Bestimmung des Exzess-Stickstoffes in Grundwasser mit der Stickstoff / Argon-Methode an ausgewählten Pilotmessstellen in Nordrhein-Westfalen

Vorgelegt von

Christiane Schwanekamp

an der

Hochschule Niederrhein

Zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

2017

Persönliche Angaben:

Name: Christiane Schwanekamp

Matrikel-Nr.: 962554

Studiengang: Master Angewandte Chemie

Schwerpunkt: Instrumentelle Analytik und Labormanagement

Betreut und geprüft von:

Erstprüfer: Prof. Dr. Martin Jäger
Zweitprüfer: Prof. Dr. Anna Nickisch-Hartfiel

Mitwirkende Unternehmen / Kooperationspartner:

Hochschule Niederrhein
Reinarzstr. 49
47805 Krefeld

GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH
Daimlerring 37
31135 Hildesheim

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen
Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen

Ich versichere, dass ich die vorliegende Abschlussarbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht verwendet und die den benutzen Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen deutlich als solche gekennzeichnet habe.

Diese Abschlussarbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland als Prüfungsarbeit vorgelegt.

Ort, Datum und Unterschrift

Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meiner Familie bedanken. Bei meinen Eltern Bärbel und Andreas, für die seelische und moralische Unterstützung. Ich bin sehr dankbar, dass sie mich für die Zeit der Bearbeitung wieder bei sich aufgenommen haben. Bei meinen Großeltern Elfriede und Rudolf für die finanzielle Unterstützung. Ohne diese hätte ich mein Masterstudium nicht so sorgenlos bestreiten können. Danken möchte ich auch meinen Freund Yves und meiner Schwester Silvia für die Unterstützung, die sie mir geleistet haben.

Des Weiteren bedanke ich mich bei dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (LANUV), insbesondere bei Frau Dr. Bergmann, für die Finanzierung des Projektes, die Verfügungsstellung der Messstellen, die dazugehörigen Dokumente und der sehr guten Zusammenarbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Firma GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH in Hildesheim. Bei Herrn Dr. Deyerling für die Möglichkeit bei der Probenahme und Analyse dabei zu sein, aber auch für die Beantwortung meiner Fragen. Bei den Mitarbeitern, die die Proben gezogen und analysiert haben. Vielen Dank, dass ich jeden Schritt begleiten konnte.

Zum Schluss bedanke ich mich bei meinem Betreuer seitens der Hochschule Niederrhein, Herr Prof. Dr. Jäger, für die gute Betreuung und bei Frau Prof. Dr. Nickisch-Hartfiel, dass Sie sich als Zweitprüferin zur Verfügung gestellt hat.

Zusammenfassung

Stickstoff ist ein unentbehrlicher Nährstoff und ein elementarer Baustein aller Lebewesen. Pflanzen benötigen dieses Element für ihr Wachstum. Um eine ausreichende Ernte zu erlangen und die Bodenfruchtbarkeit zu erhalten, bringen Landwirte Stickstoff in Form von Dünger auf ihre Felder.

Wird der zugefügte Nährstoff nicht komplett von der Pflanze aufgenommen, entsteht ein Überschuss. Dieser kann als Nitrat-Stickstoff durch Niederschläge ins Grundwasser gelangen.

Im Boden und im Grundwasser sorgen Mikroorganismen dafür, dass Nitrat abgebaut wird. Jede Form der Nitratreduktion hat eine zunehmende Erschöpfung der Abbaukapazität zur Folge. Das bedeutet, dass ein Grundwasserleiter unter Umständen sein Nitratabbauvermögen verlieren kann.

Bei einer Denitrifikation wird das Nitrat über mehrere Stufen zu elementarem Stickstoff abgebaut. In Grundwasserleitern sind die chemo-organotrophe und die chemo-lithoautotrophe Denitrifikationen die wirksamsten Nitratsenker (Konrad C. 2007).

Bei der chemo-organotrophe Denitrifikation gewinnen die Mikroorganismen ihre Energie aus der Oxidation organischer Substanzen, zum Beispiel aus Kohlenstoffquellen. Bei der chemo-lithoautotrophen Denitrifikation hingegen verstoffwechseln die Mikroorganismen anorganische Substanzen, wie Pyrit.

Damit eine vollständige Denitrifikation stattfinden kann, müssen Einflussgrößen, wie Verfügbarkeit von Reduktionsmitteln, anaerobe Bedingungen, pH-Wert und Temperatur übereinstimmen.

Die Grundwasserverordnung nennt einen Schwellenwert (Qualitätsnorm) von 50 mg/L Nitrat im Grundwasser (Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz 2010). In vielen Bereichen Deutschlands wird dieser Wert überschritten. Auf Grund des schlechten Zustandes deutscher Gewässer und der Annahme, dass Deutschland versäumt habe strengere Maßnahmen zu ergreifen, um diese Situation zu verbessern, hat die EU-Kommission die Bundesrepublik Deutschland vor dem Europäischen Gerichtshof verklagt.

Die hier angewandte Stickstoff / Argon-Methode (N_2/Ar-Methode) soll helfen das Vermögen der Denitrifikation im Grundwasser beurteilen zu können. Das Prinzip beruht auf der Messung des Verhältnisses der gelösten Gase Stickstoff und Argon im Grundwasser. Dadurch kann ein Überschuss an Stickstoff (Exzess-N_2) ermittelt werden, der aus einer Denitrifikation stammt. Des Weiteren kann eine Nitrateintragskonzentration zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung berechnet werden. Diese zeigt die tatsächliche Belastung des Grundwassers an.

Bei den Wasserversorgern, die das Grundwasser nutzen, besteht ein generelles Interesse an der N_2/Ar-Methode.

Die 74 Grundwassermessstellen aus Nordrhein-Westfalen, die untersucht worden sind, wurden einschließlich der Messdaten von dem Landesamt für Natur, Umwelt und

Verbraucherschutz (LANUV) zur Verfügung gestellt. Die Studie wurde in Zusammenarbeit mit der LANUV, Hochschule Niederrhein und GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH durchgeführt.

Wie praktikabel die N_2/Ar-Methode für das Land NRW ist, wird zurzeit vom LANUV getestet.

Die Gase Stickstoff und Argon wurden mit einem Membran-Einlass-Massenspektrometer (MIMS) gemessen, das von der Firma GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH zur Verfügung gestellt wurde. Im Vergleich zu einem Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor hat sich dieses System als schneller und wirtschaftlicher dargestellt.

Die Untersuchungen der verschiedenen Grundwässer im Norden von NRW haben gezeigt, dass anhand einer Einteilung der Exzess-N_2-Werte und dem Reaktionsfortschritt eine Beurteilung, ob eine Grundwassermessstelle eine gute Denitrifikation zeigt, möglich ist. Allerdings gibt es Ungenauigkeiten und Minderbefunde durch eventuelle Entgasungen. Durch diese Minderbefunde kann die Denitrifikation unterschätzt werden, wie auch die Bestimmung der Nitrateintragskonzentration.

Um die erlangten Erkenntnisse zu bestätigen und weitere Zusammenhänge zu verdeutlichen, sollten sowohl eine räumliche, als auch eine zeitliche Ausdehnung der Messungen erfolgen.

Durch ein Monitoring könnte die Schwankung der Denitrifikation beurteilt und ein Verlust der Fähigkeit zur Denitrifikation ermittelt werden. Dadurch könnten Maßnahmen auf die jeweilige Situation vorausschauend abgestimmt werden.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit die Analyse weiter zu automatisieren, zum Beispiel durch einen Autosampler. Eine andere Möglichkeit wäre die Transportfähigkeit des Membran-Einlass-Spektrometers zu testen, um Messungen direkt vor Ort durchzuführen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis 8

Tabellenverzeichnis 9

1. Einleitung 10

1.1 Aufgabenstellung 11

1.2 Aufbau der Arbeit 11

2. Grundlagen 13

2.1 Stickstoffkreislauf und Umweltbelastung 13

2.2 Mögliche Nitrat-Umsetzungsprozesse 18

2.3 Nitratsituation in NRW und Deutschland 22

2.4 Die politische Auswirkung der Nitratbelastung 31

3. Traditionelle Methoden zur Beurteilung der Grundwasserqualität 38

3.1 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) nach DIN EN 1484 38

3.2 Bestimmung von Ammonium, Nitrat, Nitrit und Phosphat im Wasser mittels kontinuierlichem Fluss-Analysatorsystem und Photometrie 38

3.3 Bestimmung der Anionen Nitrat, Chlorid und Sulfat mittels Ionenchromatographie laut DIN EN ISO 10304-1 (D20) 39

3.4 Bestimmung der Hydrogencarbonat-Konzentration über die Säure-/ Basenkapazität gemäß DEV-D8 38405 39

4. Die N_2/Ar-Methode 41

4.1 Die Theorie der N_2/Ar-Methode 41

4.2 Gerätetechnische Umsetzung 42

4.3 Vergleich der N_2/Ar-Methode mit den traditionellen Methoden 44

4.4 Berechnung des Exzess-Stickstoffes 45

5. Grundwasser 48

5.1 Auswahlkriterien für die 74 Grundwassermessstellen 48

5.2 Probenahme aus Grundwasser 50

6. Versuchsansatz / Durchführung 53

6.1 Durchführung der N_2/Ar-Bestimmung mit der MIMS 53

6.1.1 Herstellung von Standards 53

6.1.2 Messung der Standards und der Grundwasserproben 53

6.2 Das verwendete Membran-Einlass-Massenspektrometer 55

7 Ergebnisse 56

7.1 Vergleich von veröffentlichten Trinkwasseranalysen im Bereich der 74 Grundwassermessstellen 56

7.2 Markteinschätzung zum Anwendungsbedarf der N_2/Ar-Methode 57

7.3 Ergebnisse der Analyse der Grundwasserproben ... 58
7.3.1 Betrachtung der Exzess-N_2-Werte ... 59
7.3.2 Nitrateintragskonzentration / Reaktionsfortschritt ... 61
7.3.3 Gelöster organischer gebundener Kohlenstoff (DOC) ... 64
7.3.4 Betrachtung des pH-Wertes ... 65
7.3.5 Betrachtung der Temperatur ... 65
7.3.6 Betrachtung des Sauerstoff-Gehaltes ... 66
7.3.7 Betrachtung des Nitrat-Gehaltes ... 67
7.3.8 Betrachtung des Sulfat/Chlorid-Verhältnisses ... 69
7.3.9 Messstellen mit Anzeichen auf Entgasung ... 69
7.4 Ergebnis der Wiederholungsmessung ... 72
8. Diskussion ... 75
8.1 Probenahme ... 75
8.2 Trinkwasseranalyse ... 75
8.3 Marktanalyse ... 75
8.4 Analyse der Grundwasserproben ... 76
8.5 Betrachtung der Problematik der Entgasung ... 79
8.6 Vergleich der Ergebnisse mit denen aus dem vorigen Jahr ... 80
8.7 Methode ... 80
9 Fazit ... 82
9.1 Trinkwasseranalysen ... 82
9.2 Beantwortung der Fragestellungen ... 82
9.3 Umfang der Analyse ... 84
10 Ausblick ... 85
Literaturverzeichnis ... 86
I. Anhang ... 91
II. Anhang: Angewandte Verfahren ... 93
III. Anhang: Umrechnung Exzess-N_2 ... 93

Auf der CD:

IV. Trinkwasseranalyse-Ergebnisse

V. Werte aus ELWAS-WEB

VI. Probenahmeprotokolle

VII. Rohdaten von der GBA

VIII. Messergebnisse

IX. Auswertung mit Berücksichtigung der Entgasung

X. Wiederholungsmessung

Auf der letzten Seite befindet sich ein Abkürzungsverzeichnis zum Ausklappen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufes (Henn-Sax M. 2015).....14
Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Nitratauswaschung (YARA GmbH & Co. KG 2011).....16
Abbildung 2-3: Räumliche Verteilung der Messstellen / Messstellenmittelwerte für 2010-2013 (Neumann P. et al. 2014).....25
Abbildung 2-4: Verteilung der Nitratkonzentration im Grundwasser gegliedert nach der dominierenden Landnutzung im Umfeld von Grundwassermessstellen (2010) (Arle J. et al. 2013).....26
Abbildung 2-5: Gesamtsituation Nitrat von Deutschland für den Überwachungszeitraum 2008-2010 (EUA-Messnetz) (Keppner L. et al. 2012).....28
Abbildung 2-6: Häufigkeitsverteilung der mittleren Nitratgehalte im Zeitraum von 1992 bis 1994 (blau) und von 2008 bis 2010 (rot) (Keppner L. et al. 2012).....29
Abbildung 2-7: Häufigkeitsverteilungen der mittleren Nitratgehalte des alten Belastungsmessnetzes (hinten) und des neuen EU-Nitratmessnetzes (vorne) für den Zeitraum 2008 – 2011 (Keppner L. et al. 2017).....30
Abbildung 2-8: Stickstoffeinträge aus Punkt- und diffusen Quellen in die Oberflächengewässer in Deutschland (Keppner L. et al. 2012).....30
Abbildung 2-9: Prognose der Zielerreichung - Chemie Grundwasser (MKULNV 2015a).....33
Abbildung 2-10: Prognose der Zielerreichung - Nitrat Grundwasser (Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen 2015a).....34
Abbildung 5-1: Lage der ausgewählten Messstellen.....49
Abbildung 5-2: Grundwassermessstelle mit Pump- und Probenahmevorrichtung.....50
Abbildung 5-3: links Entnahmestelle mit Probenahmehahn; rechts Probenahmebehälter mit Sonden.....51
Abbildung 5-4: Probenahmegefäße.....52
Abbildung 7-1: Verteilung der Trinkwasseranalyseergebnisse aus dem Jahre 2015/16 von 40 Wasserwerken aus dem Münsterland.....57
Abbildung 7-2: Verteilung der 74 Grundwassermessstellen in Bezug auf den Exzess-N_2-Gehalt.....60
Abbildung 7-3: Geographische Darstellungen der Messstellen mit Exzess-$N_2 \leq 10$ mg/L (rot) und > 10 mg/L (grün).....61
Abbildung 7-4: Nitrateintragskonzentration aller 74 Messstellen; Blau der Nitrat-Anteil, Rot der Exzess-N_2-Anteil umgerechnet in Nitrat.....62
Abbildung 7-5: Häufigkeiten der Messstellen aufgeteilt in verschiedene Klassen des Reaktionsfortschritts.....63
Abbildung 7-6: Verteilung der Messstellen in den verschiedenen DOC-Konzentrationsbereichen.....64
Abbildung 7-7: Verteilung der Messstellen bezüglich der pH-Werte; Blau: Werte aus dem Projekt; Rot: Werte aus vorheriger Messung, die von der ELWAS-WEB-Seite zusammengestellt wurde.....65
Abbildung 7-8: Temperaturverteilung der Grundwassermessstellen.....66
Abbildung 7-9: Beziehung zwischen der Temperatur und dem Gehalt an Exzess-Stickstoff.....66

Abbildung 7-10: Beziehung zwischen Sauerstoff- und Exzess-N_2-Gehalt 67
Abbildung 7-11: Geographische Darstellung der 74 Grundwassermessstellen anhand der Nitrat-Konzentration 68
Abbildung 7-12: Relation zwischen Sulfat/Chlorid-Mol-Verhältnis und Exzess-Stickstoff-Gehalt 69
Abbildung 7-13: Verteilung der Exzess-N_2-Werte unter Berücksichtigung der Entgasung 70
Abbildung 7-14: Verteilung der Messstellen in Bezug auf den Reaktionsfortschritt mit Berücksichtigung der Entgasung 71
Abbildung 7-15: Nitrateintragskonzentration der 44 Grundwassermessstellen; der Exzess-N_2-Gehalt ist umgerechnet in mgNO_3/L 72
Abbildung 7-16: Vergleich der Sauerstoff-Gehalte zwischen der ersten (blau) und der zweiten (rot) Messung 73
Abbildung 7-17: Vergleich der Stickstoff-Werte (links) und Argon-Werte (rechts) jeweils mit der ersten (blau) und der zweiten (rot) Messung 73
Abbildung 7-18: Vergleich der Exzess-N_2 mit der ersten (blau) und der zweiten (rot) Messung 74

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Mögliche Nitrat-Umsatzprozesse (in Anlehnung an (Konrad C. 2007)) 18
Tabelle 2-2: Anzahl und Anteil der Messstellen mit Überschreitungen der Qualitätsnorm im Zeitabschnitt 2010 bis 2013 (Neumann P. et al. 2014) 24
Tabelle 2-3: Importe an Wirtschaftsdünger aus den Niederlanden nach NRW (2013) (Bergers M. 2014) 26
Tabelle 4-1: Gleichgewichtskonzentrationen von N_2 und Ar für Süßwasser in Abhängigkeit von der Wassertemperatur 45
Tabelle 5-1: Anzahl der Messstellen bezogen auf den Grundwasserkörper 49
Tabelle 7-1: Einteilung der Exzess-N_2-Gehalte nach Konzentrationsbereichen 59
Tabelle 7-2: Verteilung der Messstellen nach Einzugsgebieten und zugehörige Exzess-N_2-Gehalte 60
Tabelle 7-3: Verteilung der Grundwassermessstellen nach Nitrat-Konzentrationsbereiche zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (Nitrateintragskonzentration) und der Probenahme (gemessene Nitratkonzentration) 63
Tabelle I-1: Statistische Kennzahlen der ausgewerteten Grundwassermessstellen und Rohwasserbrunnen zu Anzahl und Anteil an Überschreitungen der Qualitätsnorm durch die Messstellenmittelwerte im Zeitabschnitt 2010-2013 (Neumann P. et al. 2014) 91
Tabelle I-2: Statistische Kennzahlen der ausgewerteten Grundwassermessstellen und Rohwasserbrunnen zu Anzahl und Anteil an Überschreitungen der Qualitätsnorm durch die Messstellenmittelwerte im Zeitabschnitt 2010-2013 / Fortsetzung (Neumann P. et al. 2014) 92
Tabelle II-1: Angewandte Verfahren 93

1. Einleitung

Zurzeit wird in den Nachrichten das Thema Qualität des Grundwassers intensiv besprochen. Darin heißt es, dass die Grundwässer, Trinkwässer und andere Gewässer durch die von der Landwirtschaft aufgebrachte Gülle leiden (Brand K. 2017).

Grundwasser ist lebensnotwendig und die Erhaltung von hoher Qualität ist von großer Bedeutung. Es ist ein unterirdisches Wasser, das durch Versickern von Niederschlägen und Oberflächenwasser in Gesteinskörper eindringt und dort zusammenhängende Hohlräume ausfüllt. Grundwasser befindet sich in porösen oder klüftigen Gesteinen, den Grundwasserleitern, auch Aquifere genannt. Es sitzt auf Grundwassernichtleitern auf, die beispielsweise aus Ton bestehen. Zu Grundwasserleitern zählen zum Beispiel Sandsteine oder geklüftete Kalke. Bei dem Prozess des Versickerns von Regen- oder Oberflächenwasser wird das Wasser gefiltert und gereinigt (A. Heintz und G. A. Reinhardt 1996).

In der Bodenzone und den Grundwasserleitern findet zunächst eine Nitrifikation, dann eine Denitrifikation statt, wo Nitrat über mehrere Stufen zu molekularem Stickstoff abgebaut wird. Das natürliche Abbaupotenzial ist im Untergrund nicht überall vorhanden. Wenn doch, kann es sich in der Regel nicht regenerieren. Das bedeutet, dass eine Nitratreduktion eine zunehmende Erschöpfung der Abbaukapazität zur Folge hat. Ein Grundwasserleiter kann unter ungünstigen Bedingungen nach wenigen Jahren oder Jahrzehnten sein Nitratabbauvermögen verlieren (Cremer N. 2015).

Das Grundwasser muss bestmöglich geschützt werden. Aus diesem Grund sollte der Stickstoff-Eintrag verringert, die Fähigkeit des Nitratabbaus erhalten und eine Erschöpfung verhindert werden. Dies wäre möglich, wenn das Vermögen kontinuierlich überprüft und rechtzeitig Gegenmaßnahmen getroffen werden.

Die Denitrifikation ist nicht direkt bestimmbar. Die Stickstoff / Argon-Methode (N_2/Ar-Methode) ist ein Untersuchungsverfahren, das den durch die Denitrifikation entstandenen molekularen Stickstoff (Exzess-N_2) erfasst. Anhand dieser Analysemöglichkeit sollen schnelle und effektive Aussagen über das Denitrifikationsvermögen im Grundwasser getroffen werden. Des Weiteren soll sie helfen Modelle zu entwickeln, um Vorhersagen über die Nitratsituation treffen zu können.

Die Messstellen für die Grundwasserproben und die Daten wurden von dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz (LANUV) zur Verfügung gestellt und das Projekt durch das Land NRW finanziert. Die Untersuchungen basieren auf einem Kooperationsvertrag zwischen LANUV, Hochschule Niederrhein und GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH.

1.1 Aufgabenstellung

Das Ziel der Masterarbeit ist die Bestimmung des Exzess-Stickstoffes in Grundwasser mit der Stickstoff / Argon-Methode an ausgewählten Pilotmessstellen in Nordrhein-Westfalen.

Die wichtigste Aufgabe ist, ob die N_2 / Ar- Methode geeignet ist, anhand eines Monitorings die Denitrifikation im Grundwasser beurteilen zu können, Modelle zu entwickeln bzw. zu validieren und auf Basis des verbesserten Wissens einem möglichen Verlust dieser Fähigkeit vorzugreifen.

In diesem Zusammenhang werden folgende Fragen beantwortet:

1. Wie könnte die gerätetechnische Umsetzung aussehen?
2. Besteht in NRW eine Nachfrage / ein Interesse an dieser Methode?
3. Wie können die Exzess-N_2-Werte am besten beurteilt / eingeteilt werden?
4. Welche neuen Erkenntnisse liefert diese Methode?
5. Ist ein Sauerstoff-Gehalt < 2 mg/L nötig, damit eine Denitrifikation stattfinden kann? (Stellt dieser Wert schon anaerobe Bedingungen dar?)
6. Inwieweit hilft das Sulfat / Chlorid-Mol-Verhältnis von > 0,6 bei der Beurteilung, ob eine Denitrifikation abläuft oder nicht?
7. Was besagt die Methode über die Situation der Grundwässer?

1.2 Aufbau der Arbeit

In Kapitel 2 Grundlagen, geht es um die Bedeutung von Nitrat in der Umwelt und deren Auswirkungen. Anschließend wird auf die Nitrat-Umsetzungsprozesse eingegangen. Hier wird die Denitrifikation näher beschrieben. Weiterhin wird die Nitratsituation in Nordrhein-Westfalen und Deutschland beschrieben und Richtlinien und Verordnungen von der Europäischen Union und Deutschlands erläutert.

Für die Einschätzung der Nitratsituation und der Denitrifikation im Grundwasser gibt es bereits einige Methoden („Traditionelle Methoden“), wie die Bestimmung von Nitrat, Sulfat und Hydrogencarbonat. Diese werden in Kapitel 3 dargestellt.

Kapitel 4 beschreibt die N_2 / Ar-Methode und deren gerätetechnische Umsetzungsmöglichkeiten. Des Weiteren wird diese Methode mit den „Traditionellen Methoden“ verglichen.

Anhand welcher Parameter die 74 Messstellen von dem LANUV ausgesucht wurden, wird in Kapitel 5 dargestellt. Anschließend befasst sich dieses Kapitel mit den Probenahmen von Grundwasser.

Zur Charakterisierung des Grundwassers werden neben der Analyse auf Stickstoff, Argon und Nitrat auch Vor-Ort-Parameter, wie zum Beispiel pH-Wert, Leitfähigkeit, Temperatur und Sauerstoffgehalt ermittelt. Wie genau der Versuchsansatz und die Durchführung der N_2 / Ar-Messung vollzogen wird, ist dem Kapitel 6 zu entnehmen.

Die Ergebnisse der Arbeit werden in Kapitel 7 dargestellt. Es umfasst den Vergleich von veröffentlichen Trinkwasseranalysen, einer Marktanalyse und die Darstellung der Ergebnisse der Analyse von den Grundwassermessstellen.

In Kapitel 8 Diskussion wird zunächst kurz auf die Probenahme eingegangen. Dann werden die einzelnen Punkte der Ergebnisse erläutert. Zusätzlich wird dargestellt, ob die Erkenntnisse auf die Ergebnisse aus dem vorigen Jahr, zusammengestellt aus der ELWAS-WEB Seite, übertragbar sind und eine Einteilung der Exzess-N_2-Ergebnisse möglich sind. Anschließend wird auf die Problematik der N_2/Ar-Methode eingegangen.

