jedoch in denitrifizierenden GWL nur mit Hilfe der N2/Ar-Methode nachweisen. Die Anwendung der N₂/Ar-Methode im Rahmen der Erfolgskontrolle ist damit unumgänglich. Am Beispiel Forst Esloh wird deutlich, dass eine Bewertung der tatsächlichen Nitratimmission und ein Abgleich mit weiteren Erfolgskontrollparametern (Tiefensondierungen, N-Bilanzen, etc.) nur über die zusätzliche Messung der Exzess-N₂-Konzentration möglich ist.

6.2 Möglichkeiten zur innergebietlichen Prioritätensetzung anhand von Exzess-N₂

Um Maßnahmen zum nitratbezogenen Grundwasserschutz so effektiv wie möglich umzusetzen, ist eine innergebietliche Prioritätensetzung notwendig, die neben nutzungsbedingten, bodenchemischen und bodenkundlichen Kriterien auch hydrochemische und hydraulische Verhältnisse im Grundwasserleiter (GWL) berücksichtigt. Während die hydraulischen Verhältnisse im GWL i. d. R. beschrieben werden können, existieren Defizite in den Kenntnissen zur Denitrifikation im GWL. Dieses Defizit kann durch die Messung der Exzess-N₂-Konzentration als Maß für den denitrifikativen Nitratabbau ausgeglichen werden. Am Beispiel des Projektgebietes Rühen wird

deutlich, wie die Erkenntnisse zur Denitrifikation im Grundwasserleiter in die innergebietliche Prioritätensetzung einfließen können.

Im Projektgebiet Rühen wurde an Messstellen im 1. und 2. GWL ein Grundwassermonitoring durchgeführt. Das Grundwasser wurde auf die wichtigsten Anionen und Kationen untersucht. Gleichzeitig erfolgte eine Bestimmung der Denitrifikation über die N₂/Ar-Methode.

Aus Abbildung 16 geht die räumliche Verteilung der gemessenen Nitrat- und der ermittelten Exzess-N₂-Konzentrationen hervor.

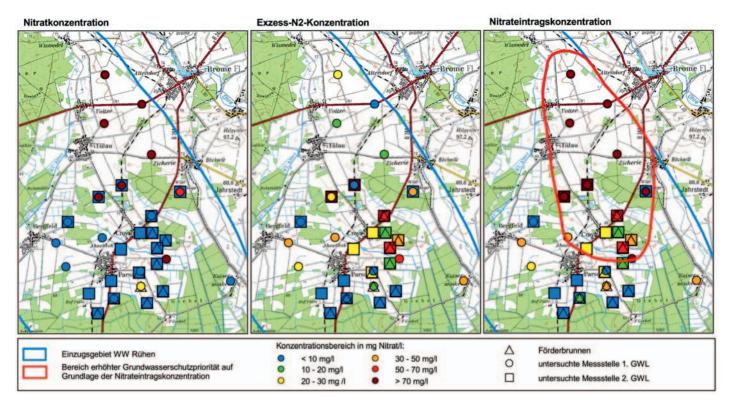


Abb. 16: Nitrat-, Exzess-N2-, Nitrateintragskonzentration im 1. und 2. GWL des Projektgebietes Rühen

Anhand der Nitratkonzentration wird deutlich, dass nur für einige Messstellen eine hohe Nitratkonzentration im Grundwasser vorliegt. Auffällige Nitratkonzentrationen sind nur in Messstellen des 1. GWL nachzuweisen. Insgesamt wird der Nitratgrenzwert der TrinkwV von 50 mg/l lediglich von 35 % der untersuchten Messstellen im 1. GWL überschritten. In 65 % aller Messstellen liegen die Nitratkonzentrationen unter der Bestimmungsgrenze (<0,05 mg/l). Dies trifft für alle Messstellen im 2. GWL und für 35 % der Messstellen im 1. GWL zu. Anhand der Exzess-N₂-Konzentration wird deutlich, dass ²/₃ der Messstellen unabhängig vom GWL durch Denitrifikation beeinflusst sind (> 10 mg NO₃/I). Auffällig sind die hohen Exzess-N₂-Konzentrationen (> 35 mg NO₃/I) im 2. GWL zwischen Tülau und Croya, aus denen sich eine anthropogene Beeinflussung durch die landwirtschaftliche Nutzung ableiten lässt. Die erhöhte Beeinflussung durch Denitrifikation im 2. GWL kann auch als deutliches Signal für einen ausgeprägten hydraulischen Kontakt zwischen dem 1. und 2. GWL gewertet werden. Dieser für Nitrateinträge besonders sensible Bereich muss in der innergebietlichen Prioritätensetzung Berücksichtigung finden.

Für die innergebietliche Prioritätensetzung bzw. für die weitere Differenzierung des Zielbereichs für Maßnahmen zum Grundwasserschutz ist die Nitrateintragskonzentration als Maß für die tatsächliche Nitratimmission von Bedeutung. Auf Grundlage der räumlichen Verteilung der

Nitrateintragskonzentration können im Projektgebiet Rühen Bereiche mit hohen Nitratbelastungen ausgewiesen werden. Hohe Nitrateintragskonzentrationen im 1. GWL sind zwischen den Ortschaften Brome, Zicherie, Croya, Tülau und Voitze festzustellen. Desweiteren lassen sich erhöhte Konzentrationen im 2. GWL für den Bereich nördlich von Croya nachweisen. Auf Grundlage dieser Erkenntnisse kann ein Bereich mit erhöhter Grundwasserschutzpriorität ausgewiesen werden. Der Zielbereich auf Grundlage der Nitrateintragskonzentration ist in Abbildung 17 dargestellt.

Ohne die Messung der Nitrat- und der Exzess-N₂-Konzentration sowie der daraus resultierenden Nitrateintragskonzentration wäre eine Ausweisung des Zielbereichs im Projektgebiet Rühen in dieser Form nicht möglich gewesen. Die genannten Untersuchungsparameter stellen somit ein hilfreiches Instrumentarium dar, die innergebietliche Prioritätensetzung weitergehend zu differenzieren.