Im Fazit (Kapitel 9) werden die Antworten der Fragen aus der Aufgabenstellung der Arbeit zusammengestellt und der Ausblick (Kapitel 10) stellt dar, welche Untersuchung durchgeführt werden soll, um diese Arbeit sinnvoll fortzuführen.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel Grundlangen, soll der Leser erfahren, welche Bedeutung das Nitrat in der Natur besitzt, woher es kommt und welche Schäden es verursachen kann. Anschließend werden die Nitrat-Umsetzungsprozesse dargestellt und die Denitrifikation näher erläutert. Des Weiteren wird auf die Nitratsituation des Grundwassers in NRW und Deutschland eingegangen. Außerdem werden Richtlinien und Verordnungen von der Europäischen Union und Deutschlands besprochen.

2.1 Stickstoffkreislauf und Umweltbelastung

Stickstoff ist ein unentbehrlicher Nährstoff und ein elementarer Baustein aller Lebewesen. Stickstoff-Verbindungen unterliegen einer Reihe von Umwandlungsprozessen. Einmal aus der elementaren Form in reaktiven Stickstoff überführt, kann ein Stickstoffatom nacheinander in unterschiedlichen Bindungsformen an unterschiedlichen Orten und in den vier Umweltkompartimenten, Luft, Boden, Wasser und Erdkruste, sowie Flora und Fauna, einschließlich dem Menschen, seine Wirkungen entfalten (Geupel M. und Frommer J. 2014).

Zum reaktiven Stickstoff zählen u.a. folgende Verbindungen:

- Oxidierte anorganische Stickstoffverbindungen: Nitrat (NO_3^-), Nitrit (NO_2^-) und Lachgas (N_2O)
- Reduzierte anorganische Stickstoffverbindungen: Ammoniak (NH_3) und Ammonium (NH_4^-)
- Organisch gebundener Stickstoffe (N_{org}): In Eiweißen (Aminosäuren) lebender und abgestorbener Organismen

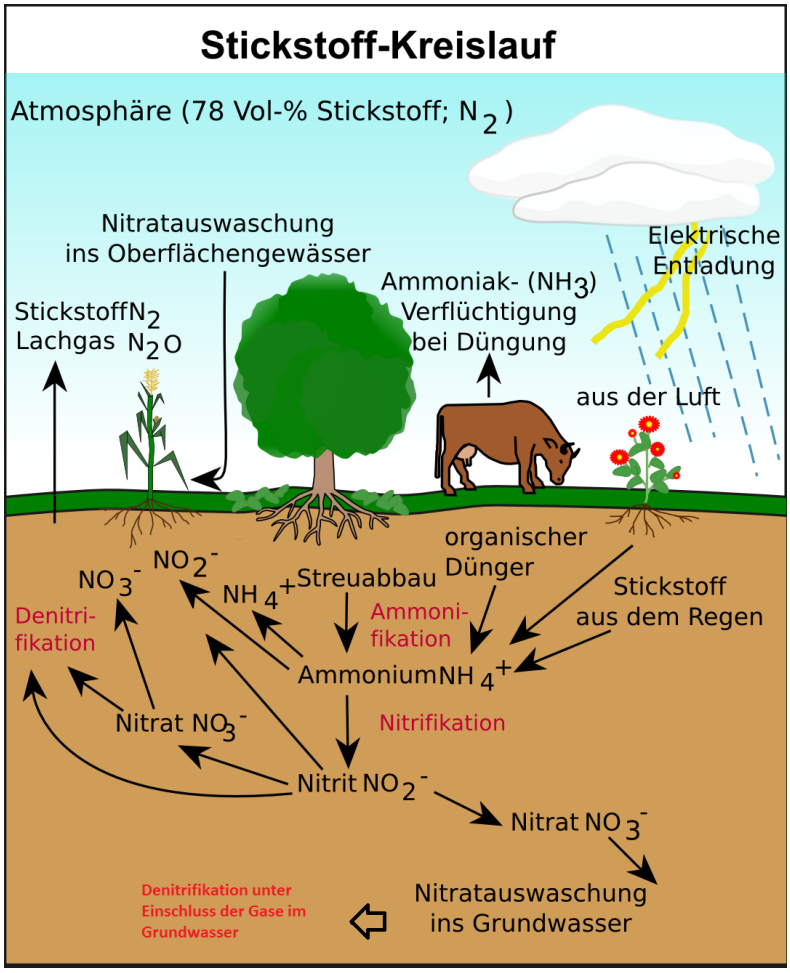

Abbildung 2-1: Schematische Darstellung des Stickstoffkreislaufes (Henn-Sax M. 2015)

Die Abbildung 2-1 zeigt einen schematisch dargestellten Stickstoffkreislauf. Zu 78% kommt molekularer Stickstoff in der Luft vor und wird von lebenden Organismen zum Aufbau von Proteinen (Eiweiße und Erbsubstanz DNS) benötigt. Allerdings können die meisten Organismen N_2 nicht direkt verwerten. Eine Ausnahme stellen die symbiotischen Knöllchenbakterien und bestimmte frei im Boden lebende Bakterien (Azobakter) dar, die Luftstickstoff in Form von Nitrat binden können (Stickstofffixierung). Stickstoff kann atmosphärisch, durch Blitzentladung und fotochemische Umwandlung von molekularem Stickstoff, in Nitrat umgewandelt werden. Aus Exkrementen und toter organischer pflanzlicher und tierischer Substanz setzen Mikroorganismen Ammoniak frei. Dieser wird durch bakterielle Nitrifikation in Nitrat überführt. Bei Abwesenheit von Sauerstoff kann eine Denitrifikation stattfinden. Dabei wird Nitrat in molekularen Stickstoff und Lachgas umgewandelt (Brechner E. et al. 2001; Stickstoffkreislauf 2013; Schütze G. und Geupel M. 2011).

Pflanzen können Nährstoffe nur in Salzformen aufnehmen, daher müssen vorhandene Nährstoffe, wie oben beschrieben, umgewandelt werden, also in einer pflanzenverfügbaren Form (NO_3^-, NH_3^+) umgesetzt werden.

Die Reaktionsgleichungen der Stickstoffumwandlungen im Boden bzw. Grundwasser und entsprechende Erläuterungen sind im Abschnitt „Mögliche Nitrat-Umwandlungen“ (siehe S. 18) zu finden.

Der Mensch greift durch viele Prozesse in das Ökosystem ein und verändert dadurch das natürliche Gleichgewicht. Die Rate der Umwandlung von elementarem Stickstoff in reaktive Verbindungen hat sich stark erhöht (Schütze G. und Geupel M. 2011). Mehr als 50% der reaktiven Stickstoff-Verbindungen gelangen in Deutschland über die Landwirtschaft in die Umwelt. Etwa zu gleichen Teilen erfolgen Einträge durch Industrie, Verkehr und private Haushalte (Umweltbundesamt 2015).

Landwirtschaftliche Betriebe setzen Stickstoff als Dünger in Form von Mineraldünger oder Wirtschaftsdünger (zum Beispiel Gülle, Pflanzenreste) ein, um den Pflanzen ausreichend Nährstoffe zu liefern und die Bodenfruchtbarkeit zu erhalten. Des Weiteren wird Gülle auf die Felder gebracht, um sich der Überschüsse aus der Viehhaltung zu entledigen. Bei der Lagerung und Ausbringung der Wirtschaftsdünger wird Ammonium zu Ammoniak und kann in die Atmosphäre gelangen. Ammoniak ist ein Vorläuferstoff für gesundheitsschädigende sekundäre Feinstäube. Moose und Flechten reagieren beispielsweise schon bei geringen atmosphärischen Konzentrationen von Ammoniak mit Veränderungen in ihrer Artenzusammensetzung (Umweltbundesamt 2015).

Ammoniak wirkt physiologisch, d.h. bei der Aufnahme durch Pflanzen, versauernd. Der Boden besitzt ein hohes Neutralisationsvermögen gegenüber Säure- und Schadstoffeinträgen. Diese Fähigkeit ist in weiten Bereichen ausgeschöpft. Eine weitere Erhöhung der Konzentration an Ammoniak führt dauerhaft zu Veränderungen im Boden und Stoffflüssen, wie Nährstoffauswaschung, Mobilisierung von Schwermetallen und anderen Schadstoffen (Bergers M. 2014). Eine weitere Folge der Versauerung ist das Verschwinden von Regenwurmarten, die eine intensive Vermischung von Humuspartikeln an der Oberfläche mit der tiefer liegenden Mineralbodenschicht bewirken. Dies führt zu einer allmählichen Verarmung der Mineralböden (Schütze G. und Geupel M. 2011).

Wird der durch den Landwirt zugeführte Nährstoff nicht komplett von der Pflanze aufgenommen, entsteht ein Überschuss an Ammonium. Im Laufe der Zeit wird dieser durch Mikroorganismen zu Nitrat umgewandelt. Durch Niederschläge gelangt Nitrat, das im Boden sehr mobil ist, in tiefere Schichten und so ins Grundwasser. In der folgenden Abbildung 2-2 wird dies schematisch dargestellt. Sind vor allem im Herbst, nach der Erntezeit, noch hohe Konzentrationen an Nährstoffen in der oberen Schicht des Bodens zu finden, ist aufgrund der Wetterlage eine Auswaschung wahrscheinlich. Es lässt sich vermuten, dass in den Monaten November, Dezember die höchste Konzentration von Nitrat im Sickerwasser vorhanden ist.

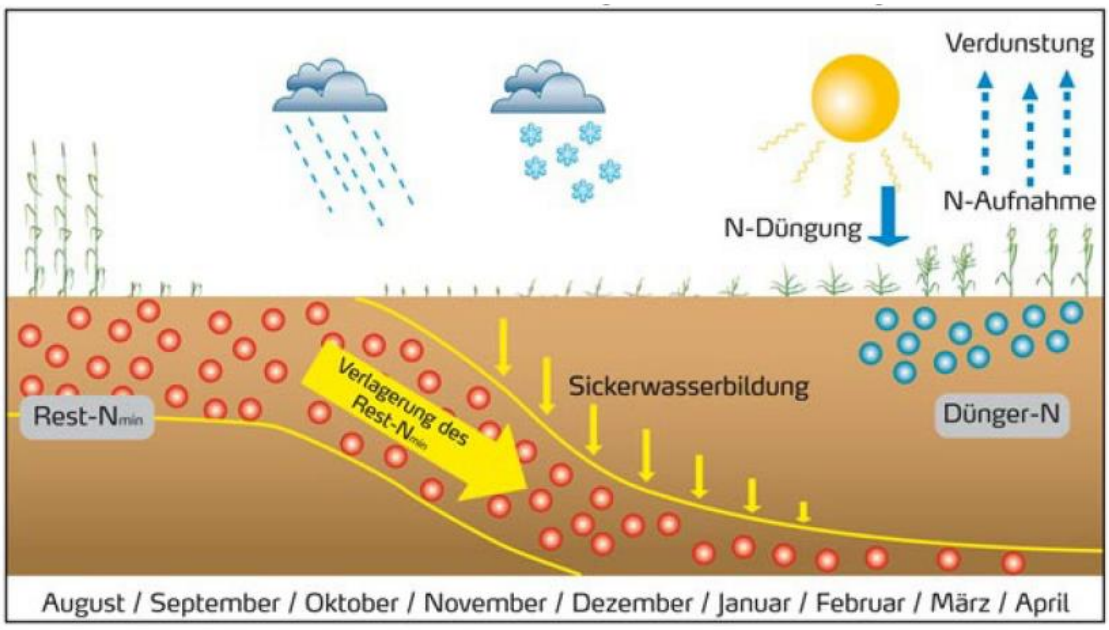

Abbildung 2-2: Schematische Darstellung der Nitratauswaschung (YARA GmbH & Co. KG 2011)

Eine Überversorgung von Stickstoff in Gewässern führt zu einer Steigerung der pflanzlichen Primärproduktion, zum Beispiel Algen. Dies kann zu erheblichem Sauerstoffmangel und zu lebensfeindlichen Bedingungen für Tiere und Pflanzen führen. Das Verhältnis von Stickstoff und Phosphor ist bedeutend für das Wachstum von Pflanzen und liegt normalerweise bei 16:1. Aufgrund der hohen Stickstoffeinträge ist dieses Verhältnis zu Gunsten des Stickstoffes verschoben (Schütze G. und Geupel M. 2011; Umweltbundesamt 2015).

Nährstoffarme Lebensräume, wie z.B. Moore, Heiden, Magerrasen und die Wälder leiden unter starker Eutrophierung. Eutrophierung bedeutet, dass durch menschliche Aktivitäten eine Anreicherung von Nährstoffen in sonst ursprünglich nährstoffarmen Gebieten stattfindet (Umweltbundesamt 2010). In den Wäldern sind Kronenverlichtungen und –vergilbungen zu erkennen, die auf ein Zusammenspiel vieler Belastungsfaktoren zurückzuführen sind, wobei die überhöhten Einträge von reaktiven Stickstoff-Verbindungen eine entscheidende Rolle spielen. Mit Stickstoff überversorgte Bäume produzieren weichere Nadeln und Blätter und wachsen übermäßig in die Länge. Sie sind anfälliger gegenüber Austrocknung, Frost und Schadinsekten. Weiterhin können die Bäume Infektionen durch Bakterien und Pilze weniger entgegensetzen (Schütze G. und Geupel M. 2011). Pflanzen und Tiere, die an nährstoffarme Lebensbedingungen angepasst sind, werden durch stickstoffliebende Arten verdrängt und es kommt zu einem Rückgang der biologischen Vielfalt. Trockenrasen, Heiden, Moorheiden und Torfmoore werden mit stickstoffliebenden Grasarten oder Brennnesseln, Himbeeren und anderen Stickstoff-Zeigerpflanzen überwachsen. Zeigerpflanzen sind Indikatorpflanzen, die eine bestimmte Lebensbedingung anzeigen. Diese Überwachsung kann zu einer Vernichtung der standorttypischen Vegetation und tierischen Nahrungsketten, z.B. Insekten, Kleinsäuger und Vögel, führen (Schütze G. und Geupel M. 2011).

Reaktive Stickstoff-Verbindungen sind für die Bildung von bodennahem Ozon verantwortlich, was einen erheblichen Stressfaktor für die Pflanzen darstellt. Auch dieser Effekt kann zu Ernteeinbußen und Beeinträchtigung der biologischen Vielfalt führen (Geupel M. und Frommer J. 2014).

Die anfallenden Gärreste von Biogasanlagen, die neben einem geringen Anteil an Wirtschaftsdünger vor allem Mais als Gärsubstrat für die Stromerzeugung verwenden, sind reich an Nährstoffen und werden zusätzlich zu den Wirtschaftsdüngern auf die Felder aufgebracht (Umweltbundesamt 2015).

Die sich einstellende Grundwasserbelastung mit Nitrat ist von dem Stickstoff-Überschuss, sowie der Art des Grundwassers und vom vorhandenen Denitrifikationsvermögen im Grundwasserleiter abhängig. Dieses Denitrifikationsvermögen kann sich bei dauerhaftem Stickstoff-Überschuss mit der Zeit erschöpfen, was einen sprunghaften, dauerhaften Anstieg der Nitrat-Konzentration bedeuten würde (Bergers M. 2014).

Mit steigender Tiefe nimmt die Sauberkeit des Grundwassers in der Regel zu. Der höchste Anteil verunreinigtes Wasser liegt in einer Tiefe von fünf bis fünfzehn Metern unter der Oberfläche (Europäische Union Amt für Veröffentlichungen 2010). Wenn das Denitrifikationsvermögen erschöpft wird, kann mit der Zeit auch das tiefere Grundwasser belastet werden.

Bei der Denitrifikation von Stickstoff im Boden / Wasser entsteht, neben atmosphärischem N_2, stark klimawirksames Lachgas. Die Wirkung von Lachgas als Treibhausgas ist etwa 300-mal stärker als von CO_2 (Bergers M. 2014).

Der Eintrag von Stickstoff wirkt sich negativ auf empfindliche Gewässerorganismen aus. Die erhöhte Stickstoffkonzentration kann sich direkt, toxisch, oder indirekt, durch Sauerstoffarmut und Verschlickung, auswirken (Bergers M. 2014).

Für die Trinkwassergewinnung in Deutschland wird fast zweidrittel aus Grund- und Quellwasser gewonnen. Der Rest des Wasserbedarfs wird aus Oberflächenwasser und Uferfiltrat gedeckt (Bannick C. et al. 2008). Ist das Grundwasser mit Nitrat belastet gelangt dies über das Trinkwasser in den menschlichen Organismus. Um Grenzwerte einzuhalten wird das Trinkwasser durch die Wasserwerke und Wasserversorger kostspielig aufbereitet. Zum Beispiel mittels Anionen-Austauscher wird das Nitrat gegen Hydrogencarbonat-Ionen ausgetauscht (Bayerisches Landesamt für Umwelt 2013).

Pflanzen haben die Fähigkeit mehr Nitrat als sie benötigen zu speichern. Wird deren Wachstum durch erhöhte Nitratdüngung gefördert, können durch den Verzehr, zum Beispiel von Gemüse, größere Nitratmengen in den Körper des Menschen gelangen. Nitrat an sich ist ungiftig. Wird es im Körper zu Nitrit umgewandelt, welches mit Aminen zu Nitrosaminen reagiert, wirkt es krebserregend. Nitrit ist in der Lage Hämoglobin aufzuoxidieren, so dass kein Sauerstofftransport mehr stattfinden kann. Der Stoffwechsel von Erwachsenen kann diesen Schaden wieder reparieren, wobei Säuglinge dazu nicht in der Lage sind. Infolge des Sauerstoffmangels im Blut färbt sich die Haut bläulich. Im Extremfall kann dies zum Tode führen (Heintz A. und Reinhardt G. A. 1996).

Der Einsatz reaktiver Stickstoff-Verbindungen in der Landwirtschaft führt zu einer ertragreichen Nahrungsmittelproduktion. Der Nutzen in Form zusätzlicher Ernteerträge liegt in der EU zwischen 20 und 80 Milliarden Euro pro Jahr. Dem Nutzen stehen gesellschaftliche Kosten gegenüber, die durch Beeinträchtigung der menschlichen Gesundheit und durch

Schäden an Ökosystemen hervorgerufen werden. Nach ersten Schätzungen entstehen der EU Kosten in Höhe von mehrstelligen Milliardenbeträgen (Geupel M. und Frommer J. 2014).

2.2 Mögliche Nitrat-Umsetzungsprozesse

Anhand des Stickstoffkreislaufes (siehe Abbildung 2-1 S. 14) wird gezeigt, dass Stickstoff in vielen Bereichen und unterschiedlichen Spezies in der Natur vorkommt. In diesem Abschnitt wird auf einige Reaktionsschritte der Stickstoffverbindungen eingegangen. Hauptsächlich geht es um die Umwandlungsprozesse des Nitrats.

Bei der Nitrifikation wird Ammoniak bzw. Ammonium in Nitrat umgewandelt. Dies erfolgt in zwei Stufen. Zunächst findet eine Oxidation zu Nitrit und anschließend zu Nitrat statt (Instituts für Umweltverfahrenstechnik - Universität Bremen).

Die Tabelle 2-1 zeigt eine Zusammenfassung der möglichen Nitrat-Umsetzungsprozesse. Es wird deutlich, welche Stoffe gemindert werden und welche ansteigen. In Grundwasserleitern sind die chemo-organotrophe und die chemo-lithoautotrophe Denitrifikation die wirksamsten Nitratsenker von den hier genannten N-Umsetzungsprozessen (Konrad C. 2007). Daher wird auf die Reaktionswege der letzten drei Punkte der Tabelle, „Fe^{2+}-Oxidation mit Nitrat“, „Katalysierte Oxidation von Fe^{2+}“ und „Reaktion mit Fe(II, III)-Hydroxiden“, nicht näher eingegangen.

Tabelle 2-1: Mögliche Nitrat-Umsatzprozesse (in Anlehnung an (Konrad C. 2007))

Bezeichnung	**Kennzeichen**	
Nitratassimilation	Minderung:	NO_3, CO_2
	Anstieg:	$N_{organisch}$, $C_2H_5O_2N$, pH-Wert
Nitratammonifikation / DNRA	Minderung:	NO_3, $C_{organisch}$
	Anstieg:	(NO_2, NH_2OH), NH_4^+, HCO_3
Anaerobe Ammoniumoxidation	Minderung:	NH_4^+, NO_3, NO_2, pH-Wert
	Anstieg:	N_2
Chemo-organotrophe Denitrifikation (heterotroph)	Minderung:	NO_3, $C_{organisch}$
	Anstieg:	N_2, N_2O, CO_2 (ab pH > 4,2: $CO_2 \rightarrow HCO_3$)
Chemo-lithoautotrophe Denitrifikation (autotrophe)	Minderung:	NO_3, Fe^{2+} (Teilschritt I)
	Anstieg:	N_2, N_2O, Fe^{2+} (Teilschritt II), SO_4^2
Adsorption	Minderung:	NO_3, z.T. Kationen wie Ca^{2+}, Mg^{2+}
Fe^{2+}-Oxidation mit Nitrat	Minderung:	NO_3, Fe^{2+}, $FeCO_3$
	Anstieg:	$Fe(OH)_3$, HCO_3
Katalysierte Oxidation von Fe^{2+}	Minderung:	NO_3, Fe^{2+}
	Anstieg:	FeOOH, Fe_3O_4, $Fe_6(OH)_x$, NH_4^+, NO_2, N_2
Reaktion mit Fe(II, III)-Hydroxiden	Minderung:	NO_3, pH-Wert
	Anstieg:	Fe_3O_4, NH_4^+, SO_4^2

Bei der Nitratassimilation wird das Nitrat (NO_3^+) mit Hilfe von Nitratreductase und Nitritreductase zu Ammonium (NH_4^+) umgewandelt. Das gebildete NH_4^+ dient als Stickstoffquelle für die Synthese zelleigener organischer Stickstoffverbindungen (Lexikon der Chemie 1998).

Nitratammonifikation ist eine Form der Nitratatmung. Unter anaeroben Verhältnissen reduzieren fakultativ anaerobe Bakterien Nitrat zu Ammonium unter der Bildung der Zwischenprodukte Nitrit und Hydroxylamin (Spektrum 2001).

Nitratammonifikation wird auch als dissimilatorische Nitratreduktion zu Ammonium (DNRA) bezeichnet. Das gelöste Ammonium bleibt im Aquifer enthalten. Wechselt das Milieu von reduzierenden zu oxidierenden Bedingungen, kann NH_4^+ durch Nitrifikation in Nitrat umgesetzt werden. DNRA findet in Bereichen statt, wo keine Denitrifikation mehr möglich ist, da ein niedriges Redoxpotential benötigt wird und wenig Energie geliefert wird (Konrad C. 2007).

1,8% des durch Umsetzprozesse entstehenden N_2 ist auf die anaerobe Ammoniumoxidation zurückzuführen (Konrad C. 2007). Dies wird in Gleichung 1-1 bis 1-3 dargestellt.

$5NH_4^+$	+	$3NO_3$	→	$4N_2$	+	$9H_2O$	+ $2H^+$	(Gl. 1-1)
$5NH_4^+$	+	$5H_2O$	→	$5NH_2OH$	+	$10[H]$	+ $5H^+$	(Gl. 1-2a)
$5NH_2OH$	+	NO_3	→	$3N_2$	+	$8H_2O$		(Gl. 1-2b)
NH_4^{+-}	+	NO_2	→	N_2	+	$2H_2O$		(Gl. 1-3)

Bei der Reaktion von Ammonium mit Nitrat bzw. Nitrit (NO_2^-) entstehen neben molekularem Stickstoff (N_2) auch Wasser (H_2O) und Protonen (H^+). Reagiert das Ammonium mit Wasser, entsteht zunächst Hydroxylamin (NH_2OH), das mit Nitrat weiter zu N_2 und H_2O reagiert.

Der einzige natürliche Weg Nitrat aus dem Grundwasser zu entfernen ist die Denitrifikation. Als Produkt entsteht Lachgas (N_2O) oder elementarer Stickstoff, die durch Entgasung aus dem System entweichen können. Die Umwandlung findet über folgende Zwischenprodukte statt: (Blank B. 2006)

$$NO_3 \rightarrow NO_2 \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \text{ (Gl. 1-4)}$$

Es gibt zwei Varianten, wie eine Denitrifikation ablaufen kann:

- Chemo-organotrophe / heterotrophe Denitrifikation
- Chemo-lithoautorophe / autotrophe Denitrifikation

Bei der chemo-organotrophe / heterotrophe Denitrifikation gewinnen die Mikroorganismen, also die Denitrifikanten, ihre Energie aus der Oxidation organischer Substanzen. Organische Substanzen können sowohl als Wasserstoff-, als auch als Kohlenstoffquelle genutzt werden (Mehranfar O. 2003).

$$5C_{org} + 4NO_3 + 4H^+ \rightarrow 2N_2 + 5CO_2 + 2H_2O \text{ (Gl.1-5)}$$

C_{org} steht für eine beliebige organische Kohlenstoffverbindung. Unter sauren Bedingungen kommt es zur Neutralisierung des pH-Wertes durch den Verbrauch von Protonen. Das entstehende CO_2 löst sich bis zur Sättigungskonzentration im Wasser. Darüber hinaus gast es aus.