6.3 Möglichkeiten zur landesweiten Prioritätensetzung anhand von Exzess-N₂

Nach dem Prioritätenprogramm Trinkwasserschutz (MU, 2007a) werden die Trinkwassergewinnungsgebiete Niedersachsens in erster Linie anhand ihrer Nitratbelastung in die Handlungsbereiche A, B oder C eingestuft. Die Einstufung in den Handlungsbereich A erfolgt auf Grundlage der potenziellen Nitratkonzentration im Sickerwasser (< 25 mg NO₃/I). TGG mit einer fördergewichteten Nitratkonzentration von größer 25 mg/l im Rohwasser sind als C-Gebiet definiert. Gebiete, die weder die Kriterien der A- noch die der C-Gebiete erfüllen. werden als B-Gebiete eingestuft. Neben der Nitratbelastung werden im Einzelfall auch die Pflanzenschutzmittelsowie die Sulfatbelastung im Grundwasser bei der Einstufung berücksichtigt.

Eine Anwendungsmöglichkeit für die N₂/Ar-Methode besteht in der Abschätzung der aus der Denitrifikation stammenden Sulfatkonzentration. Anhand der Exzess-N₂-Konzentration wird die Denitrifikation ermittelt, aus der anschließend nach der Gleichung von Kölle et al. (1985) die aus dem Nitratabbau ableitbare Sulfatkonzentration im Grundwasser berechnet werden kann. Nach der Gleichung ergibt sich ein Faktor zur Umrechnung von Nitrat zu Sulfat von 1,1, unter der Voraussetzung, dass ausschließlich von autotropher Denitrifikation ausgegangen wird.

Gleichung nach KÖLLE et al. (1985):

$$5 \text{ FeS}_2 + 14 \text{ NO}_3^- + 4 \text{ H}^+ \rightarrow 7 \text{ N}_2 + 10 \text{ SO}_4^{-2} + 5 \text{ Fe}^{-2} + 2 \text{ H}_2\text{O}$$

Für das Projektgebiet Forst Esloh, das durch eine hohe Sulfatbelastung im Grundwasser gekennzeichnet ist (Ø 163 mg/l), wird beispielhaft ein Vergleich der potenziell aus dem Nitratabbau ableitbaren Sulfatkonzentration im Grundwasser mit den gemessenen Sulfatkonzentrationen vorgenommen (Abb. 17).

Nach der Umrechnung können durchschnittlich 30 und maximal 53 mg SO₄/l auf die Denitrifikation zurückgeführt werden. Danach lassen sich im Mittel 18 % des gemessenen Sulfates durch den Einfluss der Denitrifikation erklären. 82 % der gemessenen Sulfatkonzentrationen müssen andere Ursachen haben. Auf Grundlage dieser Messungen ist der Parameter Sulfat im TGG Forst Esloh nicht als Indikator für hohe N-Immissionen anzusehen.

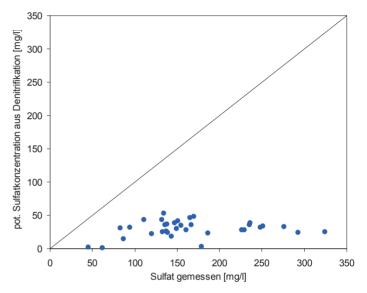


Abb. 17: Vergleich der potenziell aus dem Nitratabbau ableitbaren Sulfatkonzentration im Grundwasser mit den gemessenen Sulfatkonzentrationen im Projektgebiet Forst Esloh

Über die Messung der Exzess-N₂-Konzentrationen können zukünftig die Sulfatkonzentrationen entsprechend des Prioritätenprogramms besser eingeordnet werden. Das heißt, die nach Prioritätenprogramm geforderte Bewertung, ob erhöhte Sulfatkonzentrationen aus der autotrophen Denitrifikation resultieren, kann über die N₂/Ar-Methode erfolgen.

6.4 Fazit

Nach den durchgeführten Untersuchungen in den Projektgebieten wird deutlich, dass die N₂/Ar-Methode sowohl im Rahmen der Erfolgskontrolle als auch zur innergebietlichen und landesweiten Prioritätensetzung eingesetzt werden kann.

Erfolgskontrolle:

Die Untersuchungen belegen, dass in denitrifizierenden GWL eine Erfolgskontrolle über den Parameter Nitrat nur bedingt möglich ist, da die Nitratimmissionen in der Regel immer unterschätzt werden.

Vor diesem Hintergrund sollte bei den Erfolgskontrollmessstellen, die durch Denitrifikation beeinflusst sind, stets $Exzess-N_2$ mit bestimmt werden. Liegen Kenntnisse über die Denitrifikation vor, muss bei der Auswahl und Bewertung der Erfolgskontrollmessstellen nicht mehr zwischen reduzierten und oxidierten Bereichen unterschieden werden. Über die Nitrateintragskonzentration können Messstellen gemeinsam betrachtet werden. Dies ist letztendlich auch die Voraussetzung, dass Grundwassergüteuntersuchungen als Indikator im Zonenmodell verwendet werden können.

Um eine effiziente Erfolgskontrolle im Grundwasser mit Maßnahmenbezug in den TGG umzusetzen, sind allerdings neben der Nitrateintragskonzentration auch das Einzugsgebiet der Messstelle sowie das Grundwasseralter von Bedeutung. Je mehr Informationen zur Bewirtschaftung sowie zur ungesättigten und gesättigten Zone vorliegen, desto besser lassen sich Erfolge in der Beratung bzw. bei Grundwasserschutzmaßnahmen nachweisen.

Prioritätensetzung:

Die N₂/Ar-Methode kann im Wesentlichen aus 3 Gesichtspunkten für die Prioritätensetzung von Bedeutung sein. Zum Einen können erstmals im Rahmen eines Grundwassermonitorings in reduzierten GWL Areale mit hohen Nitratimmissionen ausgewiesen werden. Zum Anderen können in TGG mit Grundwasserleitertrennung u. U. vorhandene hydraulische Fenster identifiziert werden. Über die quantitative Ermittlung der Denitrifikation besteht darüber hinaus die Möglichkeit, den Anteil der aus dem Nitratabbau stammenden Sulfatkonzentration abzuleiten. Die genannten Anwendungsbereiche sind für eine weitere Differenzierung im Zuge der innergebietlichen und landesweiten Prioritätensetzung einsetzbar.