Im pH-Wertbereich von etwa 7 sieht die Reaktionsgleichung folgendermaßen aus (Gl. 1-6):

$$5C_{org} + 4NO_3 + 2H_2O \rightarrow 2N_2 + 4\,HCO_3 + CO_2 \text{ (Gl. 1-6)}$$

Durch die Entstehung von Hydrogencarbonat (HCO_3) macht sich der Ablauf der chemo-organotrophen / heterotrophen Denitrifikation in einem Anstieg der Härte des Wassers bemerkbar. Unter basischen Bedingungen führt sie zu einem Absinken des pH-Wertes (Konrad C. 2007).

Bei der chemo-lithoautotrophen / autotrophen Denitrifikation verstoffwechseln die Denitrifikanten anorganische Substanzen und Kohlendioxid. Petrifizierte Schwefelverbindungen (FeS_2) , wie Pyrite, Markasit usw., werden unter Beteiligung von Nitrat zu Sulfat (SO_4^-) aufoxidiert (Mehranfar O. 2003). Dies geschieht in zwei Teilschritten.

$$5FeS_2 + 14NO_3 + 4H^+ \rightarrow 7N_2 + 10SO_4^{2} + 5Fe^{2+} + 2H_2O \text{ (Gl. 1-7)}$$

$$10Fe^{2+} + 2NO_3 + 14H_2O \rightarrow N_2 + 10FeOOH + 18H^+ \text{ (Gl. 1-8)}$$

$$2FeS_2 + 6NO_3 + 2H_2O \rightarrow 3N_2 + 4SO_4^{2-} + 2FeOOH + 2H^+ \text{ (Gl. 1-9)}$$

Findet nur der Ablauf des ersten Reaktionteilschrittes statt, steigt der pH-Wert. Läuft auch der zweite Teilschritt wirksam ab, wird der pH-Wert reduziert. Der erste Schritt liefert eine höhere Energieausbeute als der Zweite. Aus diesem Grund läuft die Gesamtreaktion meist unvollständig ab. Bei Ablauf einer chemo-lithoautotrophen / autotrophen Denitrifikation wird meist eine ansteigende Konzentration an gelöstem Eisen und Sulfat beobachtet (Konrad C. 2007).

Die Art des Nitratabbaus hängt von der Reaktivität der organischen Substanzen ab. Stehen organische Substanzen und Pyrit als Nährsubstanz parallel zur Verfügung, kann die Reaktivität der organischen Substanzen ausschlaggebend dafür sein, auf welche Weise denitrifiziert wird. Je leichter die organischen Substanzen für die Denitrifikanten verwertbar sind, desto wahrscheinlicher ist die organotrophe / heterotrophe Denitrifikation (Blank B. 2006). Weiterhin ist die Energiefreisetzung für den Ablauf der chemo-organotrophen / heterotrophen Denitrifikation höher als für die chemo-lithoautotrophe / autotrophe Denitrifikation und somit ist die chemo-organotrophe / heterotrophe Denitrifikation thermodynamisch begünstigt (Konrad C. 2007).

Böden, die Al-, Fe-Oxide oder Allophan, ein vulkanisches Verwitterungsprodukt, enthalten, haben die Fähigkeit Anionen zu adsorbieren. Die Anionen, beispielsweise Nitrat (NO_3^-), Chlorid (Cl^-), Sulfat (SO_4^{2-}), lagern sich aufgrund elektrostatischer Kräfte an diese Verbindungen an. Für die Anionensorption gilt eine starke pH-Wertabhängigkeit. Mit steigendem pH-Wert nimmt die Menge sorbierbarer Anionen ab. Anionensorption spielt nur in sauren, eisenoxidreichen Böden eine quantitativ wichtige Rolle. Zur Wahrung der Ladungsneutralität ist bei der Verwitterung von Schichtsilikaten, Glimmer, also der Aufnahme von Kationen wie Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}), auch mit der Aufnahme von Anionen, wie Nitrat, zu rechnen (Konrad C. 2007).

Eine Konzentration von mehr als 1 mg/L Nitrit tritt im Grundwasser selten auf. Die Ursache für NO_2^- infolge einer Denitrifikation sind vermutlich „Nitratreduzierer“, die die Denitrifikation nur bis zum Nitrit ablaufen lassen (Konrad C. 2007).

Lachgas entsteht als Zwischenprodukt der Nitrifikation und Denitrifikation. Es ist ein atmosphärisches Spurengas und stammt zu 90% aus dem Boden. Der Anteil des Lachgases an der gesamten Gasproduktion (N_2O, N_2) für die Denitrifikation hängt von folgenden Faktoren ab (Konrad C. 2007):

- pH-Wert: N_2O-Anteil steigt mit abnehmendem pH-Wert
- Temperatur: die anteilig maximale N_2O-Bildung erfolgt im Bereich von 4 – 8°C
- Konzentration an gelösten Sauerstoff: N_2O-Anteil nimmt mit steigendem Sauerstoffgehalt zu
- Nitratgehalt: N_2O-Anteil steigt mit zunehmendem Nitratgehalt

Zusammengefasst können folgende Einflussgrößen für die Denitrifikation im Boden genannt werden (Mehranfar O. 2003):

- Verfügbarkeit von Reduktionsmitteln
- Nitratkonzentration
- Vorhandensein denitrifizierender Mikroorganismen
- Anaerobie/O_2-Partialdruck bzw. Wassergehalt
- pH-Wert
- Temperatur

Die Denitrifikation wird von der Menge und Verfügbarkeit der im Boden bzw. Aquifer vorhandenen anorganischen und organischen Substanzen, wie Schwefelverbindungen und organischen Kohlenwasserstoffen, gesteuert. Als Energiematerial und für die Synthese von Zellbestandteilen der Mikroorganismen sind leicht verfügbare Nährstoffe notwendig (Mehranfar O. 2003). Häufig sind maximal 50% des vorhandenen Sulfids und 2-10% des C_{org} biologisch verfügbar (Konrad C. 2007).

Ob eine Art der Denitrifikation oder eine DNRA stattfindet, hängt darüber hinaus von dem Vorrat an Nährsubstrat bzw. Nitratkonzentration ab. Ist das Nährsubstrat limitiert, wird eine Denitrifikation favorisiert, ist hingegen die Nitratkonzentration gering, läuft eher die DNRA ab (Blank B. 2006).

Die Denitrifikanten gehören zu den fakultativen Anaerobieen. Dies sind Mikroorganismen, die ihren Stoffwechsel bei Sauerstoffmangel von Sauerstoffatmung auf Nitratatmung umstellen können. 1-10% der vorkommenden Bakterien haben die Fähigkeit Denitrifikation durchzuführen. So ist stets die Grundvoraussetzung zur Nitratatmung in Böden gegeben (Mehranfar O. 2003). Die Mikroorganismen, die an einer Denitrifikation beteiligt sind, bewegen sich mit dem nitrathaltigen Wasser von oberflächennahen Zonen entlang des Wassertransports in die Tiefe, so dass in tieferen Schichten Umwandlungen von Nitrat stattfinden kann (Konrad C. 2007).

Das Nitrat wird erst bei vermindertem Sauerstoffangebot als Energiequelle verstoffwechselt. Von entscheidender Bedeutung, ob eine Denitrifikation stattfinden kann, ist daher die Sauerstoffverfügbarkeit und der damit verbundene Gehalt an Bodenwasser. Bei steigendem Wassergehalt im Boden wird die Denitrifikation sowohl durch Verringerung der O_2-Diffusion im Boden als auch durch einen gesteigerten mikrobiellen Sauerstoffverbrauch in Folge der Zersetzung leicht verfügbarer Nährstoffe gefördert (Mehranfar O. 2003).

Die Mehrzahl der Denitrifikanten haben im neutralen bis schwach alkalischen pH-Milieu (pH 7-8) im Allgemeinem die höchste Denitrifikationsintensität. Häufig nimmt die Rate der Denitrifikation außerhalb dieses Bereiches stark ab. Im sauren Milieu läuft die Denitrifikation unvollständig ab und es findet bevorzugt eine N_2O-Freisetzung statt.

Die Beurteilung des Einflusses der Temperatur auf die Denitrifikation ist schwierig, da sowohl die gesamte biologische Aktivität als auch die Sauerstoff-Löslichkeit und O_2-Diffusion im Boden und Grundwasser von der Temperatur abhängt. In der Literatur werden Temperaturbereiche zwischen ungefähr 5 °C und Maximalwerten von 65-75 °C genannt, wobei das Optimum bei ca. 37 °C liegen soll (Mehranfar O. 2003).

2.3 Nitratsituation in NRW und Deutschland

Um die Nitratsituation betrachten zu können, wird zunächst kurz auf die landwirtschaftliche Situation in NRW und die rechtlichen Vorgaben eingegangen.

Nordrhein-Westfalen hat eine Landesfläche von 3,41 Mio. ha, davon werden 1,463 Mio ha landwirtschaftlich genutzt. Von den 34.300 land- und gartenbaulichen Betrieben betreiben mehr als ein Drittel schwerpunktmäßig Futterbau, 22% reinen Ackerbau, 18% sowohl Ackerbau als auch Viehhaltung und fast 16% der Betriebe sind als Veredlungsbetriebe gekennzeichnet. Die Gartenbau- und Dauerkulturbetriebe machen den kleinsten Anteil von ca. 7% aus (Bergers M. 2014).

Es gibt Richtlinien und Verordnungen zum Schutz des Grundwassers. Diese lassen sich in Europarecht und nationales Recht einteilen. Unter dem Punkt Europarecht sind zum Beispiel die Wasserrahmenrichtlinie (Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union 2000), die Nitratrichtlinie (Der Rat der Europäischen Gemeinschaft 1991) und die Grundwasser-Tochterrichtlinie (Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union 2006), die die alte Grundwasserrichtlinie ersetzt, zu nennen. Zum nationalen Recht zählen zum Beispiel das Wasserhaushaltsgesetz, die Grundwasserverordnung, die Düngeverordnung, die Trinkwasserverordnung und das Bundes-Bodenschutzgesetz, sowie die Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz 1998, 1999, 2001, 2006, 2009 und 2010).

Zum Schutz der Umwelt wurde 1991 die Nitrat-Richtlinie in der europäischen Union (EU) eingeführt. Ziel dieser Verordnung ist es die Wasserqualität in Europa zu schützen, indem die Grund- und Oberflächengewässer vor Nitrat-Verunreinigungen aus landwirtschaftlichen Quellen bewahrt werden und gute fachliche Praktiken in der Landwirtschaft gefördert werden.

Alle Mitgliedstaaten sind verpflichtet die Nitratkonzentration und den Zustand ihrer Gewässer zu überwachen. Die Richtlinie schreibt einen Grenzwert von 170 kg Stickstoff pro Hektar für die auf den Boden ausgebrachte Düngermenge, bezogen auf Wirtschaftsdünger, vor. Allerdings erlaubt sie den Mitgliedstaaten diese Obergrenze von ausgebrachtem Dung im Rahmen einer Ausnahmeregelung zu überschreiten (Der Rat der Europäischen Gemeinschaft 1991).

Die Nitrat-Richtlinie ist ein Teil eines umfangreichen rechtlichen Rahmenwerks der EU. Sie ist eng mit anderen EU-Strategien in den Bereichen Wasser, Luft, Klimawandel und Landwirtschaft verknüpft. Ihre Umsetzung soll sich positiv auf alle Bereiche auswirken (Europäische Union Amt für Veröffentlichungen 2010).

Die Grundwasserverordnung (GrwV) umfasst die Umsetzung mehrerer europäischer Richtlinien, unter anderem die Wasserrahmrichtlinie (2000/60/EG). Die Anlage 2 der Verordnung nennt einen Schwellenwert von 50 mg/L Nitrat (Qualitätsnorm) (Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz 2010). Die Trinkwasserverordnung (TrinkwV) nennt auch den Grenzwert von 50 mg/L Nitrat (Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz 2001).

Die Überwachung der Grundwasserbeschaffenheit ist Aufgabe der Bundesländer. In den letzten Jahrzehnten bauten die Länder ein systematisches Grundwassermessnetz auf. Sie betreiben neben den länderspezifischen auch länderübergreifende Messnetze. Es sind Stationen, wo das Grundwasser beprobt werden kann. Beim länderübergreifenden Netz dient die Datengrundlage aus den Untersuchungen der Messstellen für die Berichterstattung der Bundesrepublik Deutschland gegenüber der Europäischen Union und der Europäischen Umweltagentur (EUA). Einmal gibt es das EUA-Messnetz, welches die notwendigen Daten für die Berichterstattung an die Europäische Umweltagentur liefert. Die EUA benutzt diese Daten um ein Bild der Grundwassersituation in Europa zu erreichen. Das Zweite ist das EU-Nitratmessnetz. Es erfasste bislang gezielt die Grundwasserverunreinigungen in Belastungsgebieten und stellte damit ein Worst-Case-Szenario dar (Bannick C. et al. 2008).

Nach der Nitratberichterstattung 2012 wurde das EU-Nitratmessnetz überarbeitet und erweitert. Es repräsentiert nun das Grundwassermessnetz für die Gesamtfläche der Bundesrepublik Deutschland und beschreibt die landwirtschaftlichen Nutzungen auf die Grundwasserbeschaffenheit repräsentativ (Keppner L. et al. 2017). Es soll zeigen, wie sich die verschiedenen Maßnahmenprogramme auf die Beschaffenheit des Grundwassers auswirken.

Die Grundwasserkörper in den landwirtschaftlich intensiv genutzten Regionen NRWs sind wegen der Nitratbelastung in einem schlechten Zustand. Dies betrifft ca. 40% der Grundwasserkörper. Über das Land verteilt stellt sich die Nitratbelastung unterschiedlich dar. Im Norden und Westen des Landes gibt es Grundwasser mit hohen Nitratkonzentrationen, demgegenüber stehen Teile des Landes mit keiner oder nur lokalen Überschreitungen der Qualitätsnorm von 50 mg/L (Neumann P. et al. 2014).

Tabelle 2-2 zeigt einen Auszug aus dem vom LANUV veröffentlichten Bericht „Nitrat im Grundwasser“ über die Anzahl der Messstellen die über der Qualitätsnorm liegen. Es ist sowohl die absolute als auch die prozentuale Anzahl der Messstellen angegeben.

Die gesamte Tabelle der Veröffentlichung befindet sich im Anhang I.

Tabelle 2-2: Anzahl und Anteil der Messstellen mit Überschreitungen der Qualitätsnorm im Zeitabschnitt 2010 bis 2013 (Neumann P. et al. 2014)

Regierungsbezirke	Anzahl der Messstellen	Anzahl der Messstellen mit Überschreitung der Qualitätsnorm	Anzahl der Messstellen mit Überschreitung der Qualitätsnorm in %
Nordrhein-Westfalen	3709	517	13,9
Düsseldorf	640	123	19,2
Köln	1041	182	17,5
Münster	509	71	13,9
Detmold	1217	131	10,8
Arnsberg	302	10	3,3

Im landesweiten Mittel überschreiten 13,9% der Messstellen die Qualitätsnorm von 50 mg/L. Wie der Tabelle entnommen werden kann, liegen die Regierungsbezirke Köln und Düsseldorf über dem Mittelwert. Mit Abstand den geringsten Anteil an den Überschreitungen stellt der Regierungsbezirk Arnsberg dar, wobei nur der Kreis Soest in diesem Bezirk mit 12,3% einen zweitstelligen Zahlenwert erreicht.

Die Abbildung 2-3 zeigt geographisch, in welchen Messstellen der Grenzwert von 50 mg/L überschritten wurde (rote markiert) und an welchen nicht (orange, gelb und grün markiert).

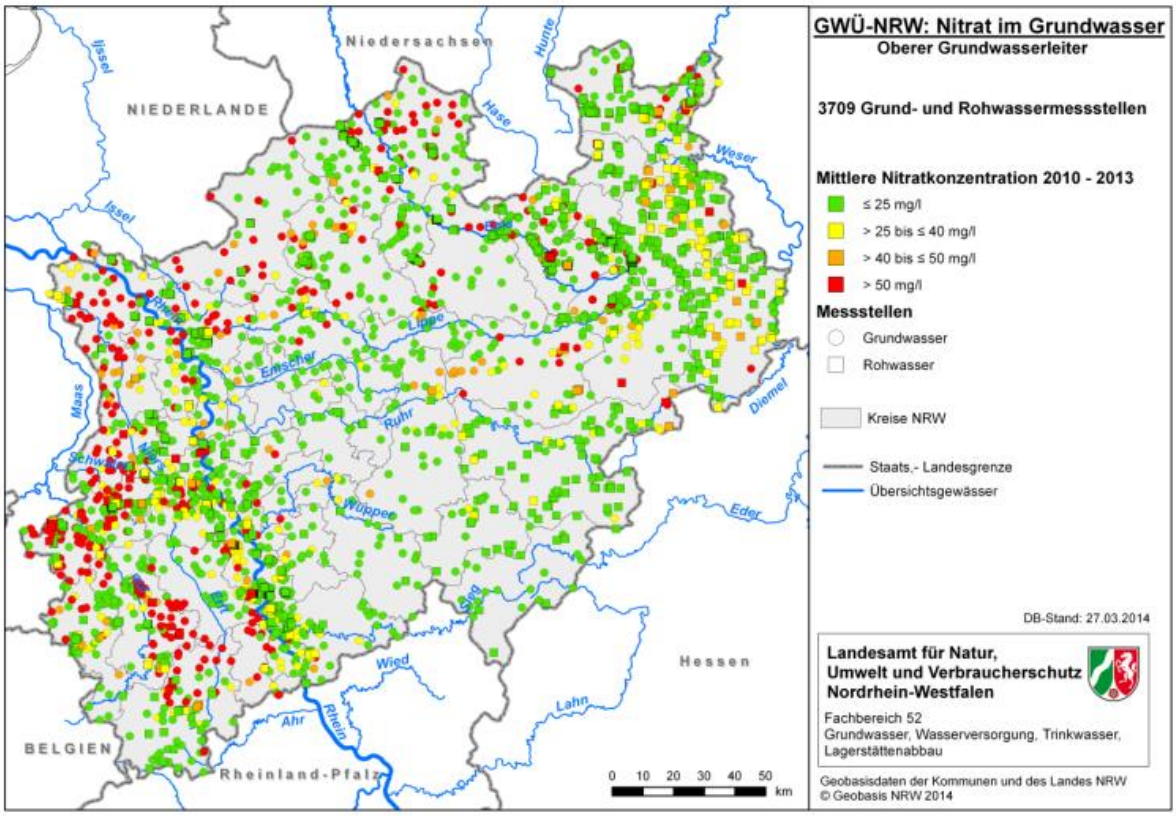

Abbildung 2-3: Räumliche Verteilung der Messstellen / Messstellenmittelwerte für 2010-2013 (Neumann P. et al. 2014)

Dabei ist eine regionale Clusterbildung zu erkennen. Vor allem im Bereich der niederländischen Grenze zeigen die Messstellen ein hohes Belastungsniveau und häufige Qualitätsnormverletzungen. Im Zustromgebiet dieser Gebiete befinden sich vermehrt landwirtschaftliche Nutzflächen. Diese Überschreitung ist landesweit mit einem Anteil von ca. 22,2% signifikant höher als bei den übrigen Messstellen mit anderen Landnutzungseinflüssen, wie Bebauung, Besiedlung und Wald (Neumann P. et al. 2014).

Zur Beurteilung der Nitratbelastung des Grundwassers spielt also das Umfeld eine wichtige Rolle. Befindet sich im Einzugsgebiet der Messstellen hauptsächlich Wald, liegen die geringsten Überschreitungen der Qualitätsnorm (5%) vor (siehe Abbildung 2-4), da hier kein Dünger wie zum Beispiel Gülle, aufgebracht wird. Dominiert eine Grünlandnutzung, Wiesen und Weiden, steigt die Zahl der durch Nitrat belasteten Messstellen auf 6,5%. Bei Ackerflächen liegt der Anteil an Messstellen mit Nitratkonzentrationen von mehr als 50 mg/L auf 23%, bei Siedlungsflächen auf 13% (Arle J. et al. 2013).

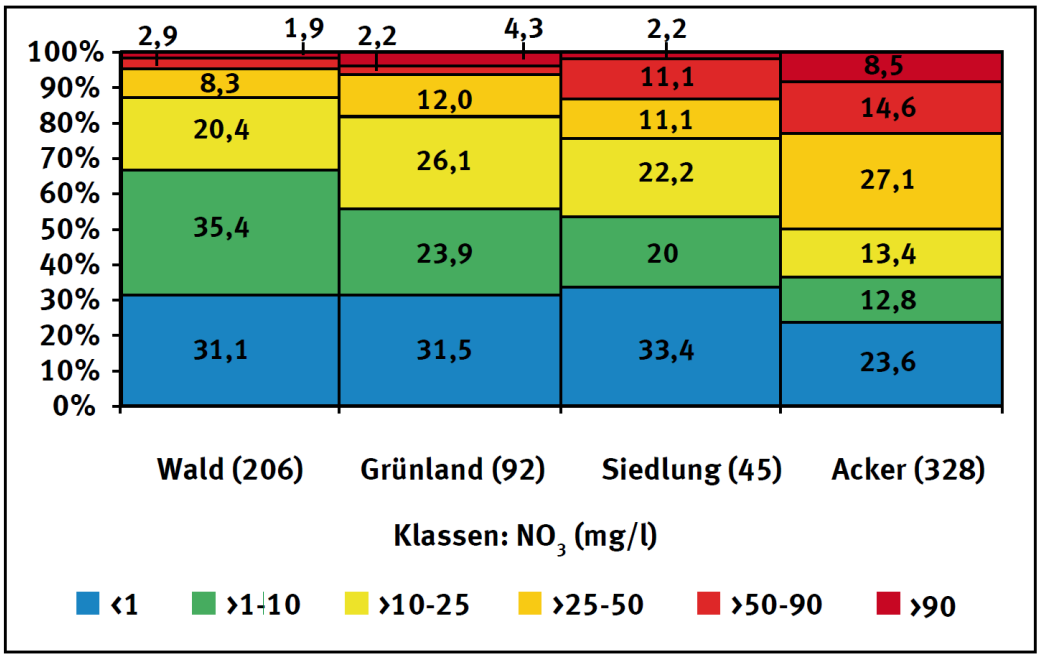

Abbildung 2-4: Verteilung der Nitratkonzentration im Grundwasser gegliedert nach der dominierenden Landnutzung im Umfeld von Grundwassermessstellen (2010) (Arle J. et al. 2013)

Damit die Landwirtschaft in NRW zur Versorgung der Bevölkerung beitragen und den regionalen Absatzmarkt in Zukunft sichern kann, ist sie bei rückläufigen Flächen gezwungen zunehmend effizienter zu wirtschaften. Dabei gewinnt der Einsatz organischer Dünger immer mehr an Bedeutung (Bergers M. 2014). Auf Grund des steigenden Bedarfs wird zusätzlich Wirtschaftsdünger importiert, hauptsächlich aus den Niederlanden.

Die Tabelle 2-3 stellt eine Übersicht über die Importe an Wirtschaftsdüngern aus den Niederlanden nach Düngerart im Jahre 2013 für NRW dar.

Tabelle 2-3: Importe an Wirtschaftsdünger aus den Niederlanden nach NRW (2013) (Bergers M. 2014)

Düngeart	Tonnen	Prozent
Rindermist	15 241	1,1
Ringergülle	41 574	2,9
Geflügelmist	95 177	6,7
Schweinemist	25 330	1,8
Scheinegülle	507 005	35,6
Champost	635 973	44,7
Gärreste	95 691	6,7
Sonstige	7 240	0,5
Summe	1 423 231	100

Aus der Tabelle kann entnommen werden, dass hauptsächlich Champost und Schweinegülle importiert werden. Champost besteht überwiegend aus Pferdemist. Je nach Preisniveau und regionaler Verfügbarkeit wird Hühnermist, Stroh, Kalk und Torf hinzugemischt (Champost 2014).

Große Abnehmer dieser Dünger sind die Regierungsbezirke Düsseldorf und Köln. Kreis Heinsberg importiert mit 20,9% den meisten Dünger, gefolgt vom Kreis Kleve (16,8%) und dem Kreis Viersen (13,9%) (Bergers M. 2014).