Insgesamt kann bei einem flächendeckenden Grundwassermonitoring der Nitrateintrag für ein TGG deutlich besser und kostengünstiger über die Analyse von Nitrat und Exzess-N₂ abgeschätzt werden als beispielsweise über Nitrat-Tiefensondierungen.

7 Landesweite Auswertung vorliegender Messdaten zum Exzess-N₂

7.1 Datengrundlage und Charakteristik des Datensatzes

Im Rahmen des Projektes wurden 1.175 Messstellen in Niedersachsen ausgewertet. Die Lage der Messstellen ist der Abbildung 18 zu entnehmen. Der Datensatz setzt sich aus 2 Teildatensätzen zusammen. 727 Messstellen wurden durch die Geries Ingenieure GmbH untersucht. Weitere 448 Messstellen wurden vom Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) als Kooperationspartner des Projektes zur Verfügung gestellt.

Für die landesweite Auswertung wurden weiterhin folgende Datengrundlagen verwendet (s. Tab. 6 und 7):

- Potenzielle Nitratkonzentrationen im Sickerwasser (LBEG, Hannover)
- Grundwasseralter und Grundwasserfließzeitalter
- Hydrogeologische Übersichtskarte von Niedersachsen 1:500.000 – Hydrogeologische Räume und Teilräume (LBEG, Hannover)
- Hydrogeologische Übersichtskarte von Niedersachsen 1:500.000 – Grundwasserkörper (LBEG, Hannover)

 Hydrogeologische Übersichtskarte von Niedersachsen 1:500.000 - Grundwasserbeschaffenheit – Nitratgehalt (LBEG, Hannover)

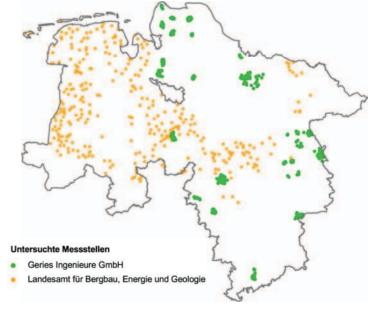


Abb. 18: Lage der untersuchten Messstellen in Niedersachsen

Zur Charakterisierung des Datensatzes sind in Tabelle 10 einige Kenndaten bezüglich der untersuchten Stickstoffparameter aufgeführt.

Tab. 10: Kenndaten des Gesamtdatensatzes bezogen auf die untersuchten N-Parameter Nitrat, Exzess-N₂, NO₃t0

	NO ₃	Exzess-N ₂ [mg NO ₃ /l]	NO ₃ t0
Max	257	127	281
95 %	99	59	115
75 %	28	28	56
Median	1	13	31
Mittelwert	21	19	40
25 %	0	4	12
5 %	0	0	2
Min	0	0	0

Die landesweit untersuchten Messstellen weisen im Median Nitratkonzentrationen im Grundwasser von ≤ 1 mg/l auf. Nitratkonzentrationen von ≤ 28 mg/l zeigen 75 % aller Messstellen. Insgesamt treten nur wenige Messstellen mit hohen bis sehr hohen Nitratkonzentrationen auf. Nitratkonzentrationen von größer 50 mg/l sind an 16 % und Nitratkonzentrationen von größer 100 mg/l an 5 % der untersuchten Messstellen nachzuweisen. Im Vergleich zu den gemessenen Nitratkonzentrationen lassen sich an vielen Messstellen unter Berücksichtigung der Denitrifikadeutlich höhere Nitrateintragskonzentrationen (NO₃t0) feststellen (Tab. 10). 50 % der Messstellen weisen eine Nitrateintragskonzentration von ≤ 31 mg/l auf. Dies zeigt, dass der Prozentsatz der Messstellen mit ursprünglich geringen Nitratimmissionen im Grundwasser deutlich geringer ist, als eine alleinige Auswertung der Nitratkonzentration im Grundwasser nahelegt.

Insgesamt zeigen 698 Messstellen eine Nitratkonzentration von \leq 10 mg/l. Unter Berücksichtigung der Denitrifikation weisen jedoch nur 172 Messstellen Nitrateintragskonzentrationen von \leq 10 mg/l auf.

Die mit der N₂/Ar-Methode ermittelten Exzess-N₂.Konzentrationen (Tab. 10) als quantitatives Maß für die bereits abgelaufenen Denitrifikation sowie der deutliche Unterschied der gemessenen Nitrat- zu den berechneten Nitrateintragskonzentrationen verdeutlicht, dass die Denitrifikation in den meisten beprobten Grundwässern einen signifikanten Beitrag zur Minderung der Nitratkonzentrationen geleistet hat.

Für die nachfolgenden Bewertungen wurden die Nitratkonzentrationen der beprobten Messstellen in Anlehnung an die Klassifikation zum Nitratgehalt von Grundwässern, wie sie für die Hydrogeologische Übersichtskarte Niedersachsen 1:500.000 - Grundwasserbeschaffenheit: Nitratgehalt verwendet wurde, in 8 Klassen eingeteilt.

Tab. 11: Klassifikation der beprobten Grundwässer nach Nitrat- und Nitrateintragskonzentration (NO₃t0)

Güteklasse nach Nitrat- und Nitrateintragskonzentration $[{ m mg\ NO_3/I}]$							
ı	П	Ш	IV	v	VI	VII	VIII
< 1	< 2,5	< 5	< 10	< 25	< 50	< 100	≥100

Für die mittels Exzess-N₂ berechneten Nitrateintragskonzentrationen wurde die gleiche Klasseneinteilung verwendet.

Auf Grundlage der Güteklassen wurden ausgehend von der Nitratkonzentration die Mittelwerte folgender Parameter Exzess- N_2 , Nitrateintragskonzentration (NO_3 t0), Reaktionsfortschritt und mittlere Filtertiefe ermittelt (Tab. 12). Die angegebene Filtertiefe bezieht sich auf die Mitte der Filterstrecke einer Messstelle. Der Reaktionsfortschritt gibt an, wie viel Nitrat bereits durch Denitrifikation umgesetzt wurde.

Tab. 12: Mittelwerte der Exzess-N2- und der Nitrateintragskonzentrationen in Abhängigkeit der Güteklasse

	Güteklassen nach Nitratkonzentration							
	ı	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Exzess-N ₂ [mg NO ₃ /l]	22	25	18	20	19	15	12	10
NO ₃ t0 [mg NO ₃ /l]	22	26	21	27	36	51	81	149
Reaktionsfortschritt [%]*	100	96	86	74	53	29	15	7
Filtertiefe [m u. GOK]	38,0	28,8	21,3	21,8	22,0	14,5	17,8	15,0

^{*} mittlerer Reaktionsfortschritt: berechnet aus den Mittelwerten von Exzess-N₂ und NO₃t0 je Güteklasse

Betrachtet man die Güteklassen hinsichtlich Exzess-N₂, Reaktionsfortschritt und Filtertiefe zeigt sich, dass die Grundwässer mit den niedrigsten gemessenen Nitratkonzentrationen im Mittel die größte Filtertiefe, den größten Reaktionsfortschritt der Denitrifikation und auch höhere Exzess-N₂-Konzentrationen aufweisen als Grundwässer, in denen hohe Nitratkonzentrationen gemessen werden

(Güteklassen VI − VIII). Bei Grundwässern, die wenig oder kein Nitrat enthalten, ist deshalb nicht grundsätzlich von geringen Nitrateinträgen auszugehen. Vor diesem Hintergrund bietet die Messung der Exzess-N₂-Konzentration im Gegensatz zu Messungen herkömmlicher Güteparameter die Möglichkeit, Messstellen unabhängig von ihrer Ausbautiefe zu vergleichen.

7.2 Substratspezifische Bewertung des Nitratabbaus in unterschiedlichen Grundwasserleitertypen

Die substratspezifische Bewertung des Nitratabbaus in unterschiedlichen Grundwasserleitern wird auf Grundlage der Hydrogeologischen Übersichtskarte (Hydrogeologische Räume und Teilräume) vorgenommen. Anhand der Hydrogeologischen Übersichtskarte wurden den 1.175 untersuchten Messstellen nach ihrer geografischen Position 12 verschiedenen hydrogeologischen Einheiten zugeordnet. 5 hydrogeologische Einheiten wurden wegen mangelnder Repräsentanz (< 40 Messstellen) nicht weiter bei der Bewertung berücksichtigt. Bei den verbliebenen hydrogeologischen Einheiten handelt es sich um Lockergesteinsaquifere quartären oder holozänen Alters. In Abbildung 19 ist die Verbreitung der ausgewerteten hydrogeologischen Einheiten dargestellt. In Tabelle 13 sind die wichtigsten Kenndaten als Mittelwerte aufgeführt.

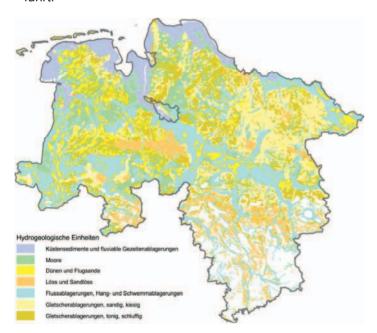


Abb. 19: Verbreitung der ausgewerteten hydrogeologischen Einheiten

Tab. 13: Kenndaten zu den hydrogeologischen Einheiten, Mittelwerte

Hydro- geologische Einheit	Anzahl [n]	NO₃	Exzess-N ₂ [mg NO ₃ /l]	NO₃t0
Küsten- sedimente	46	< 1	13	13
Moore	86	10	16	26
Dünen und Flugsande	131	16	25	41
Löss und Sandlöss	141	25	20	45
Gletscher- ablagerungen (sandig, kiesig)	277	28	19	47
Gletscher- ablagerungen (schluffig, tonig)	164	26	22	48
Fluss- ablagerungen	308	19	17	36

Insgesamt zeigen sich im Mittel zwischen den unterschiedlichen hydrogeologischen Einheiten nur geringe Unterschiede, wobei die hydrogeologischen Einheiten der Küstensedimente und Moore geringere Nitrat-, Exzess-N₂- und Nitrateintragskonzentrationen im Grundwasser aufweisen als die übrigen genannten hydrogeologischen Einheiten. Alle anderen untersuchten Grundwasserleitertypen zeigen anhand der Nitrateintragskonzentration ähnlich hohe Nitrateinträge in das Grundwasser (Spanne: 36-47 mg NO₃/I). Der Nitratabbau über Denitrifikation trägt in den hydrogeologischen Einheiten mit Werten zwischen 13 und 25 mg NO₃/I zur Minderung der

gemessenen Nitratkonzentrationen bei. Insgesamt treten in allen hydrogeologischen Einheiten sowohl Messstellen mit sehr geringem (< 1 mg NO $_3$ /l) als auch mit sehr hohem denitrifikativen Nitratabbau auf (> 72 mg NO $_3$ /l). Daran zeigt sich, dass bei Vorkommen von reaktivem Material (C $_{\rm org}$, Sulfid-S) im Einzugsgebiet der Messstelle und entsprechend hohen Nitratemissionen, unabhängig von der hydrogeologischen Einheit, mit einem hohen denitrifikativen Nitratabbau zu rechnen ist. Tendenziell zeigt sich der Einfluss des Substrates an den tonig schluffigen Gletscherablagerungen, die gegenüber den sandig, kiesigen Gletscherablagerungen einen signifikant höheren Nitratabbau aufweisen.