Durch den Vergleich der Gebiete mit den meisten importierten Wirtschaftsdüngern und den Gebieten mit der meisten Nitratbelastungen, stellt man fest, dass dies die gleichen Regierungsbezirke sind, nämlich Düsseldorf und Köln.

Wird die Nitratbelastung über die gesamte Fläche der Bundesrepublik Deutschland betrachtet, erkennt man regionale Cluster von Messstellen mit einer Überschreitung der Qualitätsnorm von > 50 mg/L. Die meisten liegen im Westen und Norden, wobei im Raum Frankfurt am Main auch eine Clusterbildung zu erkennen ist. Bis auf das Saarland und Berlin haben alle Bundesländer mindestens eine Messstelle, an der eine Konzentrationsüberschreitung stattgefunden hat (siehe Abbildung 2-5).

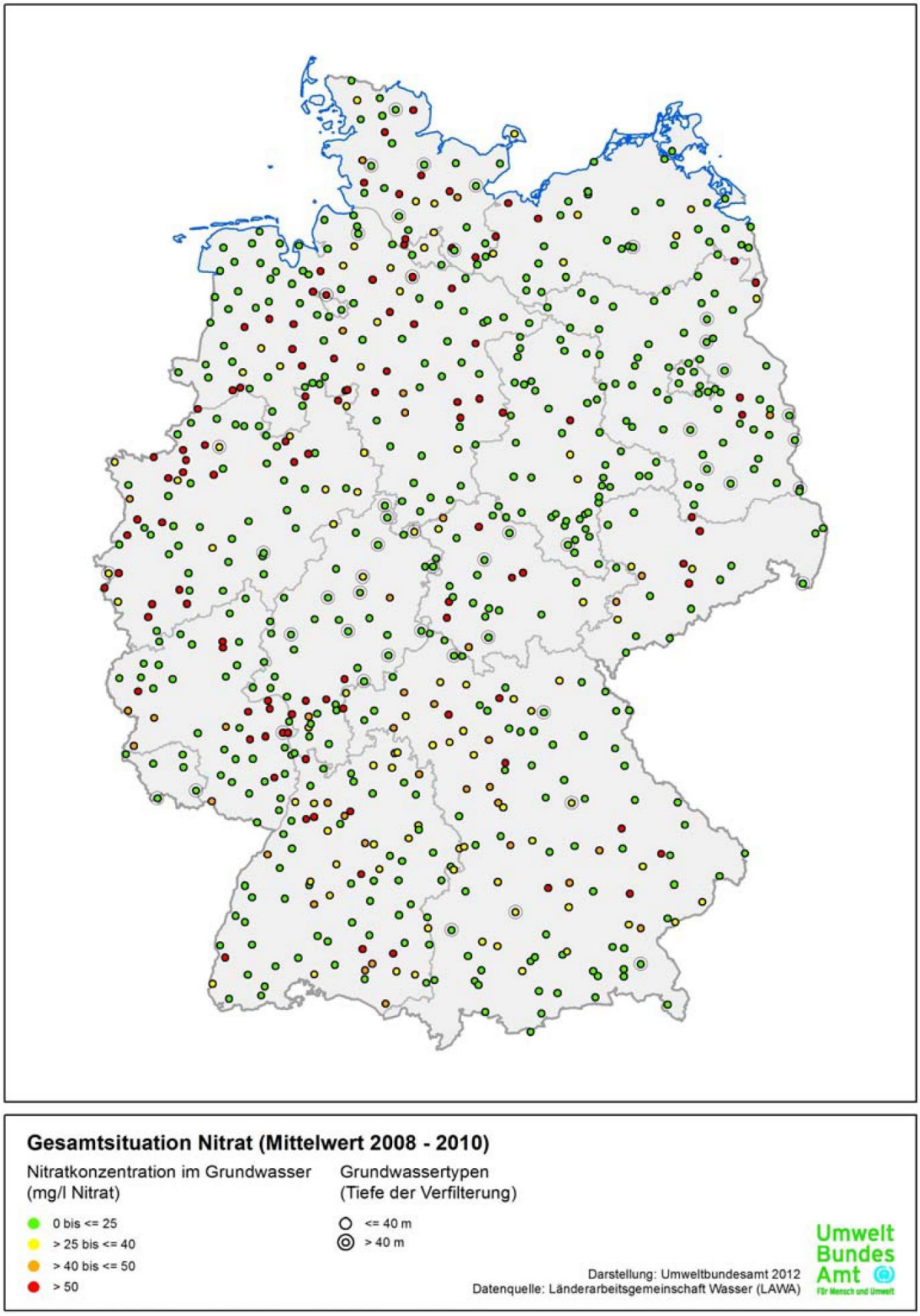

Abbildung 2-5: Gesamtsituation Nitrat von Deutschland für den Überwachungszeitraum 2008-2010 (EUA-Messnetz) (Keppner L. et al. 2012)

Der Vergleich der Situation des Zeitraumes 2008 bis 2010 mit dem vorhergehenden Überwachungszeitraum (1992-1994) (siehe Abbildung 2-6) zeigt einen Rückgang der betroffenen Messstellen mit > 50 mg/L Nitrat, wobei sich der Anteil der untersten Konzentrationsklasse ≤ 25 mg/L verdoppelt hat. Waren es im Zeitraum 1992/1994 noch 64,2% im Konzentrationsbereich > 50 mg/L sind es 2008/2010 49,4%. Bei der Klasse ≤ 25 mg/l steigt die Häufigkeit von 4,3% auf 8,0% an.

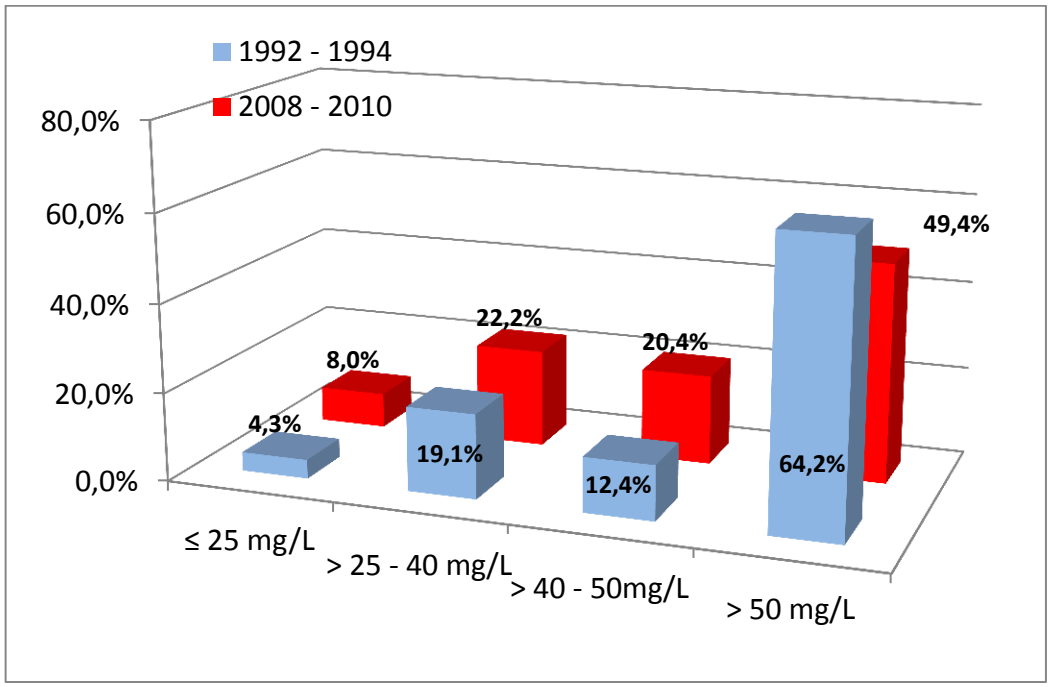

Abbildung 2-6: Häufigkeitsverteilung der mittleren Nitratgehalte im Zeitraum von 1992 bis 1994 (blau) und von 2008 bis 2010 (rot) (Keppner L. et al. 2012)

Der aktuelle Überwachungszeitraum (2012-2014) zeigt kaum eine Veränderung zum vorherigen (2008-2011) und wird daher in dieser Arbeit nicht näher erläutert.

Um 2005 gelangten etwa 70% bis 80% der Stickstoffbelastungen auf den hauptsächlich von landwirtschaftlichen Flächen gespeisten Wegen, dies sind übers Grundwasser, Dränwasser, Abschwemmung und Erosion, in die Oberflächengewässer. Der Weg über das Grundwasser war mit 48% des Gesamteintrages der bedeutendste Eintragspfad (Keppner L. et al. 2012).

Durch die Erweiterung des Grundwassermessnetzes stieg die Anzahl der Messstellen von 160 auf 692 (Keppner L. et al. 2017). Die Abbildung 2-7 zeigt deutlich welche unterschiedliche Aussagen der Unterschied der Anzahl der Messstellen ausmacht.

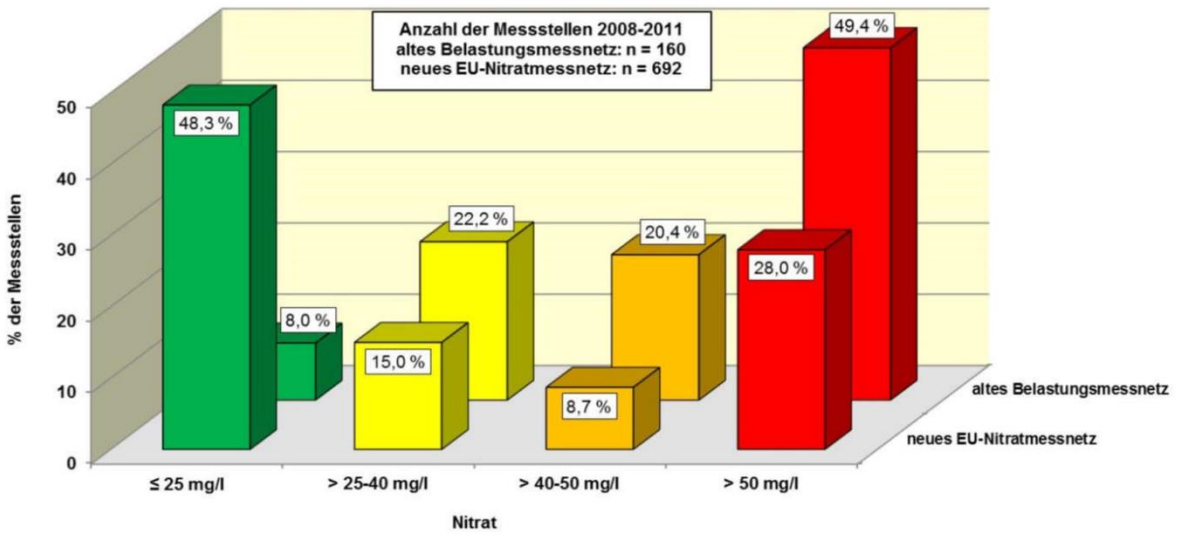

Abbildung 2-7: Häufigkeitsverteilungen der mittleren Nitratgehalte des alten Belastungsmessnetzes (hinten) und des neuen EU-Nitratmessnetzes (vorne) für den Zeitraum 2008 – 2011 (Keppner L. et al. 2017)

Es ist deutlich zu erkennen, dass der Anteil an Messstellen die einen Nitratgehalt von über 50 mg/L von 49,4% des alten EU-Nitratmessnetzes (Belastungsmessnetz) auf 28,0% des neuen EU-Nitratmessnetzes sinkt und der Anteil ≤ 25 mg/L von 8% auf 48,3% steigt.

Die Neukonzeption des Messnetzes soll nun einen flächen-, nutzungs- und belastungsbezogene repräsentativen Überblick über die Nitratsituation in deutschen Grundwässern schaffen (Keppner L. et al. 2017).

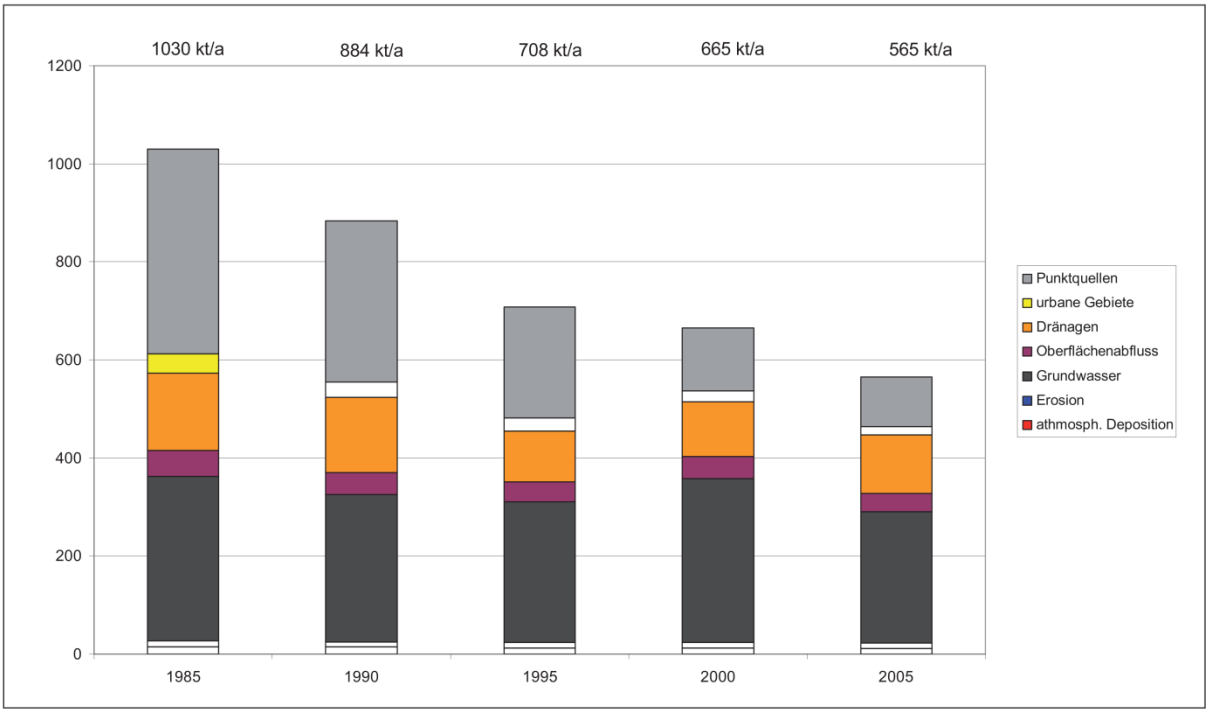

Abbildung 2-8: Stickstoffeinträge aus Punkt- und diffusen Quellen in die Oberflächengewässer in Deutschland (Keppner L. et al. 2012)

Die Abbildung 2-8 zeigt deutlich einen Rückgang der Stickstoffeinträge in Oberflächengewässern von 1985 bis 2005, wobei die Punktquellen und urbanen Gebiete am stärksten rückläufig sind. Im Bereich des Grundwassers sind leichte Schwankungen erkennbar.

Zu den Punktquellen gehören kommunale Kläranlagen, Industrie (direkt) und Bergbaualtlasten. Die Stoffeinträge aus Landwirtschaft, Forstwirtschaft, atmosphärische Deposition, Verkehr und Baumaterialien, Industrie (indirekt), Haushalte, geogenen Quellen und Schifffahrt werden als diffuse Quellen zusammen gefasst (Blondzik K. et al. 2004).

Die Nährstoffeinträge in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft führen zu deutlichem Mehraufwand bei der Trinkwassergewinnung. Liegt das oberflächennahe Grundwasser über dem Grenzwert von Nitrat (50 mg/L), Ammonium (0,5 mg/L) und Nitrit (0,1 mg/L) sind weitere Aufbereitungsschritte zur Nutzung erforderlich. Dies stellt einen Nutzungskonflikt zwischen der öffentlichen Trinkwasserversorgung und der Landwirtschaft dar (Bergers M. 2014).

70% des gewonnenen Trinkwassers stammt aus Grund- und Quellwasser, 13% wird aus See-, Talsperren- oder Flusswasser direkt genutzt und die übrigen 17% werden aus „künstlichen" Grundwasser-Vorkommen gefördert. Dafür wird ursprüngliches Oberflächenwasser durch eine Bodenpassage oder Uferfiltration gefiltert (Umweltbundesamt 2016).

Die veröffentlichten Trinkwasseranalyseergebnisse aus verschiedenen Regionen weisen in Abhängigkeit vom Umfeld des Entnahmeortes unterschiedliche Gehalte an Nitrat auf. Der gesetzliche Grenzwert liegt bei 50 mg/L Nitrat für Trinkwasser. Das Bundesgesundheitsamt gibt für Säuglinge und Kleinkinder eine Empfehlung von 10 mg/L an (Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2003). Viele Trinkwasserquellen überschreiten diesen Wert und sind somit nicht für die Herstellung von Säuglings- und Kleinkindernahrung zu empfehlen. Unter dem Kapitel 7.1 werden 40 Wasserwerke auf ihre Qualität in Bezug auf den Nitratwert verglichen.

2.4 Die politische Auswirkung der Nitratbelastung

Im Dezember 2000 wurde in Europa die Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) verabschiedet. Diese verpflichtete alle Mitgliedsstaaten der europäischen Union bis zum Jahre 2015 einen „guten Zustand" der Binnen- und Küstengewässer sowie des Grundwassers zu erreichen (Blondzik K. et al. 2004).

Das bedeutet, dass das Grundwasser zum Einen einen „guten mengenmäßigen" und „chemischen Zustand" erreichen und zum Anderen eine Umkehr von signifikanten Belastungstrends stattfinden soll. Schadstoffeinträge sind zu verhindern bzw. zu begrenzen, damit es nicht zu einer Verschlechterung des Grundwasserzustandes kommt. Diese Ziele sollten bis 2015 eigentlich erreicht werden, allerdings können die Fristen bis 2021 bzw. 2027 verlängert werden (MKULNV 2015c).

Für einen „guten chemischen Zustand“ im Grundwasser müssen die Grenzwerte von Nitrat, Pflanzenschutzmitteln und Schwermetallen eingehalten werden. Unter dem Begriff „guter mengenmäßiger Zustand“ versteht man, dass in Gebieten, wo Grundwasser für die Trinkwassergewinnung entnommen wird, nicht mehr gefördert werden darf, als auf natürlichem Wege neu gebildet wird. Das „Verschlechterungsverbot“ bedeutet, dass sich der Zustand der Gewässer gleichbleibend verhalten oder besser werden muss (MKULNV 2015c).

Die Zielsetzung der WRRL, einen „guten Zustand“ der Gewässer bis 2015 zu erreichen, hat Deutschland seit der Verabschiedung der Richtlinie nicht geschafft.

Die EU-Kommission hat die Bundesrepublik Deutschland vor dem Europäischen Gerichtshof verklagt. „Deutschland habe es versäumt, strengere Maßnahmen gegen die Gewässerverunreinigung durch Nitrat zu ergreifen, und damit die europäische Nitratrichtlinie von 1991 missachtet, teilte die EU-Behörde mit“ (DIE WELT 2016).

Der Beschluss, Deutschland zu verklagen, bedeutet die dritte und letzte Stufe im Vertragsverletzungsverfahren gegen die Nitratrichtlinie. Im Herbst 2013 wurde bereits durch die Kommission ein Verfahren gegen Deutschland eingerichtet, im Juli 2014 erfolgte der zweite Schritt, mit dem die Bundesregierung zum Handeln aufgefordert wurde. Sollte der Gerichtshof eine Vertragsverletzung feststellen, können ein Zwangsgeld oder andere Strafzahlungen verhängt werden (energiezukunft 2016). Es sind Strafen in sechsstelliger Höhe pro Tag möglich (agrarheute 2016).

Zur Entwicklung bzw. Weiterentwicklung von Maßnahmen und Einhaltung der Wasserrahmenrichtlinie wurde ein Bewirtschaftungsplan (2016-2021) aufgestellt. Der Fokus dieses Plans liegt auf der Verbesserung der Gewässerstrukturen, der Durchgängigkeit in den Fließgewässern und der Verringerung der stofflichen Belastungen von Grund- und Oberflächengewässern (MKULNV 2015b).

Ein Punkt dieses Bewirtschaftungsplans ist die Risikoanalyse. In der Risikoanalyse werden Belastungen, Auswirkungen und Entwicklungen analysiert und bewertet. Das Ergebnis der Risikobeurteilung ist die Einschätzung der Zielerreichung, d.h. die Feststellung, ob ein Wasserkörper das Bewirtschaftungsziel des guten Zustands zum Ende des Bewirtschaftungszyklus erreicht hat bzw. erreichen wird. Ein Risiko besteht, wenn ohne weitere ergänzende Maßnahmen das Ziel der Verbesserung der Gewässer nicht erreicht wird (Zielerreichung wahrscheinlich → kein Risiko vorhanden). Die Zielerreichung hinsichtlich des chemischen Zustands bis 2021 ist in 99 (36%) von insgesamt 275 Grundwasserkörpern als wahrscheinlich eingestuft und beim Leitparameter Nitrat in 165 (63%) Grundwasserkörpern (MKULNV 2015a).

Die räumliche Verteilung der Prognosen für den chemischen Zustand bzw. den chemischen Zustand hinsichtlich der Nitratbelastung sind in den folgenden Abbildungen 2-9 und 2-10 dargestellt.