Für eine detaillierte substratspezifische Bewertung müssen genaue Kenntnisse über die geologischen Schichten

aus Bohrbefunden vorliegen, aus denen das Vorkommen von reaktivem Material (Sulfid-S, C_{org}) hervorgeht. Diese Vorgehensweise war nicht möglich, da diese Informationen für einen Großteil der landesweiten Messdaten nicht vorlagen.

In den Abbildungen 20 und 21 ist die relative Häufigkeit der Nitrat- bzw. Nitrateintragskonzentrationen unterschieden nach den 7 verschiedenen hydrogeologischen Einheiten entsprechend der Güteklassen (Tab. 11) dargestellt. Die Nitrateintragskonzentration stellt den Zustand ohne den mindernden Einfluss der Denitrifikation in den untersuchten Grundwassermessstellen dar. Hier zeigt sich, welchen großen Einfluss die Denitrifikation niedersachsenweit auf die Nitratkonzentrationen im Grundwasser hat.

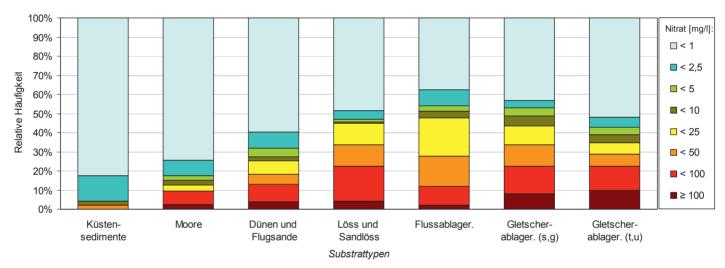


Abb. 20: Nitratbelastung im Grundwasser unterschiedlicher hydrogeologischer Einheiten anhand der Nitratkonzentration

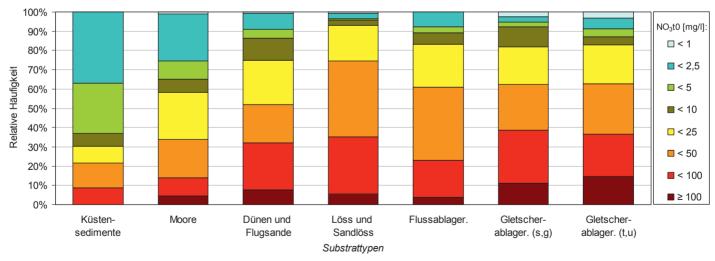


Abb. 21: Potenzielle Nitratbelastung im Grundwasser unterschiedlicher hydrogeologischer Einheiten anhand der Nitrateintragskonzentration

7.3 Ermittlung von Nitratabbauraten

Anhand von 126 Modellaltersbestimmungen und 6 He/T-Altersdatierungen wurden mithilfe von ermittelten Exzess-N₂-Konzentrationen Denitrifikationsraten abgeleitet. Die Spannweite der Denitrifikationsraten liegt bei 0 bis 53 mg NO₃/I pro Jahr. Die verschiedenen hydrogeologischen Einheiten zeigten keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich ihrer berechneten Denitrifikationsraten (Kruskal-Wallis Test, Unterschiede wurden als signifikant mit P < 0,05 erachtet). Die Spanne der Denitrifikationsraten in diesen Substratarten liegt zwischen 2,4 und 5,8 mg NO₃/I pro Jahr. Im Gegensatz dazu wiesen die abgeleiteten Denitrifikationsraten eine eindeutige Abhängigkeit vom Grundwasseralter selbst, als auch von der Filtertiefe auf. Mit steigender Filtertiefe bzw. steigendem Grundwasseralter nehmen die abgeleiteten Denitrifikationsraten ab (Tab. 14 und 15). Dies liegt darin begründet, dass die Grundwasseralter nur die Information über den Zeitpunkt der Grundwasserneubildung enthalten, aber keine Information darüber, wie viel Zeit das Grundwasser nach der Grundwasserneubildung bis zum Erreichen der Denitrifikationsfront bzw. nach Ablauf der Denitrifikation im Aquifer bis zur Messstelle benötigt hat. Die auf diesem Wege bestimmten Denitrifikationsraten stellen somit nur Mindestraten dar.

Die mittels anaerober Inkubation von Aquifermaterial aus 5 niedersächsischen Lockergesteinsaquiferen bestimmten Denitrifikationsraten reichen von 5,0 bis 7,9 mg NO $_3$ /I pro Jahr (Konrad, 2007, Weymann et al., 2010, Eschenbach, 2012). Die im Labor bestimmten Denitrifikationsraten liegen um 2 Größenordnungen über denen, die über das Grundwasseralter abgeleitet wurden.

Eine direkte Bestimmung von Denitrifikationsraten anhand von Grundwassergütedaten ist nur mit Hilfe von Exzess-N₂-Daten möglich. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die mit Hilfe von Grundwasseraltern bestimmten Denitrifikationsraten nur Mindestraten darstellen.

Tab. 14: Denitrifikationsraten in Abhängigkeit vom Grundwasseralter

Grundwasseralter	Denitrifikationsrate	STABW	N
[a]	[mg NO₃/l*a]	
5	11,86	12,01	22
10	4,07	3,05	34
20	2,87	2,44	34
30	1,67	1,09	12
40	0,95	0,57	17
60	0,54	0,27	6
>60	0,26	0,21	7

Tab. 15: Denitrifikationsraten in Abhängigkeit von der mittleren Filtertiefe

Filtertiefe	Denitrifikationsrate	STABW	N
[m u. GOK]	[mg NO ₃ /l*a	1	
10	4,12	6,80	38
20	5,24	8,56	42
30	4,18	3,35	25
40	4,02	3,88	9
50	1,41	1,65	8
>50	0,66	0,58	9

7.4 Landesweiter Vergleich der berechneten Nitrateintragskonzentrationen mit prognostizierten Nitratkonzentrationen im Sickerwasser

Die mit der Exzess-N₂-Methode berechneten Nitratkonzentrationen bei der Grundwasserneubildung wurden prognostizierten Nitratkonzentrationen im Sickerwasser niedersachsenweit gegenübergestellt.

Im Rahmen der Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) wurden in Niedersachsen 121 Grundwasserkörper (GWK) ausgewiesen. Innerhalb der GWK wurden anhand von Kriterien wie Landnutzung, bodenkundliche Eigenschaften, Grundwasserleitertyp etc. Gebiete mit vergleichbaren hydrogeologischen, hydrodynamischen und hydrochemischen Verhältnissen zu Typflächen zusammengefasst. Die potenziellen Nitratkonzentrationen im Sickerwasser (P NO₃-SW) wurden dabei aufgrund von folgenden Angaben berechnet (GEO-BERICHTE 2, 2007):

- Potenzieller N-Austrag [kg N ha a a]
- Auswaschungsfaktor
- Sickerwassermenge [mm a[¬]]

Der potenzielle N-Austrag wird aus folgenden Parametern ermittelt:

- N-Emission
- Netto-Mineralisation
- Netto-Immobilisation
- · Denitrifikation im Wurzelraum

Abbildung 22 zeigt den Vergleich der auf diese Weise abgeschätzten potenziellen Nitratkonzentrationen des Sickerwassers für 48 verschiedene Typflächen in Niedersachen mit den anhand von Exzess- N_2 -Messwerten berechneten Nitrateintragskonzentrationen zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (NO_3 t0).

Die Nitrateintragskonzentrationen der beprobten Grundwassermessstellen wurden den zugehörigen Typflächen zugewiesen. Für den Vergleich wurden nur Typflächen herangezogen, für die mindestens 5 Messwerte vorlagen, da das Einzugsgebiet jeder einzelnen beprobten Grundwassermessstelle nur eine kleine Fläche der entsprechenden Typfläche repräsentiert. Die Mittelwerte der Nitrateintragskonzentrationen pro Typfläche wurden den prognostizierten Nitratkonzentrationen im Sickerwasser gegenübergestellt.

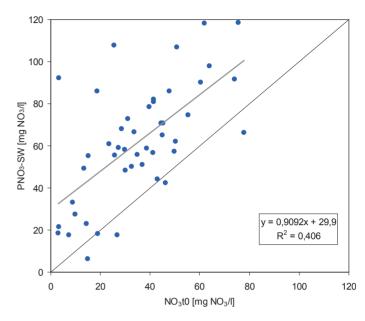


Abb. 22: Vergleich der potenziellen Nitratkonzentrationen im Sickerwasser (P NO₃-SW) mit der berechneten Nitrateintragskonzentrationen ins Grundwasser (NO₃t0)

Die Auswertung von insgesamt 1066 Messwerten verteilt auf 48 Typflächen (pro Typfläche minimal 5 und maximal 108 NO_3 t0 Werte) ergab eine signifikante lineare Korrelation zwischen den prognostizierten Nitratkonzentrationen des Sickerwassers und den Nitrateintragskonzentrationen (Pearsons-Korrelationskoeffizient R = 0,64, bei hohem Signifikanzniveau P < 0,001).

Insgesamt liegen die Nitrateintragskonzentrationen im Durchschnitt um ca. 24 mg NO₃/l niedriger als die prognostizierten Nitratkonzentrationen im Sickerwasser, steigen aber in etwa parallel mit diesen an. Beim Vergleich beider Methoden zeigt sich, dass bei Typflächen, für die hohe Nitratkonzentrationen im Sickerwasser prognostiziert werden, im Mittel auch hohe Nitrateintragskonzentrationen nachweisbar sind.

7.5 Exemplarische Abschätzung des Beitrags der Denitrifikation am guten chemischen Zustand von Grundwässern in Niedersachen

Die Europäische Wasserrahmenrichtlinie wurde im Jahr 2000 verabschiedet, worin sich die Mitgliedstaaten verpflichten, innerhalb von 15 Jahren sowohl qualitativ als auch quantitativ den "guten chemischen Zustand" von Grund- und Oberflächengewässern zu erreichen.

Ein wesentliches Merkmal des guten chemischen Zustandes von Grundwasserkörpern ist die Nitratkonzentration im Grundwasser ohne Berücksichtigung der Denitrifikation. Um den Einfluss der Denitrifikation am chemischen Zustand der Grundwässer verschiedener Grundwasserkörper abschätzen zu können, wurde der landesweite Datensatz zur Bewertung der verschiedenen Grundwasserkörper in Niedersachsen herangezogen. Grundwasserkörper, für die nicht mehr als 10 Messwerte für Nitrat und Exzess-N2 zur Verfügung standen, wurden als nicht bewertet klassifiziert. Die Bewertung kann lediglich exemplarisch erfolgen, da für eine Reihe von Grundwasserkörpern bislang keine Exzess-N2-Daten vorliegen (z.B GWK im Hase-Einzugsgebiet). Die Differenz aus tatsächlicher Nitratimmission (NO₃t0) und aktuell gemessener Nitratkonzentration ergibt den Beitrag der Denitrifikation (Exzess-N₂) zum aktuellen chemischen Zustand des Grundwassers in Hinblick auf den Güteparameter Nitrat.

Die Grundwasserkörper wurden in 4 Klassen entsprechend dem Median der gemessenen Nitratbelastung bzw. der berechneten Nitrateintragskonzentration eingeteilt. Die Klassen sehr gering belastet, gering belastet, belastet und stark belastet entsprechen Nitrat- bzw. Nitrateintragskonzentrationen von <10, 25, 50 bzw. >50 mg/l. Diese Enteilung entspricht den Klassen IV, V, VI aus Tabelle 11. Die Klasse stark belastet entspricht dabei der Vereinigung der Güteklassen VII und VIII.