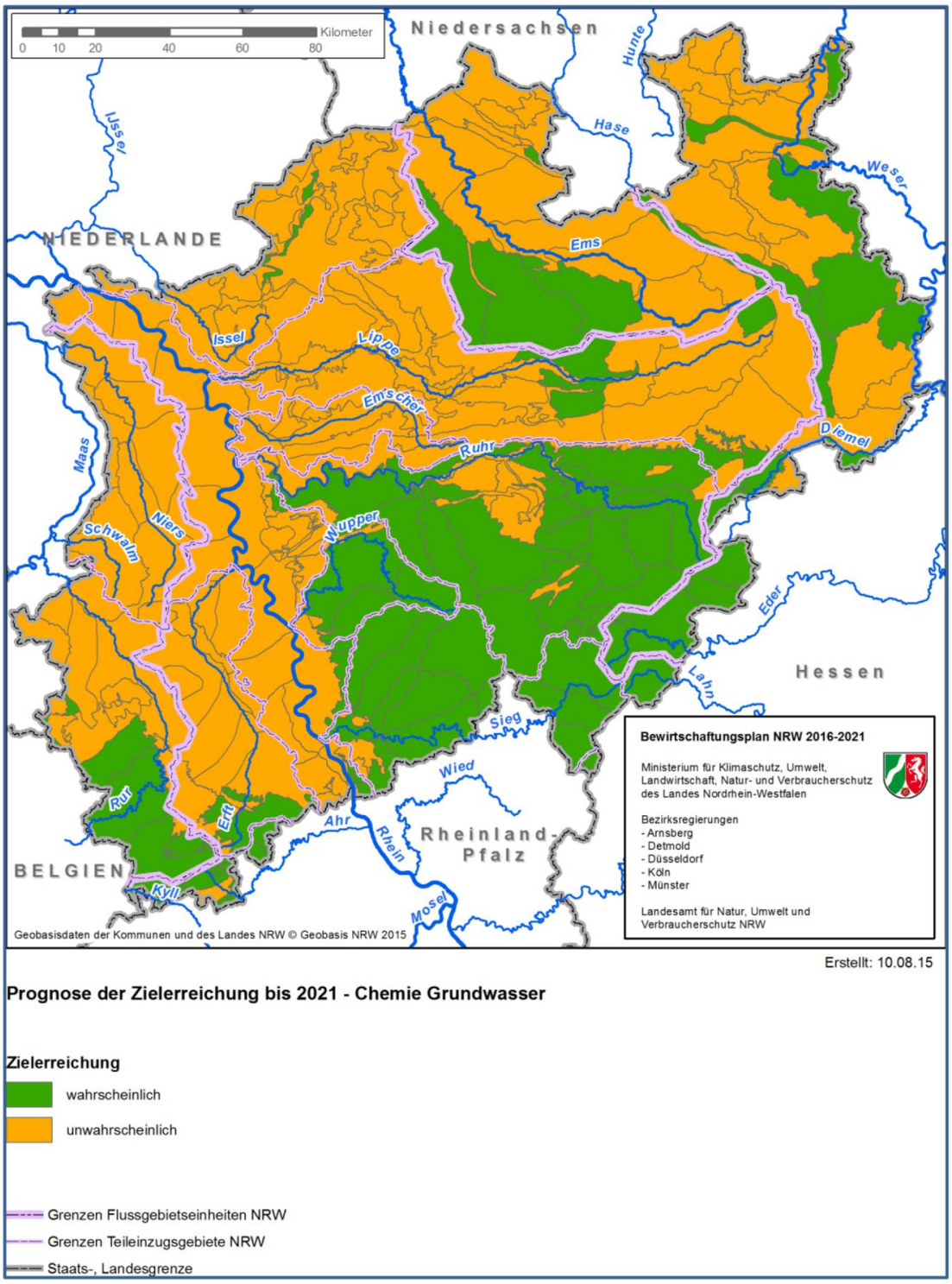

Abbildung 2-9: Prognose der Zielerreichung - Chemie Grundwasser (MKULNV 2015a)

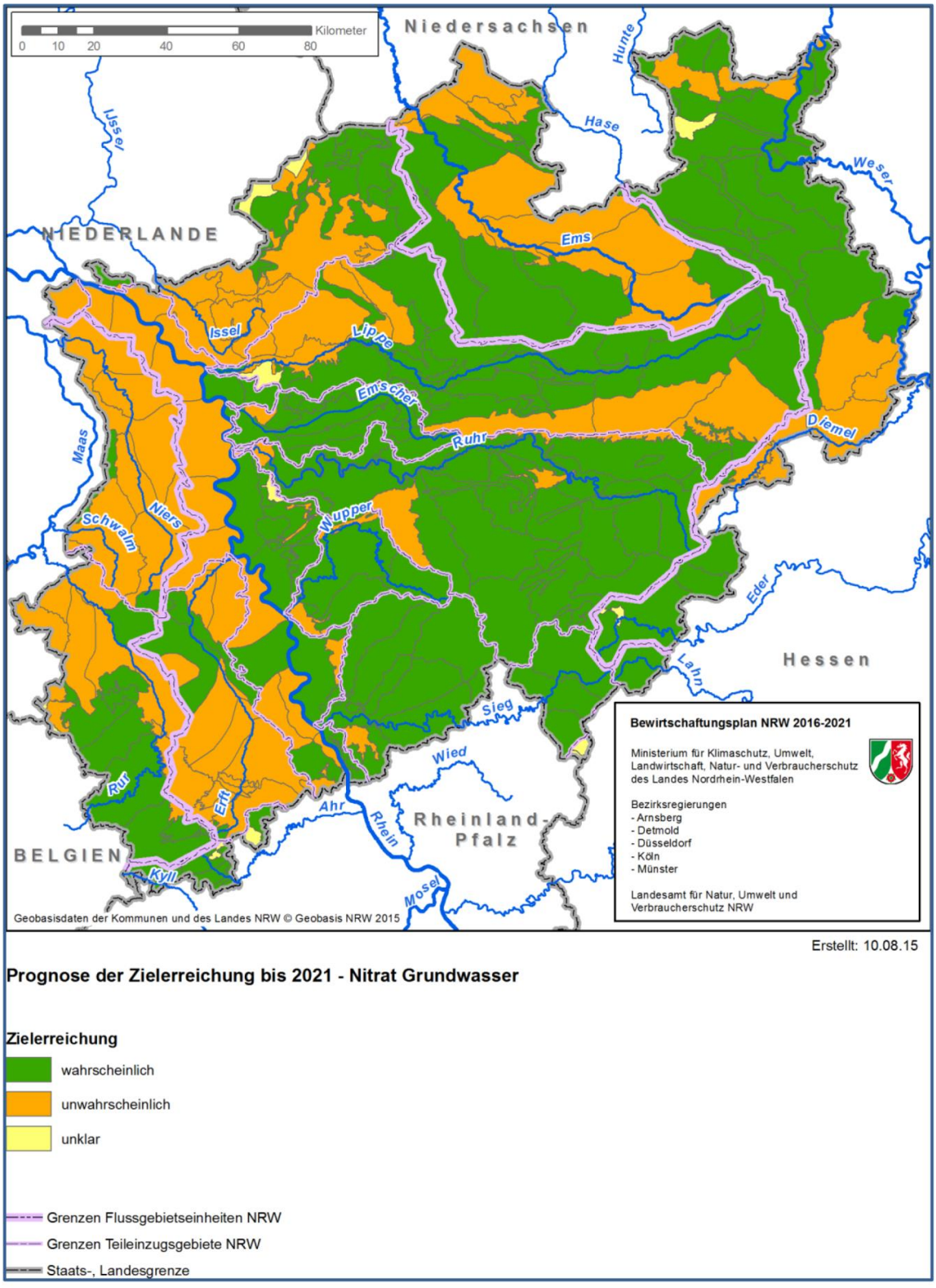

Abbildung 2-10: Prognose der Zielerreichung - Nitrat Grundwasser (Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen 2015a)

Bei der Abbildung 2-9 ist zu erkennen, dass es für den größten Teil der Grundwasserkörper unwahrscheinlich ist einen guten chemischen Zustand zu erreichen, wenn keine zusätzlichen Maßnahmen ergriffen werden. Die Abbildung 2-10 zeigt, dass es für Grundwasserkörper in großen Teilen der Regierungsbezirke Düsseldorf und Köln unwahrscheinlich ist eine geringe

Nitratbelastung zu erreichen. Für Gebiete, in denen bereits jetzt eine hohe Belastung an Nitrat herrscht, zeigt die Prognose kaum eine Veränderung der Nitratbelastung.

Im Vordergrund der durchgeführten Maßnahmen zur Reduzierung der Belastung durch Nitrat aus der Landwirtschaft stand bislang die Beratung der landwirtschaftlichen Betriebe, um die Einhaltung der gesetzlichen Vorgaben sicherzustellen. Die aktuelle Situation des Zustandes der Gewässer zeigt kaum eine Verbesserung, trotz der beginnenden Veränderungen in der Landwirtschaft. Es soll mit weiteren konkreten Maßnahmen reagiert werden. Eine davon ist die Ausgestaltung der rechtlichen Rahmenbedingungen, vor allem der Düngemittelverordnung. Des Weiteren sollen die Kontrollen auf stoffliche Belastungen deutlich ausgeweitet werden (MKULNV 2015a).

Das Bundeslandwirtschaftsministerium und das Bundesumweltministerium einigten sich bereits Ende 2014 auf einen Entwurf zur Novelle der Düngeverordnung und schickten ihn an die Verbände und Länder (Deter A. 2014).

Aufgrund der vielen Defizite in der Düngeverordnung soll diese neu erlassen werden. Aus diesem Grund bedarf es einer Ergänzung der Zweckbestimmung und der Verordnungsermächtigung des Düngegesetzes. Die Änderung des Düngegesetzes muss in Kraft treten, bevor die novellierte Düngeverordnung in Kraft treten kann (Gesetzesentwurf der Bundesregierung 2016).

Im Vergleich zu der geltenden Fassung beinhaltet diese Verordnung folgende Änderungen (Verordnungsentwurf des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft 2015):

1. Konkretisierung der Düngebedarfsermittlung für Stickstoff auf Acker- und Grünland
2. Präzisierung der bestehenden Beschränkungen für das Aufbringen von stickstoff- und phosphathaltigen Düngemitteln auf überschwemmten, wassergesättigten, gefrorenen oder schneebedeckten Böden
3. Verlängerung der Zeiträume, in denen keine Düngemittel ausgebracht werden dürfen und Einführung eines solchen Zeitraumes für Festmist
4. Fortentwicklung des Nährstoffvergleichs, insbesondere Berechnung der Nährstoffabfuhr von Grundfutterflächen über die Nährstoffaufnahme der Tiere aus dem Grundfutter und damit genauere Abbildung der innerbetrieblichen Stoffströme
5. Verringerung der Kontrollwerte für die Nährstoffvergleiche und Erweiterung der Maßnahmen bei der Überschreitung der Kontrollwerte
6. Einführung bundeseinheitlicher Vorgaben für das Fassungsvermögen von Anlagen zur Lagerung von Wirtschaftsgütern

Im Düngerecht soll verankert werden, dass die Länder weitergehende Maßnahmen zur Reduzierung der Nitrateinträge erlassen können, zum Beispiel (Eckinger E. und AgE 2016):

- In Gebieten mit mehr als 50 mg/L Nitrat im Grundwasser oder 40 mg Nitrat mit steigender Tendenz die zusätzliche Nachdüngung aufgrund vorangegangener Witterungsereignisse auf 10% des ermittelten Düngerbedarfs deckeln
- Die Sperrzeit für die Stickstoffdüngung im Gemüsebau kann um 4 Wochen verlängert werden

- In Regionen, die nicht mit Nitrat belastet sind, können Erleichterungen ermöglicht werden

Bereits im Oktober 2014 wurden notwendige Eckpunkte für die Novelle des Düngerechts von BUND, Greenpeace, Grüne LIGA, NABU und WWF vorgelegt, um ein Vertragsverletzungsverfahren gegen Deutschland wegen Nichtumsetzung der EU-Nitratrichtlinie zu vermeiden (BUND 2014). Einige der genannten Punkte für das Düngerecht finden sich in dem Entwurf der Düngeverordnung wieder.

1. Einführung einer vollständigen Hoftorbilanz
   Mit dieser Bilanz kann die Effizienz des Einsatzes von Düngemittel ermittelt werden. Sie ermöglicht festzustellen, in welchen Betrieben ein Nährstoffüberschuss entsteht. Damit ist das Verursacherprinzip anwendbar.

2. Sanktionierung bei Überdüngung einführen

3. Obergrenze für Nährstoffe muss Gewässerbelastung senken
   a) Maximale Stickstoffausbringung 170 kg, regional maximal 130 kg N/ha/a
      In der Düngeverordnung ist festzuschreiben, dass in Regionen mit Nitrat-Werten über 37,5 mg/L im Grundwasser (75% der Nitrat-Qualitätsnorm) Maßnahmen zur Reduzierung des Nitrats zur Anwendung kommen. Die Obergrenze für die Düngung mit Stickstoff darf 170 kg N/ha/a nicht überschreiten. In Regionen mit erhöhten Nitratwerten im Grundwasser ist die Obergrenze bei 130 kg N/ha/a festzulegen. Ausnahmen sind abzuschaffen.
   b) Obergrenze für Phosphor in Höhe des Entzugs
      Für Phosphor sollte der Überschuss auf 0 kg/ha reduziert werden. Das bedeutet zum Beispiel, dass auf hoch mit Phosphat versorgten Böden eine Düngung unterhalb des Entzugs erfolgt (Abreicherung: die Pflanzen nehmen mehr auf, als durch die Düngung auf das Feld gekommen ist)
   c) Regionale Sondermaßnahmen bei hohen Nitratwerten im Grundwasser

4. Einrichtung einer Dünger-Transportdatenbank in Verbindung mit einer Dünger-Verbringungsverordnung

5. Sperrfrist für die Ausbringung von Dünger (Verlängerung)

6. Lagerraum für Gülle ausweiten

7. Obligatorische Nährstoffproben im Herbst und Düngung begrenzen auf maximal 10% unter Entzug bei Höchstertrag
   Verpflichtende Nährstoffuntersuchung der Böden führt zur Ermittlung der bedarfsgerechten Düngermenge. Bei der Bedarfsermittlung der Düngermenge soll das Maximum 10% unterhalb der Höchstertragserwartung liegen.

8. Pufferstreifen zu Gewässern ohne Düngung festlegen
   Der Eintrag von Düngemittel in Gewässer durch Abschwemmung und Abdrift ist zu vermeiden. Eine Abstandsregelung für das Ausbringen von Dünger von mindestens fünf Metern, auf erosionsgefährdeten Standorten 10 Metern ist notwendig.

9. Unverzügliche Einarbeitung von Gülle zur Senkung der Ammoniakemissionen

10. Günstige Rahmenbedingungen für Festmistwirtschaft schaffen
    Im Mist liegt Stickstoff in stabileren Verbindungen vor, so dass Gewässer, Klima und Anwohner geschont werden.

Anfang 2016 hat die Bundesregierung den Entwurf zur Neufassung des Düngerechts offiziell der EU-Kommission zur Notifizierung übermittelt. Ende März nahm die EU-Kommission Stellung zum Entwurf und forderte einige Nachbesserungen an. Zum Beispiel die Berücksichtigung der Eutrophierung von Gewässern bei der Festlegung belasteter Gebiete, sowie die Übergangsfrist für die Schaffung der Lagerkapazität von Festmist (Krenn K. und AgE 2016).

Die Kommission ist der Auffassung, dass die Verunreinigung der Gewässer durch Nitrat in der Vergangenheit und auch im Rahmen der laufenden Überarbeitung des nationalen Aktionsprogramms nicht ausreichend angegangen wird bzw. wurde. Daher hat sie beschlossen Deutschland vor dem Gerichtshof der EU zu verklagen (agrarheute 2016).

Die zuständigen Ministerien und die Bundesländer sind jetzt gefordert, die Novelle der Düngeverordnung und des Düngegesetzes zügig auf den Weg zu bringen. Weiterhin sind die angesetzten Maßnahmen zur Verbesserung des Zustandes der Gewässer sofort durchzuführen.

3. Traditionelle Methoden zur Beurteilung der Grundwasserqualität

Zurzeit werden in gängigen Wasseruntersuchungen zur Beurteilung der Grundwasserqualität unter anderem die Konzentration an Ammonium, Nitrit, Nitrat und Sulfat bestimmt. Die Proben werden in Glas- bzw. Kunststoffgefäße abgefüllt und in einem Labor analysiert. Die drei häufigsten Methoden werden im Anschluss kurz beschrieben. Des Weiteren werden bei den Probenahmen sogenannte Vor-Ort-Parameter, wie pH-Wert, Leitfähigkeit, Redoxspannung, Temperatur und Sauerstoff-Gehalt, gemessen. Die Messung dieser Parameter erfolgt mit Hilfe entsprechender Sonden.

3.1 Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) nach DIN EN 1484

Als DOC werden Verbindungen aus organisch gebundenem Kohlenstoff im Wasser bezeichnet, die einen Membranfilter mit einer Porenweite von 0,45 µm passieren können. Dabei werden auch Cyanate und Thiocyanate erfasst.

Zur Bestimmung des DOC´s in Grundwasser werden die gelösten organischen Verbindungen nach Filtration vollständig oxidiert und das entstehende Kohlenstoffdioxid mittels Infrarotspektroskopie bestimmt.

3.2 Bestimmung von Ammonium, Nitrat, Nitrit und Phosphat im Wasser mittels kontinuierlichem Fluss-Analysatorsystem und Photometrie

Wasserproben, die auf Ammonium untersucht werden sollen, werden durch Injektion in einen kontinuierlich fließenden Trägerstrom aus destilliertem Wasser eingespeist und mit einer alkalischen Lösung vermischt. Es bildet sich Ammoniak, das durch eine hydrophobe, semipermeable Membran von der Lösung getrennt wird. Die Absorberlösung besteht aus einem Mischindikator und Wasser. Der Mischindikator, hergestellt aus Bromkresolviolett, Bromthymolblau, Kresolrot und Kaliumchlorid gelöst in einer Natriumhydroxid-Lösung, hat eine dunkel rötliche Färbung. Aufgrund der pH-Wertverschiebung des Akzeptors bei Auftreten von Ammoniak tritt eine Farbänderung der Indikatorlösung auf. Dieser Farbumschlag wird im Durchfluss photometrisch, im Wellenlängenbereich von 580 nm bis 600 nm nach DIN EN ISO 11732 (E23) gemessen.

Bei der Bestimmung von Nitrit, Nitrat bzw. deren Summe wird das zu analysierende Wasser durch Injektion in eine kontinuierliche fließende Pufferlösung eingespeist. Um die Summe der beiden Stoffe zu bestimmen wird das in der Probe enthaltende Nitrat mit metallischem Cadmium zu Nitrit reduziert. Anschließend wird eine phosphorsaure Reagenzlösung zugemischt. Diese Reagenzlösung besteht aus Sulfanilamid, N-(1-naphthyl)ethylen-diamindihydrochlorid und Orthophosphorsäure. Das Nitrit diazotiert in saurer Lösung mit Sulfanilamid zu einem Diazoniumsalz, das anschließend mit N-(1-naphthyl)ethlendiamin zu einem roten Azofarbstoff umgesetzt wird. Wenn nur die Nitritkonzentration bestimmt werden soll, wird der Schritt mit der Cadmiumreduktion weggelassen und es wird die Nitritkonzentration durch die Diazotierungs- und Kopplungsreaktion bestimmt. Aus der

Differenz zwischen der Summe Nitrit/Nitrat und Nitrit kann die Massenkonzentration von Nitrat EN ISO 13395 (D28) berechnet werden.

Für die Bestimmung von Orthophosphat wird die Probe mit einer Tensidlösung versetzt. Anschließend wird eine Lösung zugegeben, die Antimon- und Molybdänionen enthält. Die entstehende Phosphormolydänsäure wird mit Ascorbinsäure zu Molybdänblau reduziert. Soll der Gesamtphosphor bestimmt werden, kann dies mit Hilfe eines UV-Aufschlusses und Hydrolyse erfolgen. Dabei wird die Probe mit Kaliumperoxodisulfat-Lösung gemischt und mittels UV-Aufschlussgerät aufgeschlossen. Anschließend folgt ein Säureaufschluss zur Hydrolyse der Polyphosphate. Das gebildete Orthophosphat wird in der bereits beschriebenen Farbreaktion als Molybdänblau bestimmt gemäß DIN EN ISO 15681-2 (D46).

Alle drei Analyseverfahren können simultan mittels eines kontinuierlichen Fluss-Analysesystems mit einem Photometer durchgeführt werden.

3.3 Bestimmung der Anionen Nitrat, Chlorid und Sulfat mittels Ionenchromatographie laut DIN EN ISO 10304-1 (D20)

Die gelösten Anionen im Wasser werden flüssigchromatographisch mit einem Anionenaustauscherharz als stationäre Phase und einer wässrigen Salzlösung schwacher ein- und zweibasischer Säuren als Eluent (z.B. Hydrogencarbonat-Lösung) getrennt. Die Anionen werden mit Hilfe eines Leitfähigkeits- und UV-Detektors nachgewiesen.

3.4 Bestimmung der Hydrogencarbonat-Konzentration über die Säure-/ Basenkapazität gemäß DEV-D8 38405

Die Säurekapazität ist ein Maß für die Pufferkapazität des Wassers gegenüber einer Säure. Die Basenkapazität ist ein Maß für die Menge an aufgenommenen Hydroxid-Ionen (OH).

Zur Bestimmung der Säure- bzw. Basenkapazität wird das Wasser mit einer 0,1 N Salzsäure bzw. 0,1 N Natronlauge bis zum Farbumschlag des Indikators Methylorange (pH: 4,3) bzw. Phenolphthalein (pH: 8,2) titriert (Baier A. 2015).

Der m-Wert stellt die Säuremenge dar, die bis zum Umschlagspunkt des Indikators Methylorange verbraucht wird. Es erfasst alle Hydrolyse-Stufen der Alkali- und Erdalkalisalze der Kohlensäure (Baier A. 2015).

Der p-Wert gibt die Säuremenge an, die eine Probe bis zum Umschlagpunkt des Indikators Phenolphthalein aufnimmt. Er erfasst alle alkalische Bestandteile des Wassers, die Hydroxid-Ionen bilden (Baier A. 2015).

Je nach dem pH-Wert der Grundwasserprobe wird durch die m- und p-Werte die Hydrogencarbonat-Konzentration berechnet. Liegt der pH-Wert zwischen 4,5 und 8,3, was im Grundwasser meistens der Falls ist, sind die Konzentration an Hydronium- (H_3O^+) und

Hydroxid-Ionen (OH), wie auch der Carbonat-Ionen (CO_3^{2-}) vernachlässigbar. Die Formel lautet dann nach der DEV-D8 38405:

$$C_{HCO3} = m \quad \text{(Gl.3-1)}$$

C_{HCO3}: Gehalt an Hydrogencarbonat-Ionen in mmol/L

m: m-Wert in mmol/L

4. Die N_2/Ar-Methode

In diesem Kapitel wird das Prinzip der N_2/Ar-Methode verdeutlicht. Des Weiteren werden zwei Möglichkeiten dargestellt, wie eine gerätetechnische Umsetzung der Stickstoff- und der Argon-Messung in Grundwasserproben durchgeführt werden kann. Anschließend folgt ein Vergleich der N_2/Ar-Methode mit den traditionellen Methoden und die Berechnung des Exzess-Stickstoffes.

4.1 Die Theorie der N_2/Ar-Methode

Das Prinzip der Methode beruht auf der Messung des Verhältnisses der gelösten Gase Stickstoff (N_2) und Argon (Ar) im Grundwasser. Argon wird im Gegensatz zum Stickstoff nicht durch Umsetzungsprozesse in seiner Konzentration verändert. Er dient als konservativer Tracer (Konrad C. 2007; Weymann D. et al. 2008; Hartung T. et al. 2012).

Tracer sind Leitstoffe, die zur Markierung bei zahlreichen Aufgabenstellungen eingesetzt werden. Zum Beispiel in Fließgewässern um die Ausbreitung von Substanzen (Dispersion) zu ermitteln. Ein konservativer Tracer verhält sich im System wie das Wasser und reagiert nicht mit anderen Stoffen (Spektrum 2000).

Die Gesamtkonzentration an molekularem Stickstoff im Grundwasser setzt sich aus den folgenden drei Komponenten zusammen.

1. Konzentration gelöster N_2 in neu gebildetem Grundwasser, der im Gleichgewicht zur Bodenluft steht
2. Gelöster N_2, der sich von der Exzess-Air herleitet
3. Durch die Denitrifikation entstandener N_2

Der Begriff Exzess-Air beschreibt einen Überschuss an Luft, der sich entweder vollständig im Grundwasser löst oder als Luftblasen eingeschlossen im Wasser vorhanden ist.
Bei Punkt 1 und 2 ist das Verhältnis von N_2 zu Ar im Wasser gleich dem entsprechenden Verhältnis in der Boden- bzw. Umgebungsluft. Nur in Punkt 3 verändert sich das Verhältnis, da die Konzentration von Stickstoff durch die Umsetzung von Nitrat ansteigt.

Wird das Verhältnis von Stickstoff und Argon im Grundwasser, das sich aus der Luft herleitet, mit dem durch die Messung ermittelten Verhältnis verglichen, wird ein Überschuss an molekularem Stickstoff ermittelt, wenn eine Denitrifikation stattgefunden hat. Dieser Überschuss an molekularem Stickstoff wird als Exzess-Stickstoff bezeichnet.

Um zu verdeutlichen, was ein Befund an Exzess-N_2 aussagt bzw. was eine Konzentrationsänderung bedeuten kann, werden einige biologische Prozesse erneut dargestellt.

Wird ein Wert für den Exzess-N_2 ermittelt, ist davon auszugehen, dass ins Grundwasser Nitrat eingetragen wurde und eine anaerobe Umgebung vorhanden ist. Den Denitrifikanten standen genügend freiverfügbare organische und anorganische Substanzen zur Verfügung.

Bei einer Zunahme an Exzess-Stickstoff kann davon ausgegangen werden, dass die eingeführte Nitratkonzentration auch zugenommen hat. Der Anstieg von Stickstoff ist allerdings jahreszeitlich bedingt, da die Menge an ausgewaschenem Nitrat von der Jahreszeit abhängt. Im Sommer sind die Sickerwasserraten geringer als im Winter. Je mehr es außerhalb der Vegetationszeit regnet, desto größer ist die Sickerwasserrate und desto mehr Nitrat kann ins Grundwasser gelangen. Pflanzen benötigten Stickstoffverbindungen für ihr Wachstum. Sie nehmen ihre Nährstoffe aus dem Boden auf. Enthält der Boden mehr Nährstoffe als die Pflanzen aufnehmen können, gelangt diese ins Grundwasser (siehe Abbildung 2-2, S. 16). Ein Monitoring über das ganze Jahr könnte einen Überblick schaffen.

Nimmt die Konzentration an Exzess-Stickstoff bei gleicher NO_3 Zufuhr ab, verliert der Boden bzw. der Aquifer die Fähigkeit zu denitrifizieren. Den Mikroorganismen stehen nicht mehr genügend freie organische und anorganische Substanzen zur Verfügung, um eine Denitrifikation durchzuführen. Es kann auch sein, dass der Sauerstoffgehalt im Grundwasser gestiegen ist und dadurch die Bakterien keine Nitratatmung mehr durchführen. Eine weitere Möglichkeit warum der Exzess-N_2 abnimmt ist, dass der Boden oder der Aquifer im Laufe der Zeit zu sauer geworden sind und eine Denitrifikation nur noch unvollständig abläuft. Hier findet dann eine bevorzugte N_2O Freisetzung oder eine Nitratammonifikation statt. Die Mehrzahl der Mikroorganismen hat die höchste Denitrifikationsintensität im neutralen bis schwach sauren pH-Milieu (vergl. S. 18).

Aufgrund des Nitratabbaus durch die Denitrifikation ist eine Quantifizierung der Nitrateinträge anhand des Parameters Nitrat nur eingeschränkt möglich. Durch die Erweiterung des Untersuchungsumfangs zur Ermittlung der Gase, Stickstoff und Argon, kann der Überschuss an molekularem Stickstoff (Exzess-Stickstoff) bestimmt und die tatsächliche Nitratimmission ermittelt werden.

Befindet sich das Grundwasser zu nah an der Oberfläche, besteht die Gefahr des Ausgasens in die Atmosphäre. Dies kann bei der N_2/Ar-Methode zu Minderbefunden bei der Ermittlung des Exzess-Stickstoffes führen.

4.2 Gerätetechnische Umsetzung

Es gibt zwei mögliche Gerätesysteme, die für die Bestimmung von Gasen in Grundwasser geeignet sind. Zum einen ist es ein System aus Headspace-Gaschromatographie-Wärmeleitfähigkeitsdetektor und zum anderen ein Membraneinlass-Massenspektrometer (MIMS).

Es stellt sich die Frage, welches der beiden Gerätesysteme lässt sich besser automatisieren und in die Routine der Analytik von Gewässern integrieren. Zusätzlich stellt sich die Frage der Wirtschaftlichkeit.

Zunächst wird kurz auf das System Headspace-Gaschromatographie-Wärmeleitfähigkeitsdetektor (GC-WLD) eingegangen. Bei diesem System wird die Probe mit 8 ml Helium konditioniert und anschließend drei Stunden geschüttelt, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Um die Probe später auswerten zu können, muss mit einem

Einstichtensiometer, dies ist ein Messgerät, das ins Vial gestochen wird, der Druck vor der Messung bestimmt werden.

In den Publikationen von Weymann (2008) und Konrad (2007), sowie in der Veröffentlichung des Niedersächsischen Landesbetriebs für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (2012), werden für die Probenahme 115 ml Vials verwendet. Um die Schritte des Konditionierens und der Gleichgewichtseinstellung zu automatisieren, würde sich ein PAL-Autosampler von z.B. der Firma Gerstel am besten eignen. Allerdings ist eine Vial-Größe von 115 ml für den handelsüblichen Autosampler mit Schüttler nicht möglich. Ein Ansatz ist die Möglichkeit die Vial-Größe auf 22 ml zu reduzieren. Blicher-Mathiesen (1998) führte dieses durch, allerdings mit einem Ultraschalldetekor statt eines Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD).

Wird die Probengröße reduziert, wird auch die Stoffmenge des Gases reduziert. Hier stellt sich die Frage, ob die geringeren Mengen noch vom WLD erfasst werden können. Eine Möglichkeit zur Optimierung wäre, das injizierte Probenvolumen zu erhöhen. Fraglich ist es, ob es ausreichen würde einen Verlust-Faktor, der sich aus der Reduzierung der Probengröße resultiert, von 5 auszugleichen. Von der Firma Shimadzu gibt es einen neu entwickelten Detektor für die Gasanalytik, den Barriereentladungsionisationsdetekor (BID). Er soll bis zu 100-mal höhere Empfindlichkeiten zeigen als ein WLD (Shinada K. et al. 2012).

Ein weiteres Problem bei der Messung mit einem GC, stellt die Trennung von Argon und Sauerstoff dar. Beide Stoffe haben gleiche Detektionszeiten in einem GC-WLD-System. Hier könnte eine von der Firma Scientific Instruments Manufacturer (SIM) GmbH entwickelte ICE-Door Abhilfe schaffen. Mit dieser speziellen Tür kann der Säulenofen effizient abgekühlt werden. Laut Applikation sollte bei einer Messung von 40 °C eine Trennung von Ar und O_2 möglich sein (Zou Y. und Wang C. 2014). Eine andere Möglichkeit wäre es durch eine Cu-Säule den Sauerstoff aus dem System zu entfernen.

Bei der Membraneinlass-Massenspektrometrie ist keine weitere Probenvorbereitung nötig. Das Wasser wird an der Membran vorbei geführt. Die Membran ist so beschafften, dass nur Gasmoleküle hindurch kommen. Durch das Vakuum des MS werden diese Moleküle durch die Membran gezogen. Eine Kühlfalle befindet sich zwischen der Membran und dem Quadrupol und sorgt dafür, dass Wasserdampf und CO_2 ausgefroren werden. Im Quadrupol des MS werden dann die Gasmoleküle N_2, O_2 und Ar erfasst (Kana T. M. et al. 1994).

Dadurch, dass keine komplizierte Probenvorbereitung bei dieser Möglichkeit der Untersuchung notwendig ist, sollte eine Automatisierung einfacher umsetzbar sein. Eine Möglichkeit ist mit einer Nadel das Septum zu durchstoßen und dieses bis zum Boden des Gefäßes hinabzulassen, um die Probe aufzuziehen und anschließend ins Gerät zu injizieren. Die Nadel muss ausreichend weit in die Probe eintauchen, um eine Kontamination mit der Umgebungsluft zu vermeiden. Damit im Gefäß während der Entnahme von Wasser kein Unterdruck entsteht bzw. das Vial im schlimmsten Fall implodiert, wird mit einer zweiten Nadel das Septum durchstoßen. Wenn die Probe mit einer Gaskonzentration übersättigt ist, könnte dies zum Entweichen der Gase führen. Das entnommene Wasser wird an der Membran vorbeigeleitet, so dass die Gase in das MS gelangen und dort analysiert werden können.

Da das MIMS kompakt und relativ klein ist, bietet sich eine transportable Lösung an. Es könnte in einem Probenahme-Fahrzeug montiert werden und vor Ort direkt das Grundwasser analysieren.

Im Punkt der Wirtschaftlichkeit stellt sich die Umsetzung mit der MIMS besser dar. Die Anschaffungskosten sind geringer als die Möglichkeit mit der GC-WLD Kombination. Des Weiteren sind keine weiteren Gase zur Probenvorbereitung bzw. für den Betrieb des Gerätes erforderlich. Die Messzeit eines Massenspektrometers ist geringer als die eines Gaschromatographen, sodass in derselben Zeit mehr Proben analysiert werden können.

In dieser Arbeit wurde das Membran-Einlass-Massenspektrometer des Labors GBA Gesellschaft für Bioanalytik mbH verwendet. Nähere Information siehe Kapitel 6.2 Geräteausstattung.

4.3 Vergleich der N_2/Ar-Methode mit den traditionellen Methoden

Bei einer Denitrifikation wird das Nitrat zu molekularem Stickstoff reduziert. Ist im Grundwasser kein Nitrat nachweisbar, heißt das nicht, dass kein Nitrat ins Wasser eingetragen wurde. Diese Situation lässt sich nicht mit den traditionellen Methoden nachweisen, da diese in der Probe enthaltene Ionen analysieren. Mit der N_2/Ar-Methode werden die bei der Denitrifikation entstehenden Stickstoffgase erfasst. Es kann eine Einschätzung zur Nitrateintragskonzentration abgegeben werden, was anderenfalls im Grundwasser nicht möglich wäre.

Um eine Aussage treffen zu können, ob eine Denitrifikation stattgefunden hat, wurden bislang der pH-Wert, Hydrogencarbonat- und Sulfatgehalte, wie auch der Nitratgehalt überwacht.

In Grundwasser, das im Einzugsbereich landwirtschaftlich genutzt wird, stellt sich ein bestimmtes Molverhältnis zwischen Sulfat- und Chloridionen ein. Ein erhöhtes Sulfat / Chlorid-Verhältnis $> 0{,}6$ kann auf eine erhöhte lithoautotrophe Denitrifikation hindeuten, da Sulfat und Eisen aus FeS_2 freigesetzt werden. Ist eine Änderung der Wasserhärte zu beobachten, bzw. eine Steigerung der Hydrogencarbonat-Konzentration, kann diese auf eine organotrophe Denitrifikation hindeuten.

Durch das Monitoring von Exzess-Stickstoff kann die Denitrifikationsfähigkeit einfacher und schneller erfasst werden. Allerdings ist keine Unterscheidung zwischen organotropher und lithoautotropher Denitrifikation möglich.

Die Proben für traditionelle Methoden werden bis auf den pH-Wert, Redoxpotenzial, Leitfähigkeit und Sauerstoff-Gehalt ausschließlich im Labor analysiert. Dies bedeutet, dass die Probe vor Ort genommen und in ein passendes Gefäß gefüllt zum Labor geschickt werden muss, um dann analysiert zu werden. Wird ein transportables MIMS direkt vor Ort angewendet, fallen die Probentransporte weg und Fehlerquellen, wie Undichtigkeit der Vials, zu hohe Temperaturen und Probenverwechslung, würden wegfallen.

Allein der Vergleich der Analysezeiten der einzelnen Methoden zeigt, dass die MIMS mit unter fünf Minuten das schnellste System ist. Eine IC-Messung dauert länger als zehn Minuten.

Des Weiteren müssen bislang für die Beurteilung, ob eine Denitrifikation stattgefunden hat, mehrere Untersuchungen durchgeführt werden. Bei der N_2/Ar-Methode wird mit dem MIMS der Gehalt an Stickstoff und Argon bestimmt, sodass ohne eine weitere Analyse festgestellt werden kann, ob eine Denitrifikation stattgefunden hat.

Aber um eine Grundwassermessstelle genau zu beurteilen und den gesamten Nitrateintrag zu bestimmen, sollte die Analyse der Grundwasserbeschaffenheit hinsichtlich der weiteren Ionen im Labor durchgeführt werden.

Dadurch, dass keine weiteren Lösemittel z.B. als Fließmittel bei einer Sulfat-Bestimmung durch eine Ionenchromatographie benötigt werden, ist eine Analyse mit der MIMS gegenüber diesem Verfahren kostengünstiger.

4.4 Berechnung des Exzess-Stickstoffes

Für die Berechnung des Exzess-Sickstoffs müssen zunächst die theoretischen Gleichgewichtskonzentrationen von N_2 und Ar berechnet werden. In der nachfolgenden Tabelle 4-1 sind diese Gleichgewichtskonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur und dem mittleren Luftdruck auf Meeresspiegelhöhe aufgelistet. Die Werte wurden nach der Formel von Weiss berechnet (Weiss R. F. 1970).

Tabelle 4-1: Gleichgewichtskonzentrationen von N_2 und Ar für Süßwasser in Abhängigkeit von der Wassertemperatur

T [°C]	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	**30**
N_2 [µmol/L]	725,25	647,30	583,60	530,84	486,59	448,99
N_2 [mg/L]	20,31	18,12	16,34	14,86	13,62	12,57
Ar [µmol/L)	19,45	17,23	15,40	13,89	12,63	11,55
Ar [mg/L]	0,78	0,69	0,62	0,56	0,51	0,46
N_2/Ar - Gleichgewicht	37,28	37,58	37,88	38,20	38,54	38,88

Die Temperatur des Grundwassersleiters in unseren Breiten liegt durchschnittlich bei 10 bis 12 °C (Bannick C. et al. 2008). Bei der Temperatur der Grundwasserneubildung wird ein Jahresmittelwert von 10 °C angenommen (Weymann D. et al. 2008). Es ergeben sich somit Gleichgewichtskonzentrationen von 18,12 mg/L N_2 und 0,69 mg/L Ar. Das Gleichgewichts-N_2/Ar-Verhältnis wird aus den molaren Konzentrationen berechnet und ergibt bei der angenommenen Temperatur einen Wert von 37,58 im neugebildeten Grundwasser.

Die Berechnung erfolgt nach der Veröffentlichung von Weymann D. et al. (2008).

Durch die Subtraktion des theoretischen Wertes der Gleichgewichtskonzentration und der Stickstoffkonzentration, die sich von der eingeschlossenen Luft, auch Exzess-Air genannt, herleitet, vom Gesamt-Stickstoff, kann der Exzess-Stickstoff ($X_{exzessN_2}$) berechnet werden (siehe Gl. 4-1).

$$X_{exzessN_2} = X_{N_2T} - X_{N_2EA} - X_{N_2EQ} \text{ (Gl. 4-1)}$$

Dabei kann der theoretische Wert (X_{N_2EQ}) aus der Tabelle 4-1 entnommen werden. Die Berechnung der Konzentration an Stickstoff aus der Exzess-Air (X_{N_2EA}) kann auf zwei Wegen erfolgen, die in Gleichung 4-2 und 4-3 näher dargestellt sind. Die Exzess-Air stellt dabei die Luftblasen im Grundwasser dar, die sich entweder vollständig lösen oder eingeschlossen sind und sich nur unvollständig im Wasser lösen.

Wird zunächst der Fall betrachtet, wo sich die Luftblasen im Grundwasser beim Grundwasseranstieg vollständig lösen, wird die Konzentration X_{N_2EA} nach der Gleichung 4-2 berechnet. Hier ist das Verhältnis Ar und N_2 aus den Luftblasen gleich dem der Bodenluft, so dass das Verhältnis $X_{N2\ atm}/X_{Ar\ atm}$ dem Volumen- bzw. Stoffmengenverhältnis beider Gase in der Bodenluft entspricht. Die theoretische Argonkonzentration (X_{ArEQ}) wird von der gemessenen Gesamtkonzentration (X_{ArT}) abgezogen und anschließend mit dem Verhältnis von Stickstoff und Argon in der Bodenluft ($X_{N2\ atm}/X_{Ar\ atm}$) multipliziert.

$$X_{N_2EA} = (X_{ArT} - X_{ArEQ}) \bullet (X_{N_2\ atm}/X_{Ar\ atm}) \text{ (Gl. 4-2)}$$

Sind die eingeschlossenen Luftblasen nur unvollständig gelöst, ist das Verhältnis von Stickstoff und Argon niedriger als beim vollständigen Auflösen der Luftblasen. Das Argon wird aufgrund seiner höheren Löslichkeit bevorzugt im Grundwasser gelöst. Der Stickstoff reichert sich in den verbleibenden Luftblasen an. Das niedrigste mögliche Verhältnis entspricht dem Verhältnis bei Gleichgewichtsbedingungen. Dies bedeutet, dass sich ein vernachlässigbar kleiner Volumenanteil der Luftblasen löst, während die Gaszusammensetzung in den Luftblasen nahezu unverändert bleibt. In diesem Fall wird X_{N2EA} nach der Gleichung 4-3 berechnet. Das Verhältnis X_{N2EQ}/X_{ArEQ} entspricht dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen X_{N2EQ} und X_{ArEQ} beider Gase im Grundwasser.

$$X_{N_2EA} = (X_{ArT} - X_{ArEQ}) \bullet (X_{N_2EQ} / X_{ArEQ}) \text{ (Gl. 4-3)}$$

Durch die Berechnung der Gleichungen 4-1 bis 4-3 wird eine obere und untere Abschätzung des Exzess-N_2 bestimmt. Aus diesen beiden Werten wird ein Mittelwert gebildet.

Die Nitrateintragskonzentration ($cNO_3\text{-}N_{t0}$) wird aus der berechneten Konzentration an Exzess-N_2, der Nitratkonzentration und der Konzentration an Lachgas berechnet (siehe Gl. 4-4). Es stellt die Konzentration dar, die zum Zeitpunkt t = 0 vorhanden war (N_{t0}). Dieser Zeitpunkt lässt sich allerdings nicht mit einer genauen Zahl definieren. Je nach Boden- und Grundwasserleiter-Gegebenheiten kann sich die Zeit zwischen Eintrag und vollständigem Abbau zwei bis zehn Jahren erstrecken. Der Faktor der Nitrateintragskonzentration dient als Model-Betrachtung, zu der Zeit, wo das Grundwasser sich neu gebildet hat. Die Konzentrationen von Nitrat (cNO_3^-) und Lachgas (cN_2O) stellen gemessene Werte dar. Bei

Grundwasserproben ist die Konzentration an Lachgas vernachlässigbar, da bei reduzierten Gewässern (sauerstoff- und nitratfrei) die Denitrifikation in der Regel vollständig abläuft. Diese Annahme gilt auch für Gleichung 4-5.

$$cNO_3\text{-}N_{t0} = \text{exzess } N_2 + cNO_3^- + cN_2O \quad \text{(Gl. 4-4)}$$

Der Reaktionsfortschritt (Rf) der Denitrifikation verdeutlicht, inwieweit das Nitrat zum Zeitpunkt der Probenahme (t = x) abgebaut wurde. Er wird als Verhältnis der Reaktionsprodukte der Denitrifikation und der Nitrateintragskonzentration berechnet (siehe Gl.4-5).

$$Rf = (\text{exzess } N_2 + cN_2O)/cNO_3\text{-}N_{t0} \bullet 100\ [\%] \quad \text{(Gl. 4-5)}$$

Bei der Auswertung der Methode gibt es keine eindeutige Lösung, d.h. keinen festen Wert. Die Werte sind Abschätzungen, da viele Faktoren zur Erlangung des Ergebnisses eine Rolle spielen.

Die Temperatur spielt bei der Neubildung des Grundwassers eine Rolle. Da nur ein bestimmter Zeitraum untersucht werden kann, wird von einem Jahresmittelwert der Grundwasserneubildungstemperatur von 10 °C ausgegangen.

Ein Problem bei der Auswertung der Exzess-N_2-Werte ist die Möglichkeit der Entgasung. Der Parameter Argon dient bei der Bestimmung des Überschuss-Stickstoffes als Tracer. Ist dieser Wert unter 12,5 µmol/L gilt die Probe als entgast, diese Theorie ist noch Gegenstand der Forschung (Deyerling D. 2016). Kann das Argon entweichen, ist damit zu rechnen, dass der Stickstoff auch entweichen konnte. Des Weiteren kann es im Zuge der Denitrifikation zu einer Übersättigung des Grundwassers an gelösten Gasen kommen. Durch den erhöhten Druck können sich im Porenraum des Grundwassers Gasbläschen bilden (Hartung T. et al. 2012). Argon hat eine höhere Löslichkeit im Wasser als Stickstoff, so dass Stickstoff im Verhältnis stärker aus dem Grundwasser entgast. Findet eine Entgasung statt ist mit Minderbefunden zu rechnen.

5. Grundwasser

In diesem Kapitel werden die Auswahlkriterien, die das LANUV für die 74 Grundwassermessstellen getroffen hat, dargestellt. Die verschiedenen Grundwassermessstellen umfassen 15 verschiedene Grundwasserkörper im Norden von Nordrhein-Westfalen.

Anschließend werden die Probenahme von Grundwassermessstellen beschrieben. Es erklärt, wie eine Probe für die Bestimmung mittels N_2/Ar-Methode gezogen wird.

5.1 Auswahlkriterien für die 74 Grundwassermessstellen

Für die Messung von Exzess-Stickstoff in Grundwasser mittels der N_2/Ar-Methode stellt das LANUV 74 Messstellen zur Verfügung. Um eine Auswahl treffen zu können wurden folgende Kriterien aufgestellt:

1. Grundwasserkörper, die
    - aufgrund hoher Nitratbelastung / Stickstoffeinträge den guten Zustand nach der EG-WRRL verfehlen bzw. einen steigenden Nitrattrend besitzen, so dass die Zielerreichung des guten chemischen Zustands gefährdet ist
    - niedrige Sauerstoffkonzentrationen (< 2-3 mg/L), als Indikator für reduzierende Bedingungen, aufweisen.
2. Auswahl der WRRL-Gütemessstellen:
    - Die vom LANUV betrieben werden, in den letzten Jahren regelmäßig beprobt und als „funktionstüchtig“ angesehen werden
    - Verfilterung im 1. Stockwerk, unterschiedliche Filter-Anlage innerhalb des Aquifers
    - Bevorzugte Auswahl von Messstellen mit Landnutzungseinfluss Acker oder Grünland im Zustrom
    - Das Mol-Verhältnis Sulfat/Chlorid > 0,6; ein erhöhtes Sulfat/Chlorid-Verhältnis kann auf eine erhöhte Denitrifikation hindeuten, da bei der chemo-lithoautotrophen Denitrifikation aus FeS_2 Sulfat und Eisen freigesetzt werden

In einzelnen Grundwasserkörpern mit hohen Stickstoffeinträgen und niedrigen O_2-Konzentrationen sowie mit bereits angenommener erhöhter Denitrifikation sollten möglichst alle WRRL-Messstellen komplett beprobt werden. Dadurch sind Messstellen dabei, die die oben genannten Kriterien nicht erfüllen.

Die Tabelle 5-1 zeigt, wie viele Messstellen in dem jeweiligen Grundwasserkörper gezogen werden.

Tabelle 5-1: Anzahl der Messstellen bezogen auf den Grundwasserkörper

Grundwasserkörper	Anzahl der Messstellen
Boker Heide	2
Große Aa	3
Große Aue Lockenstein	2
Haltener Sande	1
Münsterländer Oberkreide	12
Niederung der Dinkel	2
Niederung der Oberen Ems	21
Niederung der Vechte	4
Niederung der Weser	6
Niederung des Rheins	12
Niederung im Einzugsgebiet der Issel/Berkel	1
Petershäger Kreide	2
Plantlünner Sandebene	4
Tertär des westlichen Münsterlandes/Issel	1
Kreide-Schicht zwischen Stemwede und Petershagen	1

In der folgenden Abbildung 5-1 sind die Messstellen geographisch dargestellt. Sie umfasst die ausgewählten Messstellen (rot) und die Reservemessstellen (grün).

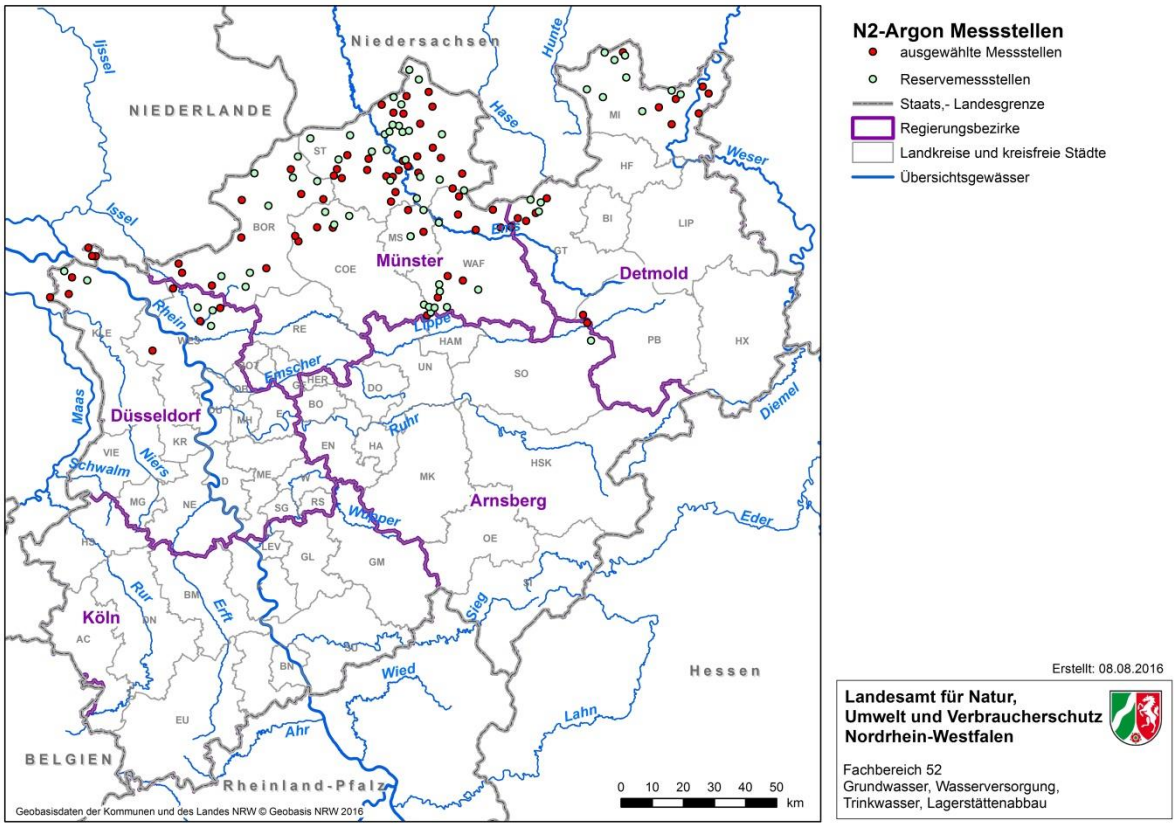

Abbildung 5-1: Lage der ausgewählten Messstellen

Wie der Karte zu entnehmen ist, liegen die ausgewählten Messstellen im Norden NRWs, in den Regierungsbezirken Düsseldorf, Münster und Detmold.

5.2 Probenahme aus Grundwasser

Sachgemäße Probenahmen sind Voraussetzung für die Erzielung einwandfreier Resultate. Ziel jeder Probenahme ist es eine repräsentative Probe zu gewinnen. Die Grundwasserprobe sollte möglichst unverfälscht sein. Die Entnahme der Grundwasserproben erfolgt in Anlehnung an die DVGW-Regel W112 und die DIN 38402 Teil 13.