Von den 43 Grundwasserkörpern in Niedersachsen, für die Messwerte vorlagen, wurden 16 Grundwasserkörper aufgrund ihrer geringen Datenlage (< 10 Messwerte) als nicht bewertet ausgewiesen. Von den restlichen 27 Grundwasserkörpern wurden 21 als sehr gering, 3 als gering und 3 als belastet hinsichtlich ihrer Nitratkonzentrationen bewertet. Keiner der Grundwasserkörper zeigte Nitratkonzentrationen, die im Median den Nitratgrenzwert der TrinkwV von 50 mg/l überschritten. Werden die Grundwasserkörper hingegen nach der berechneten Nitrateintragskonzentration bewertet, fallen deutlich mehr Grundwasserkörper in die Klasse belastet und 5 sogar in die Klasse stark belastet. Von den 27 bewerteten Grundwasserkörpern wurden 5 als sehr gering belastet, 5 als

gering belastet, 12 als belastet und 5 als stark belastet eingestuft. Dies entspricht nahezu 60 % der bewerteten Grundwasserkörper.

Die Exzess- N_2 -Konzentrationen geben an, wie viel Nitrat bereits zu N_2 auf dem Fließweg des Grundwassers reduziert wurde.

Sie sind somit ein quantitatives Maß für die Denitrifikation und machen im Mittel 60 % der medianen Nitrateintragskonzentrationen in den untersuchten Grundwasserkörpern aus. Mit anderen Worten: die ursprünglichen Nitrateinträge wurden durch Denitrifikation um etwa 60 % vermindert. Die Spannweite der Exzess-N2-Konzentration lag bei den bewerteten Grundwasserkörpern zwischen 15 und nahe 100 % der Nitrateintragskonzentrationen. Dies unterstreicht die herausragende Bedeutung der Denitrifikation im Hinblick auf den chemischen Zustand der Grundwässer in den Niedersächsischen Grundwasserkörpern. Vor diesem Hintergrund kann die N₂/Ar-Methode auch als Instrument zur langfristigen Erfolgskontrolle von Bewirtschaftungsplänen und von Maßnahmenprogrammen zur Erreichung des "guten chemischen Zustands" (EU-WRRL) von Grundwässern auf Grundwasserkörperebene herangezogen werden.

8 Fazit und Ausblick

Die N_2 /Ar-Methode ist grundsätzlich im Rahmen der Prioritätensetzung und der Erfolgskontrolle in Trinkwassergewinnungsgebieten anwendbar. Die unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten der Methode werden an den Projektgebieten Forst Esloh und Rühen sowie an den landesweiten Messdaten (Stand: 2009) verdeutlicht. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten auf landesweiter und gebietsbezogener Ebene zeigen die Bedeutung und die Notwendigkeit, die Methode in der Praxis zu etablieren. Die im Rahmen des Projektes ermittelten Messergebnisse belegen, dass die Methode ausreichend valide ist, um diese im Grundwassermonitoring einzusetzen.

Die Erfolgskontrolle im oberflächennahen Grundwasser ist ein wesentlicher Bestandteil im Kooperationsmodell und erfolgt ausschließlich über den Parameter Nitrat, unabhängig davon, ob möglicherweise ein denitrifikativer Nitratabbau stattfindet. Vor diesem Hintergrund ist an den Erfolgskontrollmessstellen eine Messung des Exzess- N_2 über die N_2/Ar -Methode zu empfehlen. Bei Messstellen mit nennenswerter Denitrifikation (> 10 mg NO_3/I) sollte der Parameter Exzess- N_2 mit in das Untersuchungsprogramm aufgenommen werden.

Die Maßnahmen zum nitratbezogenen Grundwasserschutz müssen so effektiv wie möglich umgesetzt werden. Dies setzt eine optimale Prioritätensetzung voraus. Der Einsatz der N_2 /Ar-Methode kann in diesem Zusammenhang zu einer weiteren Differenzierung führen, insbesondere vor dem Hintergrund immer knapper werdender Finanzmittel. Besonders effektive Maßnahmen zum Grundwasserschutz sind in Teileinzugsgebieten mit hoher Grundwasserschutzpriorität einzusetzen.

Eine Anwendung in der Praxis ist jedoch nur möglich, wenn die Messung des Exzess-N₂ über die N₂/Ar-Methode auch als Untersuchungsparameter durch Labore angeboten wird. Die Messtechnik sowie die Bereitschaft der Labore, die N₂/Ar-Methode in den Leistungsumfang mit aufzunehmen, sind grundsätzlich vorhanden. Die Einführung der Methode ist nach Aussagen befragter Labore letztendlich abhängig von der Nachfrage. Eine Normierung der Methode zur Bestimmung des Exzess-N₂ war nicht Ziel des Projektes. Um eine Vergleichbarkeit der Messungen unterschiedlicher Labore zu gewährleisten, wird die Durchführung von Ringversuchen zwischen den Laboren empfohlen.

Die Erfassung des Exzess- N_2 im Grundwasser gibt einen Überblick über die aktuell ablaufende Denitrifikation. Bei fortwährend hohen N-Emissionen aus ackerbaulich genutzten Flächen bekommt die Frage der Nachhaltigkeit der Denitrifikation zunehmende Bedeutung. Hierzu sind Kenntnisse zur Verbreitung reaktiven Materials (Kohlenstoff, Sulfide) nötig. Der Datenbestand hierzu ist bislang defizitär. Untersuchungen zu Vorräten reaktiven Materials in den Grundwasserleitern und auch Trennschichten können durch Informationen zur aktuellen Denitrifikation und insbesondere zum Reaktionsfortschritt der Denitrifikation gezielter angelegt werden.