Die Abbildung 5-2 zeigt ein Beispiel für eine Grundwassermessstelle. Diese können in Wäldern, Feldern und auf Privatgrundstücken stehen.

Abbildung 5-2: Grundwassermessstelle mit Pump- und Probenahmevorrichtung

Der erste Arbeitsschritt, bevor die Apparatur zur Ziehung einer Grundwasserprobe aufgebaut werden kann, ist der Wasserstand und die Tiefe der Messstelle zu ermitteln, um das Volumen des Wassers im Rohr zu erfassen. Dieses ist notwendig, um die Fördermenge zu berechnen. Damit eine repräsentative Probe gezogen werden kann, muss sich das Volumen im Rohr zweimal erneuern. Enthält die Grundwassermessstelle beispielsweise 80 L Wasser, müssen mindestens 160 L gefördert werden.

Das Wasser der Probenstelle wird mit Hilfe einer Tauchpumpe und Steigrohren hinauf gepumpt. Die Fördergeschwindigkeit wird so eingestellt, dass der Wasserstand im Brunnen konstant bleibt, also so viel Wasser gefördert wird, wie in die Messstelle nachlaufen kann.

An der Entnahmestelle wird ein Bypass montiert. Ein Teilstrom geht in ein Probenahmebehältnis, in dem kontinuierlich alle fünf Minuten die Wassertemperatur, der pH-Wert, der Sauerstoff-Gehalt, die Leitfähigkeit und das Redoxpotential mittels Sonden gemessen werden (siehe Abbildung 5-3 und 5-4).

Sind alle Werte konstant und die benötigte Fördermenge durchgelaufen, können die Proben gezogen werden. Dafür befindet sich am Bypass ein entsprechender Probenahmehahn.

Es gibt für die Anordnung des Bypasses zwei verschiedene Bauweisen. Abbildung 5-3 zeigt den Probenahmehahn direkt an der Entnahmestelle.

Abbildung 5-3: links Entnahmestelle mit Probenahmehahn; rechts Probenahmebehälter mit Sonden

Auf dem rechten Bild der Abbildung 5-3 ist der Probenahmebehälter mit den Sonden für die Messung des pH-Wertes, des Sauerstoff-Gehaltes, der Leitfähigkeit und des Redoxpotentials zu sehen.

Die nachfolgende Abbildung 5-4 zeigt die zweite Bauweise für die Probenahme. Diese wird bei Regenwetter bevorzugt, da die Probenahme im Kofferraum des Autos stattfinden kann, um zu verhindern, dass das Regenwasser in die Probe gelangt.

Abbildung 5-4: links Entnahmestelle ohne Probenahmehahn; rechts Probenbehälter mit Probenahmehahn

Für die verschiedenen Parameter der Analyse von Grundwasser werden verschiedene Gefäße verwendet. Die Wasserprobe für die Untersuchung auf Anionen wird in ein 100 ml Plastikfläschchen abgefüllt, für Säure/Base-Kapazität in eine 250 ml Braunglasflasche und jeweils ein Zentrifugenröhrchen für Ammonium, Nitrit, Metalle und DOC. Eine weitere 500 ml Grünglasflasche dient als Rückstellprobe. Ist das Grundwasser trüb bzw. enthält es kleine Partikel, muss das Wasser für die Analyse auf Metalle vorher gefiltert werden, da die Partikel das Ergebnis verfälschen können. Dafür wird eine 50 ml Spritze mit Grundwasser befüllt und über einen 45 µm Filter in das Zentrifugenröhrchen gespritzt.

Abbildung 5-4: Probenahmegefäße

Die Abbildung 5-4 zeigt einige Probenahmegefäße. Das mit dem Pfeil gekennzeichnete 115 ml Vial wird für die Untersuchung auf molekularen Stickstoff und Argon benötigt. Zunächst wird das Vial mit dem Probenwasser durchgespült. Anschließend wird der Schlauch des Probenahmehahns bis zum Boden des Gläschens platziert. Das Vial wird bis zum Überlauf mit Grundwasser befüllt. Dabei ist Luftblasenbildung und Sprudeln des Wassers zu vermeiden. Der Schlauch wird langsam wieder hinaus gezogen. Die Bördelkappe wird auf die bis zum Rand gefüllte Flasche gelegt und verschlossen, so dass keine Luftblasen im Gefäß verbleiben. Durch Neigen der Flasche wird kontrolliert, ob Luftblasen vorhanden sind. Sind Luftblasen vorhanden, muss die Probenahme wiederholt werden.

Die Proben werden beim Transport gekühlt und sollten eine Temperatur von 12 °C nicht überschreiten. Im Labor werden die Wasserproben bis zur Analyse bei 6 °C gelagert.

6. Versuchsansatz / Durchführung

Es werden 74 Grundwassermessstellen beprobt. Bei den Probenahmen werden die folgenden Vor-Ort-Parameter notiert: pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit, Redoxpotential und Sauerstoff-Gehalt (siehe Kapitel 5.2).

Neben der N_2/Ar-Analyse wird das Grundwasser auch auf die Parameter zur Beurteilung der Grundwasserqualität analysiert. Diese Parameter lauten: Nitrat, Nitrit, Ammonium, Sulfat, Chlorid, Hydrogencarbonat, DOC, Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Mangan und Eisen.

Im Anhang II befindet sich eine Liste nach welcher DIN gearbeitet wurde. Die Durchführung der N_2/Ar-Methode wird im Anschluss (siehe Kapitel 6.1) näher beschrieben.

An 6 der 74 Messstellen werden die Probenahmen nach einigen Tagen wiederholt und Stickstoff und Argon erneut untersucht, um die Reproduzierbarkeit und die Stabilität der Werte in Aquifer zu prüfen.

6.1 Durchführung der N_2/Ar-Bestimmung mit der MIMS

Zunächst wird auf die Herstellung der Standards für die Erstellung einer Kalibrierkurve zur Bestimmung der Stickstoff- und Argon-Konzentration eingegangen. Anschließend folgt die Untersuchung der Proben und eine Erläuterung zum Messgerät.

6.1.1 Herstellung von Standards

Für eine Drei-Punkt-Kalibration zur Bestimmung der Stickstoff- und Argon-Konzentration werden jeweils drei Leitungswasserproben in 2 L Steilburstflaschen gefüllt und offen unter leichtem Rühren bei 6°C, 13°C und 22°C mit der Umgebungsluft equilibriert.

Um davon auszugehen, dass sich die Gleichgewichtskonzentration vollständig eingestellt hat, werden diese Flaschen bei der vorgesehenen Temperatur für zwei Wochen auf dem Rührer unter Rühren stehen gelassen.

Eine Herstellung der Standards ist nicht jedes Mal vor einer Messung zur Bestimmung einer Kalibrierkurve nötig, da diese 6 Monate in 115ml Vials luftdicht verschlossen bei Raumtemperatur haltbar sind. Dies wurde durch Stabilitätstest bei der Firma GBA überprüft.

6.1.2 Messung der Standards und der Grundwasserproben

Bevor eine Messung gestartet werden kann, wird das Membran-Einlass-Massenspektrometer eingeschaltet und eine beliebige Leitungswasserprobe eine Stunde lang gemessen. Erfahrungen haben gezeigt, dass diese Einlaufzeit nötig ist, damit reproduzierbare Werte erlangt werden können.

Die Analyse der Standards und der Grundwasserproben findet bei Raumtemperatur statt. Da die Grundwasserproben bis zur Analyse kühl gelagert werden, müssen diese 24 h vor der Messung aus der Kühlung geholt und auf Raumtemperatur erwärmt werden.

Das Messgerät besitzt einen Membran-Einlass, so dass die Standards und Proben nacheinander gemessen werden. Dafür werden die jeweiligen Vials kurz vor Beginn der Messung geöffnet und ein Rührfisch hinein gelegt.

Während der Messung wird die Probe leicht gerührt, damit diese homogen ist.

Nach einer 3 minütigen Messzeit wird der Wert für das jeweilige Gas notiert.

Auf der nachfolgenden Abbildung 6-1 ist eine Probe auf einem Magnetrührer während der Messung zu sehen. Weiterhin ist auf dem Bild der Membran-Einlass zu erkennen.

Abbildung 6-1: Probe bei der Messung mit Membran-Einlass-Vorrichtung im Probengefäß

Nach der Messung der Standards wird anhand einer Excel-Tabelle eine Kalibierkurve erstellt und die Konzentrationen der Proben an Stickstoff und Argon bestimmt.

Die Grundwasserproben sind bei 6 °C mindestens 2 Monate stabil.

6.2 Das verwendete Membran-Einlass-Massenspektrometer

Das Membran-Einlass-Massenspektrometer (MIMS) stammt von der Firma HIDEN. Es ist das Model HPR-40 (siehe Abb. 6-2). Es enthält einen Quadrupol als Massenanalysator. Im Multiple Ion Detection Mode (MID Mode) werden die Partialdrücke der Spezies, N_2, O_2, Ar und CO_2, gemessen.

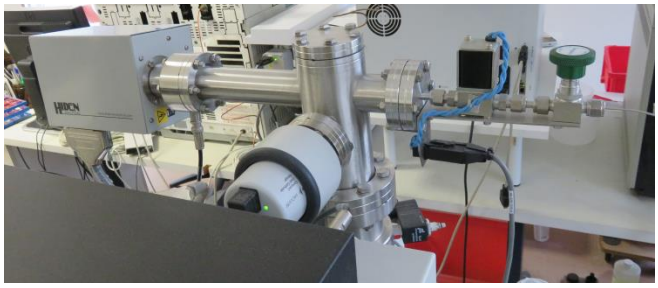

Abbildung 6-2: Messgerät: Links Vordersicht; Rechts Oben: Sicht auf das Einlasventil, die Ionisierungseinheit, den Quadrupol und den Detektor; Rechts Unten: Membran-Einlass

Auf der Abbildung 6-2 ist unten rechts der Membran-Einlass zu sehen. Die Membran besteht aus einem Kunststoffschlauch, der über ein löchriges Metallstück geschoben wird.

7 Ergebnisse

Zunächst werden die Ergebnisse der Recherche der Trinkwasseranalysen aus den Regionen der Grundwassermessstellen dargestellt.

Anschließend wird die Frage beantwortet, wer Interesse an Ergebnissen der N_2/Ar-Methode haben könnte.

Zum Schluss folgt die Darstellung der Analyse der 74 Grundwassermessstellen. Dafür werden Einteilungen und Vergleiche durchgeführt. Die Werte werden am Anfang ohne die Berücksichtigung des Problems der Entgasung bei der Bestimmung der Exzess-N_2-Werte betrachtet. Anschließend werden die Messstellen mit Anzeichen einer Entgasung aus der Bewertung genommen. Die Ergebnisse werden miteinander verglichen.

Die gesamten Daten der Recherchen der Trinkwasseranalysen und die zusammengetragenen Daten aus der ELWAS-WEB-Seite, wie auch die Ergebnisse der Grundwasseranalyse befinden sich auf der beigefügten CD.

7.1 Vergleich von veröffentlichten Trinkwasseranalysen im Bereich der 74 Grundwassermessstellen

Es wurden von 40 verschiedenen Wasserwerken die veröffentlichen Trinkwasseranalyseergebnisse miteinander verglichen. Die Daten und Quellenangaben befinden sich im Anhang IV auf der beigefügten CD.

Die Abbildung 7-1 zeigt eine Verteilung der Messergebnisse von Nitrat. Dafür wurden die Werte den Klassen 0-5 mg/L, 6-10 mg/L, 11-15 mg/L usw. zugeordnet.

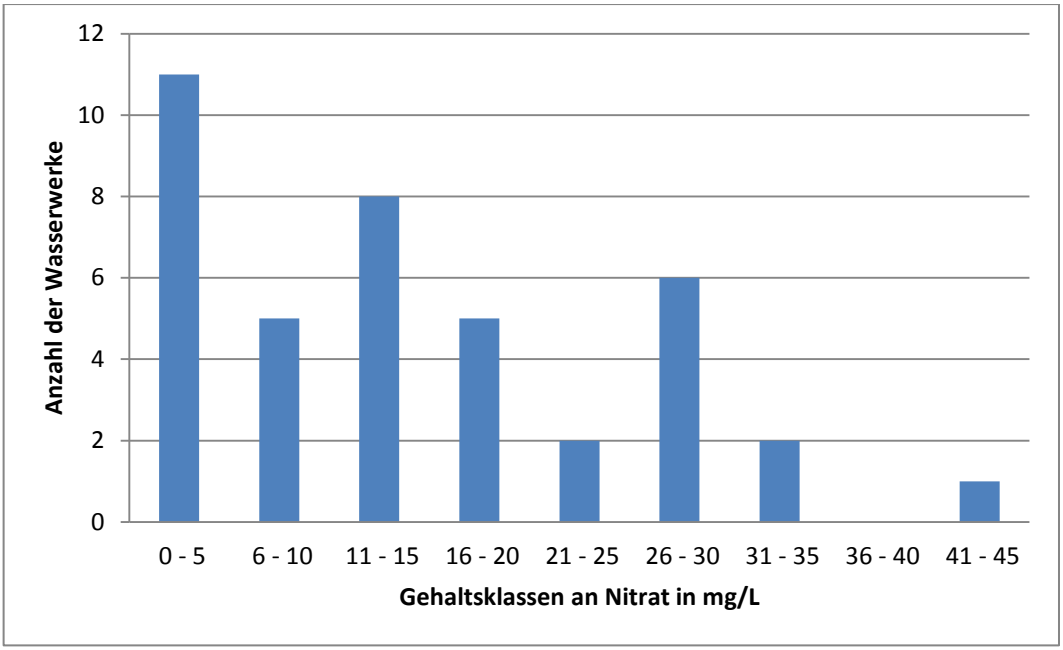

Abbildung 7-1: Verteilung der Trinkwasseranalyseergebnisse aus dem Jahre 2015/16 von 40 Wasserwerken aus dem Münsterland

Werden die einzelnen Säulen betrachtet, ist die Anzahl der Wasserwerke mit einem Gehalt bis 5 mg/L Nitrat am höchsten. Allerdings sind nur 40% der 40 Wasserwerke unter dem vom Bundesgesundheitsamt empfohlenen Gehalt von 10 mg/L.

Wasserwerke dürfen das Trinkwasser aus verschiedenen Quellen von Grundwasser mischen und durch verschiedene Verfahren, unter anderem durch Aktivkohlefiltration und Zugabe von Chlor, das Wasser reinigen.

Zum Beispiel: Das Wasserwerk Brochterbeck besitzt zur Versorgung des Gebietes um Ibbenbüren 25 Brunnen (Wasserversorgungsverband Tecklenburger Land (WTL)). Im selben Gebiet wurden an 8 verschiedenen Grundwassermessstellen Proben gezogen. 4 Messstellen zeigten einen Nitratgehalt von < 0,5 mg/L. Es gibt aber auch Messstellen, die Werte von 149 mg/L und 114 mg/L Nitrat zeigten. Der vom Trinkwasserversorger veröffentlichte Wert von 20 mg/L Nitrat am 3.05.16 kann nicht mit den einzelnen Grundwassermessstellen verglichen werden, da dieser Wert nach der Mischung und Reinigung ermittelt wurde.

7.2 Markteinschätzung zum Anwendungsbedarf der N_2/Ar-Methode

Um die Nitratbelastung (Ist-Situation) eines Grundwassers und dessen Eignung für die Verwendung zur Trinkwassergewinnung zu bestimmen, wird die N_2/Ar-Methode nicht benötigt. Allerdings hat eine Umfrage bei 18 verschiedenen Wasserwerken / Wasserversorgern gezeigt, dass Wasserwerke, die Grundwasser als Trinkwasser aufbereiten, ein Interesse an dieser Methode haben. Vor allem die Unternehmen, die einen geringen Nitratgehalt im Wasser haben, sehen einen Erkenntniszuwachs, was die Nitrateintragskonzentration betrifft (Schwanekamp C. 2016).

Wasserwerke und Verbände, die hauptsächlich Talsperren betreiben, wie auch Kläranlagenbetreiber, haben kein Interesse an dieser Methode. Die Gewässer sind oberflächlich und gasen aus, daher ist die N_2/Ar-Methode nicht hilfreich die Denitrifikation zu beurteilen.

Der Wasserwirtschaftsverband Linksniederrheinische Entwässerungs-Genossenschaft (LINEG) hat kein Interesse die Stickstoffimmission im Grundwasser zu verfolgen. Das LINEG hat die Aufgabe im Zusammenhang mit Bergbaufolgen Grundwasserregulierung zu betreiben. Dabei steht das Grundwasser-Mengenregime im Vordergrund und weniger die Qualität (Wingen U. 2016).

Zurzeit wird die N_2/Ar-Methode bereits in den Landesämtern von Niedersachsen (NLWKN) und Schleswig-Holstein (LLUR) durchgeführt, sowie im Hessischen Ried.

Laut Information des Sprechers der DWA-Arbeitsgruppe mit der Bezeichnung „Stickstoffumsatz in Grundwasser“ gehört die Methode nicht zum Standardumfang der Grundwasseranalytik, weder bei Landesmessnetzen, Wasserwirtschaftverbänden, noch Wasserversorgern. Dies hätte mit dem geringen Bekanntheitsgrad, fehlender behördlicher Verpflichtung und vergleichsweise hohen Kosten zu tun. Laut dem Sprecher liegt eine Analyse bei 250 € pro Probe (Cremer N. 2016).

Immer mehr Wasserversorger werden mit zurückgehenden Nitratreduktionskapazitäten und fortgesetzten oder steigenden N-Einträgen im Grundwasser konfrontiert. Die Folgen davon sind steigende Nitratkonzentrationen. Des Weiteren sind die Behörden im Zuge der Umsetzung der EG-Wasserrahmrichtlinie auf der Suche nach Konzepten zur Verringerung der N-Überschüsse. So wird die Frage, ob und in welchem Ausmaß eine Nitratreduktion stattfindet, immer wichtiger (Cremer N. 2016).

Die bis jetzt wenig häufige Durchführung der Methode zur Bestimmung des Exzess-Stickstoffes hat, laut Auskunft von Frau Dr. Bergmann (Mitarbeiterin des LANUVs), nichts mit dem geringen Bekanntheitsgrad zu tun. Es liegt eher an den spezifischen Fragestellungen, wo die Methode hilfreich sein könnte. Die Denitrifikation im Grundwasser spielt nicht in allen Gebieten aufgrund der unterschiedlichen Aquiferbedingungen eine relevante Rolle. Je tiefer das Grundwasser liegt, desto mehr Zeit hat das versickernde Wasser sich im Boden zu reinigen bzw. die Mikroorganismen haben Zeit die enthaltenden Nitrate abzubauen. Des Weiteren spielt die Nutzung des Gebietes eine Rolle, das heißt je intensiver die Landwirtschaft, umso gefährdeter ist das Grundwasser. Aufgrund der standörtlichen Voraussetzungen ist das oberflächennahe Grundwasser im Norden und Nordwesten Deutschlands, sowie in den Niederlanden relevant für die Betrachtung der Denitrifikation.

7.3 Ergebnisse der Analyse der Grundwasserproben

Im Anhang V bis X befinden sich die vollständigen Rohdaten der Analyse und eine kurze Darstellung der Grundwasserkörper, sowie die über der ELWAS-WEB-Seite veröffentlichen Ergebnisse der ausgewählten Messstellen vom letzten Jahr. Das ELWAS-WEB ist ein

Fachinformationssystem für die Wasserwirtschaftsverwaltung in NRW und enthält die Daten der vom LANUV betriebenen Grundwassermessstellen.

Bei der ersten Betrachtung der Ergebnisse aus der Analyse von den Grundwasserproben auf Stickstoff und Argon wird die Problematik der Entgasung nicht berücksichtigt. Es soll zunächst ermittelt werden, welche Einteilungen und Aussagen getroffen werden können. Anschließend werden diese Erkenntnisse mit den Werten unter Berücksichtigung der Entgasung verglichen.

7.3.1 Betrachtung der Exzess-N_2-Werte

Der Exzess-Stickstoff wird nach Weymann D. et al. (2008) berechnet und wurde in Kapitel 4.4 näher erläutert.

Die Exzess-Stickstoff-Werte wurden in verschiedene Konzentrationsbereiche eingeteilt, um die Denitrifikation zu beurteilen Die Einteilung beruht auf der Genauigkeit der Methode und den damit verbundenen Erfahrungen (siehe Tabelle 7-1).

Tabelle 7-1: Einteilung der Exzess-N_2-Gehalte nach Konzentrationsbereichen

Exzess-N_2 [mg/L]	**Anmerkung**
< 5	Kein eindeutiges Zeichen, dass der Stickstoff aus der Denitrifikation stammt
> 5 - 10	Leichte Anzeichen von Denitrifikation
> 10 - 20	Eindeutige von der Denitrifikation beeinflusst
> 20	Sehr gutes Vermögen des Bodens / Grundwassers eine Denitrifikation durchzuführen

Die nachfolgende Abbildung (7-2) zeigt die Verteilung der Messstellen über die definierten vier verschiedenen Exzess-N_2-Bereiche. Die meisten Messstellen befinden sich im Bereich > 10 - 20 mgN_2/L. Werden die Messstellen allerdings in die Bereiche < 10 mg/L (roter Bereich der Abb. 7-2) und > 10 mg/L (grüner Bereich der Abb. 7-2) eingeteilt, fällt auf, dass 49% der Grundwassermessstellen ein eindeutiges Vermögen besitzen, eine Denitrifikation durchzuführen.

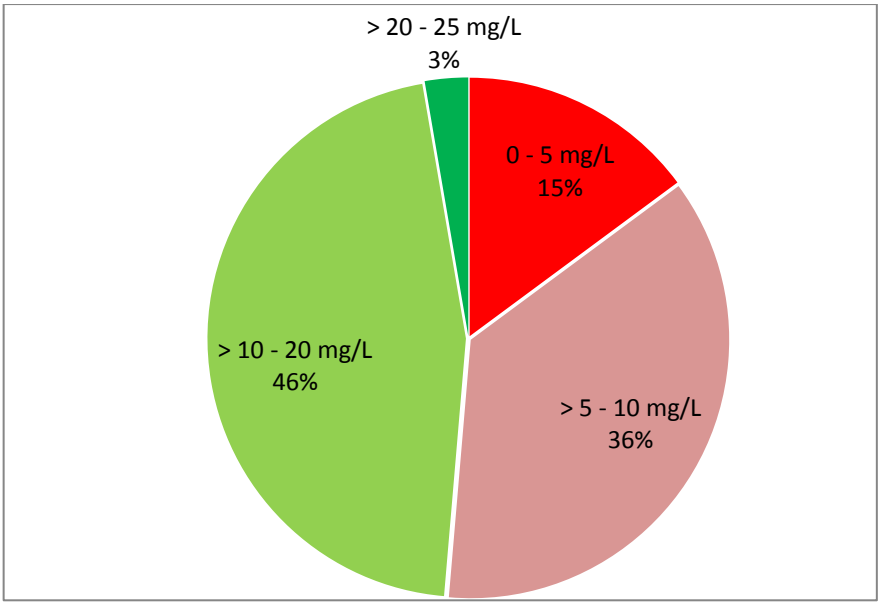

Abbildung 7-2: Verteilung der 74 Grundwassermessstellen in Bezug auf den Exzess-N_2-Gehalt

Werden die Ergebnisse nach den einzelnen Einzugsgebiete unterteilt, zeigen die Mehrheit der Messstellen mit dem Einzugsgebiet „Grünland“ einen Wert an Exzess-N_2 > 10 mg/L (vergl. Tabelle 7-2). Insgesamt wurden 15 Grundwassermessstellen mit dem Einzugsgebiet „Grünland“ beprobt und liegen im Bereich von 6 - 22 mgN_2/L. 7 Messstellen des Einzugsgebietes „Siedlung“ sind im Bereich 7 – 15 mgN_2/L und „Wald“ (3 MST) liegt zwischen 5 – 16 mgN_2/L. Bei den Messstellen im Gebiet „Acker“ sieht dieses anders aus. Der Gehalt von Exzess-N_2 erstreckt sich von 2 – 22 mgN_2/L. Insgesamt wurden 49 Grundwassermessstellen („Acker“) beprobt, wobei 10 von den 27 Messstellen, die einen Gehalt von < 10 mgN_2/L haben, einen Exzess-Stickstoff-Gehalt < 5 mgN_2/L haben und so kein eindeutiges Vermögen für eine Denitrifikation aufweisen. Werden die Nitratgehalte dieser 10 Messstellen betrachtet, schwankt der Wert von < 0,5 mg/L bis 293 mg/L.