9 Literaturverzeichnis

- BÖHLKE, J. K. & DENVER, J. M. (1995): Combined use of groundwater dating, chemical and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic Coastal Plain, Maryland, Water Resour. Res., 31, 2319-2339.
- DVWG (2011): Grundsätze der Grundwasserprobenahme aus Grundwassermessstellen. DVGW, Bonn.
- ESCHENBACH, W. & WELL, R. (2012): (submitted) Predicting long-term denitrification capacity of sandy aquifers from incubation experiments and sediment properties, Biogeosciences.
- ESCHENBACH, W. (2012): Bestimmung der Denitrifikation mit der N₂/Ar-Methode und der 15N-push-pull Technik. Denitrifikation in Niedersachsen. Vortrag Tagung Denitrifikation in Niedersachsen, 18.4.2012. http://www.lbeg.niedersachsen.de/portal/live.php?navigation id=27762&article id=105525& psmand=4.
- GÄTH, S., ANTONY, F., BECKER, K.-W., GERIES, H., HÖPER, H., KERSEBAUM, C. & NIEDER, R. (1997): Bewertung der standörtlichen Denitrifikationsleistung und des Mineralisations-/Immobilisationspotenzials von Böden und Bodennutzungssystemen. Mitt. Dt. Bodenkdl. Ges. 85: 1373–1376; modifiziert von HÖPER H. (2005), unveröffentlichtes Arbeitspapier.
- GEOBERICHTE 2 (2007): Diffuse Nitrat- und Phosphatbelastung. Ergebnisse der Bestandsaufnahme der EUWRRL in Niedersachsen. LBEG. Hannover.
- GREEN, T. C., PUCKETT, L. J., BÖHLKE, J. K., BEKINS, B. A., PHILLIPS, S. P., KAUFFMAN, L. J., DENVER, J. M. & JOHNSON, H. M. (2008): Limited occurance of denitrification in four shallow aquifers in agricultural areas of the United States, J. Environ. Qual., 37, 994-1009.
- HEIDT & PETERS (2006): Hydrogeologisches Gutachten.

 Bemessung und Gliederung eines Wasserschutzgebietes für die Wassergewinnungsanlagen des Wasserwerks Rühen. LSW LandE-Stadtwerke Wolfsburg GmbH & Co. KG.
- HÖPER, H., FIER, A. & SCHÄFER, W. (2012): Stickstoffüberschuss und -eintrag in das Grundwasser. Vortrag Tagung Denitrifikation in Niedersachsen, 18.4.2012. http://www.lbeg.niedersachsen.de/portal/live.php?navigation_id=27762&article_id=105525&_psmand=4.
- KANA, T. M., DARKANGELO, C., HUNT, M. D., OLDHAM, J. B., BENNETT, G. E. & CORNWELL, J. C. (1994): Membrane

- inlet mass-spectrometer for rapid high precision determination of N2, O2 and Ar in environmental water samples. Anal. Chem., 66, 4166-4170.
- KÖHLER, K. & W.H.M. DUIJNISVELD (2000): Entwicklung eines Auswerteverfahrens zur Berechnung der Nitratauswaschung aus Nmin-Meßwerten und die Weiterentwicklung einer Methode zur Quantifizierung der Nitratauswaschungsgefahr. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Arch.-Nr. 0119954, Hannover.
- KÖLLE W., STREBEL, O. & BÖTTCHER, J. (1985): Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. Water supply 3, p. 35 40.
- KONRAD, C. (2007): Methoden zur Bestimmung des Umsatzes von Stickstoff, dargestellt für drei pleistozäne Grundwasserleiter Norddeutschlands. Disseration TU Dresden.
- MU 2005 / NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT UND KLIMASCHUTZ (2005): Zustandseinschätzung des Grundwassers. http://www.umwelt.niedersachsen.de/themen/wasser/egwasserrahmenrichtlinie/zustand_gewaesser/grundwasser/8094.html
- MU 2007a / NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UM-WELT UND KLIMASCHUTZ (2007): Prioritätenprogramm Trinkwasserschutz (Entwurf). Hannover
- MU 2011 / NIEDERSÄCHSISCHES MINISTERIUM FÜR UMWELT UND KLIMASCHUTZ (2011): Umweltbericht 2010 Niedersachsen. http://www.mu1.niedersachsen.de/umwelt bericht_2010/schutzgueter/wasserressourcen_und_wasserqualitaet/grundwasser/nitrat/88735.html
- RIVETT, M. O., BUSS, S. R., MORGAN, P., SMITH, J. W. N. & BEMMENT, C. D. (2008): Nitrate attenuation in groundwater: A review of biogeochemical controlling processes, Water Res., 42, 4215-4232, 10.1016/j.watres.2008.07.020.
- ROGGE & Co. (2003): Hydrogeologisches Fachgutachten und Bericht zum Grundwasserströmungsmodell zum wasserrechtlichen Bewilligungsantrag für das Wassergewinnungsgebiet Forst Esloh. Rogge & Co. Hydrogeologie GmbH. Auftraggeber Wasserverband Garbsen-Neustadt a. Rbge.
- VISSER, A., BROERS, H. P. & BIERKENS, M. F. P. (2007): Dating degassed groundwater with H-3/He-3, Water Resources Research, 43, 14, W10434.

- VISSER, A., SCHAAP, J. D., BROERS, H. P. & BIERKENS, M. F. P. (2008): Degassing of H-3/He-3, CFCs and SF6 by denitrification: Measurements and two-phase transport simulations, J. Contam. Hydrol., 103, 206-218, 10.1016/j.jconhyd.2008.10.013.
- VOGEL, J. C., TALMA, A. S. & HEATON, T. H. E. (1981): Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater, J. Hydr., 50, 191-200.
- Weiss, R. F. (1970): Solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. Deep-Sea Research, 17, 721-&.
- Well, R., Eschenbach, W., Flessa, H., von der Heide, C. & Weymann, D. (2012): (submitted) Are dual isotope and isotopomer ratios of N_2O useful indicators for N_2O turnover during denitrification in nitrate-contaminated aquifers, Geochim. Cosmochim. Acta.
- WEYMANN, D., GEISTLINGER, H., WELL, R., VON DER HEIDE, C. & FLESSA, H. (2010): Kinetics of N2O production and reduction in a nitrate-contaminated aquifer inferred from laboratory incubation experiments, Biogeosciences, 7, 1953-1972, 10.5194/bg-7-1953-2010, 2010.
- WEYMANN, D., WELL, R., FLESSA, H., VON DER HEIDE, C., DEURER, M., MEYER, K., KONRAD, C. & WALTHER, W. (2008): Groundwater N_2O emission factors of nitrate-contaminated aquifers as derived from denitrification progress and N_2O accumulation, Biogeosciences, 5, 1215-1226.