Tabelle 7-2: Verteilung der Messstellen nach Einzugsgebieten und zugehörige Exzess-N_2-Gehalte

Einzugsgebiet	**Anzahl der Messstellen**	**Exzess-N_2-Gehalt [mgN_2/L]**	**Anzahl der Messstellen aufgeteilt in**	
			< 10 [mgN_2/L]	**> 10 [mgN_2/L]**
Grünland	15	6 – 22	4	11
Siedlung	7	7 – 15	3	4
Wald	3	5 – 16	2	1
Acker	49	2 – 22	27	22

Die nachfolgende Abbildung 7-3 zeigt die geographische Verteilung der Messstellen. Die roten Punkte zeigen Messstellen, die einen Exzess-N_2-Gehalt ≤ 10 mg/L haben und die grünen mit einem Gehalt > 10 mg/L.

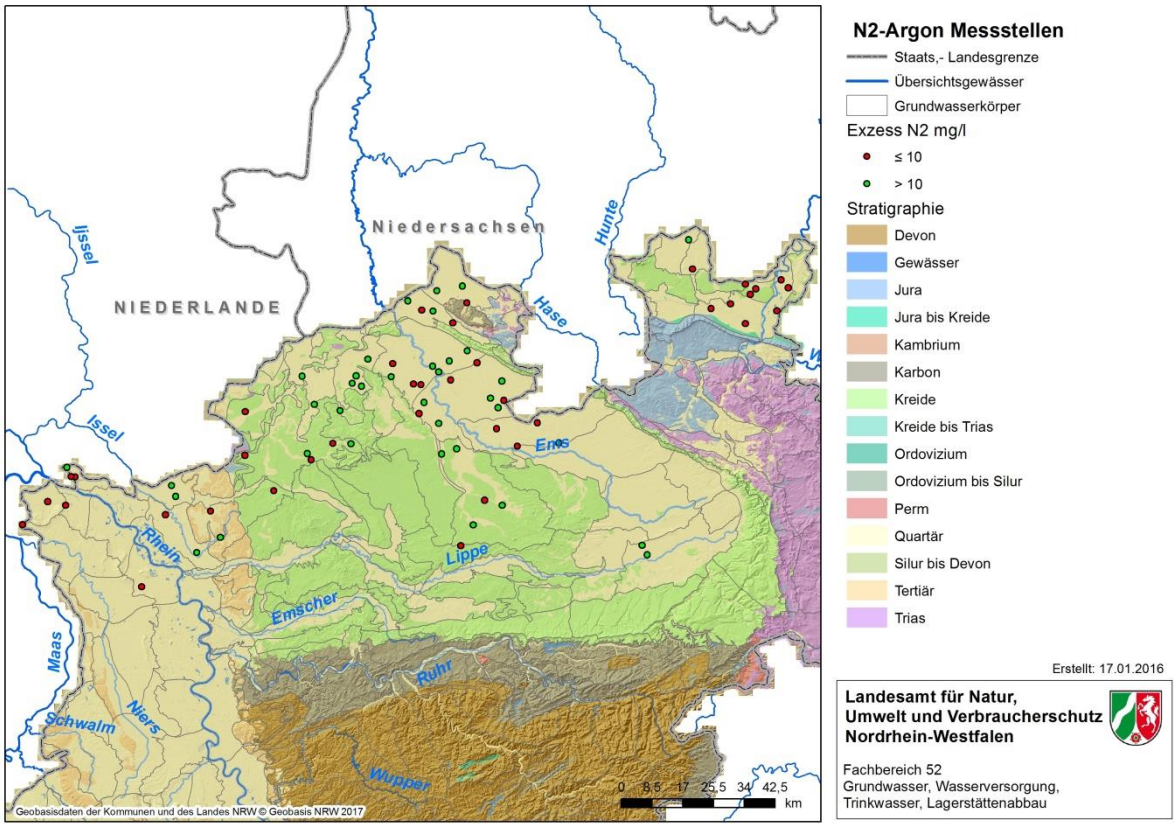

Abbildung 7-3: Geographische Darstellungen der Messstellen mit Exzess-N_2 ≤ 10 mg/L (rot) und > 10 mg/L (grün)

Im Nord-Westen NRWs ist eine Clusterbildung von Messstellen zu erkennen, die Exzess-N_2-Gehalte ≤ 10 mg/L zeigen (siehe Abb. 7-3).

7.3.2 Nitrateintragskonzentration / Reaktionsfortschritt

Die Nitrateintragskonzentration bei der Grundwasserneubildung wird durch die Addition der gemessenen Nitratkonzentrationen und die ermittelten Exzess-Stickstoff-Gehalte berechnet. Es stellt die Konzentration dar, die zum Zeitpunkt t = 0 vorhanden war (N_{t0}). Dieser Zeitpunkt lässt sich allerdings nicht mit einer genauen Zahl definieren (siehe Kapitel 4.4). Der Exzess-N_2-Wert wird bei der Berechnung in einem Nitrat-Wert umgerechnet. Genaue Darstellung der Umrechnung befindet sich im Anhang III.

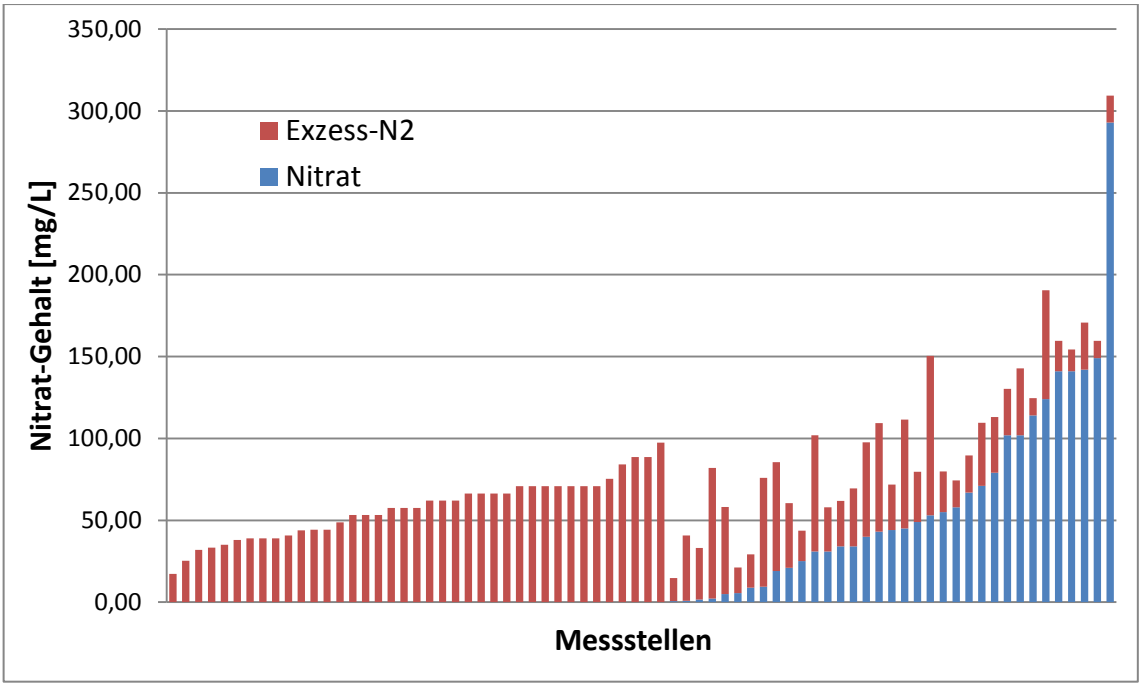

Abbildung 7-4: Nitrateintragskonzentration aller 74 Messstellen; Blau der Nitrat-Anteil, Rot der Exzess-N_2-Anteil umgerechnet in Nitrat

Abbildung 7-4 stellt graphisch die Nitrateintragskonzentration bei der Grundwasserneubildung dar. Der rote Anteil der Balken stellt die Konzentration an Exzess-N_2 ungerechnet in Nitrat und blau stellt die gemessene Nitrat-Menge dar. In der ersten Hälfte der Abbildung ist kein Anteil von Nitrat zu erkennen, da bei diesen Messstellen das eintreffende Nitrat zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (t = 0) bis zum Zeitpunkt der Probenahme (t = x) vollständig abgebaut wurde.

Die Tabelle 7-3 vergleicht die Anzahl der Messstellen einmal zum Zeitpunkt t = 0 und zum Zeitpunkt t = x, aufgeteilt in die unterschiedlichen Nitratgehaltsklassen. Es ist deutlich zu erkennen, dass in der Klasse 0 - 10 mg/L Nitrat, zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung, keine einzige Messstelle vorhanden ist. Erst nach einer Denitrifikation gelangen Grundwassermessstellen in diesen Konzentrationsbereich.

Tabelle 7-3: Verteilung der Grundwassermessstellen nach Nitrat-Konzentrationsbereiche zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (Nitrateintragskonzentration) und der Probenahme (gemessene Nitratkonzentration)

Nitrat [mg/L]	Anzahl / Häufigkeiten der Messstellen	
	Grundwasser-neubildung (t = 0)	Probenahme (t = x)
0-10	0	48
>10-25	3	3
>25-50	17	9
>50-75	27	5
>75-100	12	1
>100-125	6	4
>125-150	2	4
> 150	7	1
Über 50	**Σ54**	**Σ 15**

Die Grundwasserverordnung (GrwV) nennt einen Schwellenwert für Nitrat von 50 mg/L. Werden alle Messstellen über diesem Wert zusammengezählt, in der Tabelle 7-3 blau markiert, fällt auf, dass 54 Messstellen zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (t = 0) über diesen Schwellenwert liegen. Die gemessenen Nitrat-Konzentrationen zeigen, dass zum Zeitpunkt der Probenahme nur noch 15 Messstellen betroffen sind (siehe Tabelle 7-3).

Wird von der Nitrateintragskonzentration zum Zeitpunkt t = 0 der Reaktionsfortschritt (Rf) bis zum Zeitpunkt der Probenahme berechnet, zeigen 60% der Grundwassermessstellen einen nahezu vollständigen Nitrat-Abbau (Rf von 91-100) (siehe Abbildung 7-4). Der jeweilige obere Wert stellt den Wert des Reaktionsfortschrittes dar, der untere des prozentualen Anteils der Messstellen.

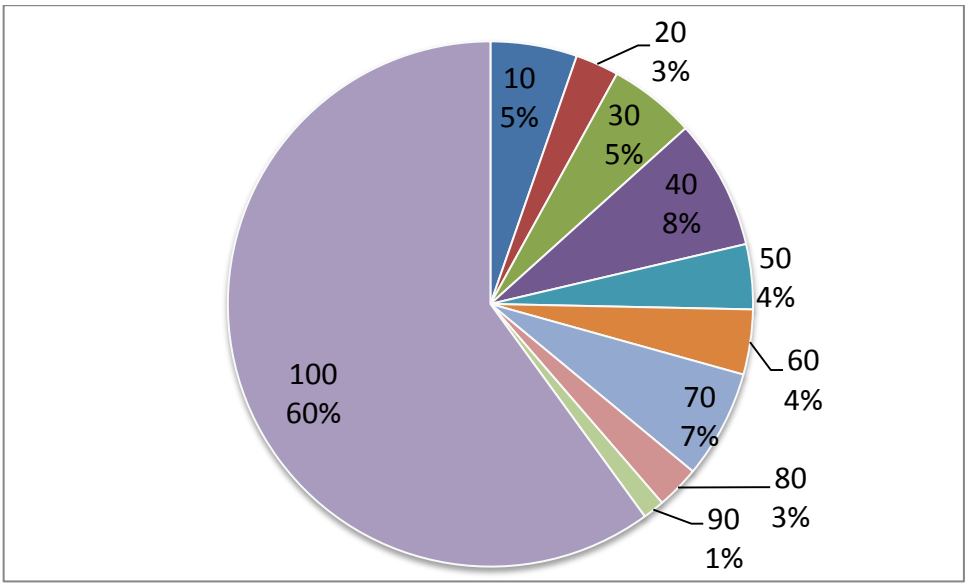

Abbildung 7-5: Häufigkeiten der Messstellen aufgeteilt in verschiedene Klassen des Reaktionsfortschritts

Die 60% der Grundwassermessstellen enthalten auch Proben, die eine geringe Denitrifikation zeigen, also einen Exzess-N_2-Wert < 10 mg/L.

Es gibt aber auch Messstellen, die eine gute Denitrifikation, Ezxess-N_2-Werte > 10 mg/L, zeigen, aber die das enthaltene Nitrat nicht ganz abgebaut haben. Zum Beispiel hat die Messstelle 06024386, diese liegt im Einzugsgebiet „Acker“, einen nachweisbaren Nitratgehalt von 53 mg/L, obwohl ein Exzess-Stickstoff von 22 mgN_2/L gefunden wurde. Dies ergibt einen Rf von 64,8%. Ein anderes Beispiel ist die Messstelle 110010053 (Einzugsgebiet Acker), hier ist der Nitratgehalt bei 124 mg/L und der Exzess-N_2 bei 15 mgN_2/L, das zu einem Rf von 34,9% führt.

7.3.3 Gelöster organischer gebundener Kohlenstoff (DOC)

Damit Mikroorganismen eine Denitrifikation durchführen können, benötigen sie verfügbare Reduktionsmittel, dazu gehören verfügbare Kohlenstoffverbindungen. Als Summenparameter weist der DOC auf die im Wasser gelösten organischen Substanzen hin.

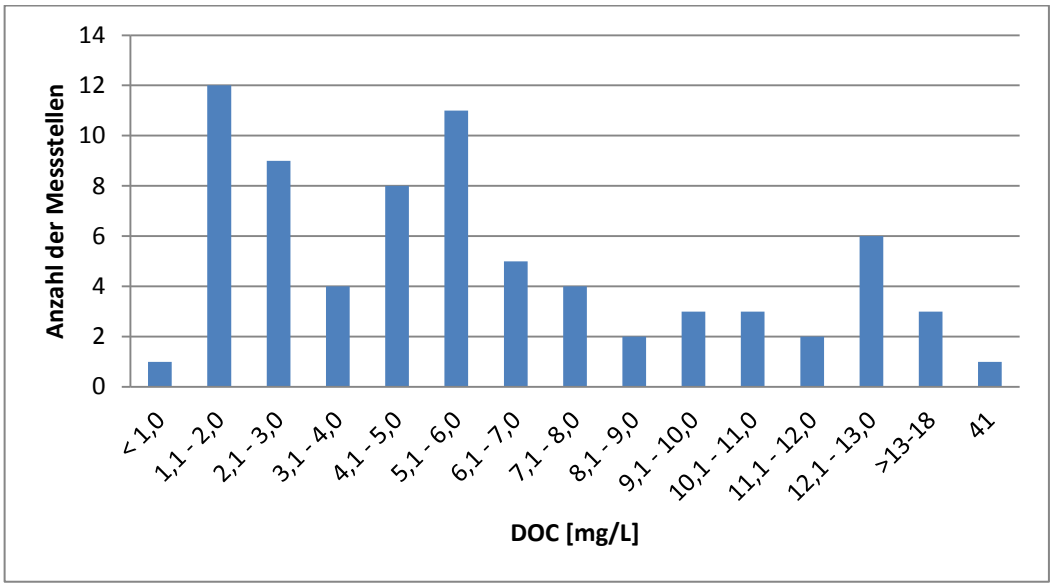

Abbildung 7-6: Verteilung der Messstellen in den verschiedenen DOC-Konzentrationsbereichen

Die Abbildung 7-6 zeigt eine Verteilung der Grundwassermessstellen in den verschiedenen Konzentrationsbereichen des DOCs. Dabei fällt auf, dass eine Messstellen (080302660) einen DOC-Gehalt von < 1 mg/L hat. Der dazugehörige Exzess-N_2-Gehalt ist kleiner 5 mg/L.

Es wurde vermutet, dass bei geringen DOC-Werten geringe Exzess-N_2-Werte zu erwarten sind. Dies hat sich nicht bestätigt. Zum Beispiel hat die Messstelle 110260314 einen DOC von 1,4 mg/L und einen Exzess-Stickstoff-Wert von 20 mg/L. Die Messstelle 110200160 hat einen DOC-Wert von 41 mg/L. Obwohl das Grundwasser so gut wie keinen Sauerstoff enthält, kann nur ein Exzess-N_2 von 7,7 mg/L und ein Rf von 30,2% bestimmt werden. Bei einer so hohen Konzentration an gelösten organischen Kohlenstoff und geringen Sauerstoff-Gehalt wäre ein höherer Ezess-N_2 zu erwarten gewesen. Es könnte bedeuten, dass die Kapazität erschöpft oder durch weitere Randbedingungen die Denitrifikation gehemmt wurde.

Es konnte kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Konzentration an DOC und dem Gehalt an Exzess-N_2 festgestellt werden. Das kann dadurch bedingt sein, dass alternativ FeS_2 als Reduktionsmittel genutzt wird.

7.3.4 Betrachtung des pH-Wertes

Der pH-Wert der Grundwassermessstellen liegt im Bereich von 4,6 – 7,6. Messstellen, die im sauren pH-Bereich von 4,6 – 5,6 liegen, weisen Exzess-Stickstoff-Werte von 2,4 - 5,6 mg/L auf, was keinen eindeutigen Nachweis für eine Denitrifikation darstellt. In diesem Fall wird die Denitrifikation durch das saure Milieu gehemmt.

Die meisten Grundwassermessstellen weisen ein neutrales Milieu auf (siehe Abb.7-7). Dieses Umfeld ist für die Mikroorganismen am besten geeignet, um eine Denitrifikation durchzuführen.

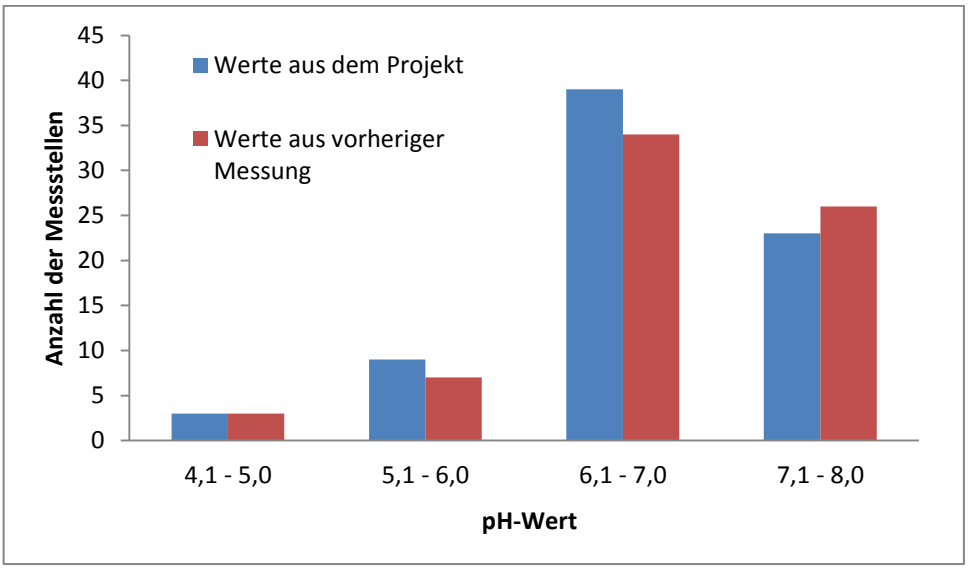

Abbildung 7-7: Verteilung der Messstellen bezüglich der pH-Werte; Blau: Werte aus dem Projekt; Rot: Werte aus vorheriger Messung, die von der ELWAS-WEB-Seite zusammengestellt wurde

Werden die gemessenen pH-Werte, in der Abbildung 7-7 blau, mit den Werten aus der ELWAS-WEB-Seite, rot, verglichen, fällt auf, dass diese Werte kaum abweichen (siehe Anhang V und VIII auf der CD). Die Verteilung der Messstellen ist ähnlich des jetzigen Projektes.

7.3.5 Betrachtung der Temperatur

Die Temperatur der Grundwassermessstellen variiert von 10,3 - 15,5°C. Die nachfolgende Abbildung (7-8) zeigt die Temperaturverteilung der Messstellen. Dabei fällt auf, dass die meisten im Bereich von 11,1 – 12,0°C liegen.

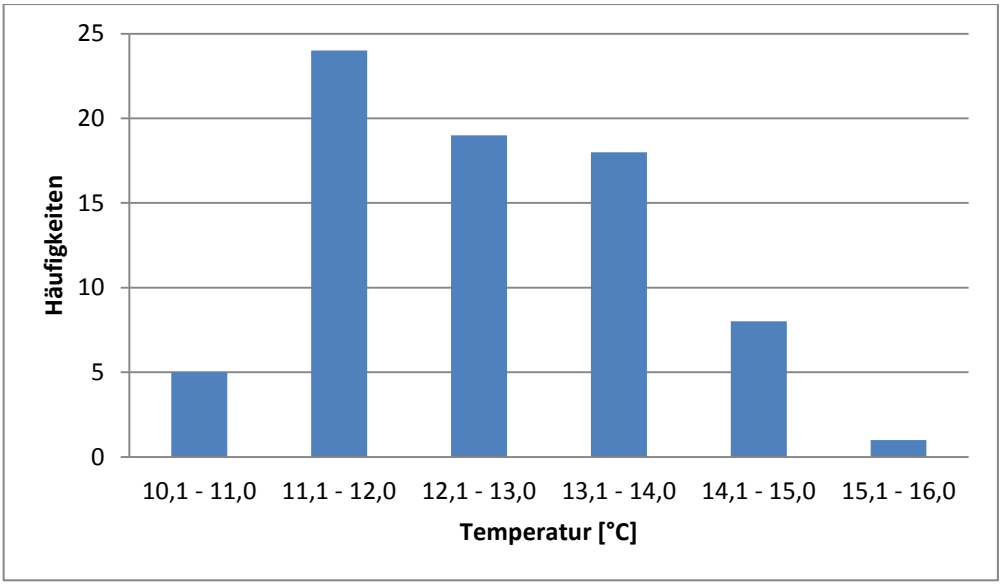

Abbildung 7-8: Temperaturverteilung der Grundwassermessstellen

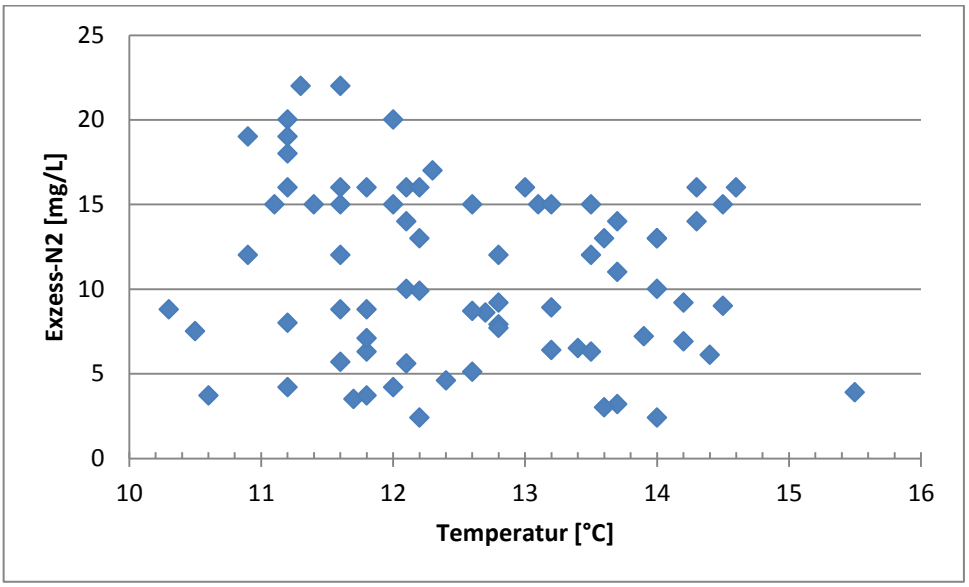

Abbildung 7-9: Beziehung zwischen der Temperatur und dem Gehalt an Exzess-Stickstoff

Die Abbildung 7-9 zeigt, dass kein direkter Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Gehalt an Exzess-N_2 zu erkennen ist. Allerdings hängen Faktoren wie biologische Aktivität, Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion im Wasser von der Temperatur ab.

7.3.6 Betrachtung des Sauerstoff-Gehaltes

Die Mikroorganismen benötigen zur Nitratatmung anaerobe Bedingungen. Die Grundwassermessstellen zeigten Sauerstoff-Gehalte von 0 – 8,1 mg/L. Bei einem Sauerstoff-Gehalt von > 2 mg/L wurde kein nennenswerter Exzess-Stickstoff-Gehalt gefunden.

Die Abbildung 7-10 zeigt eindeutig, dass bei sehr geringen Sauerstoff-Gehalten die Wahrscheinlichkeit einer Denitrifikation am größten ist. Es ist eine Clusterbildung zu erkennen.

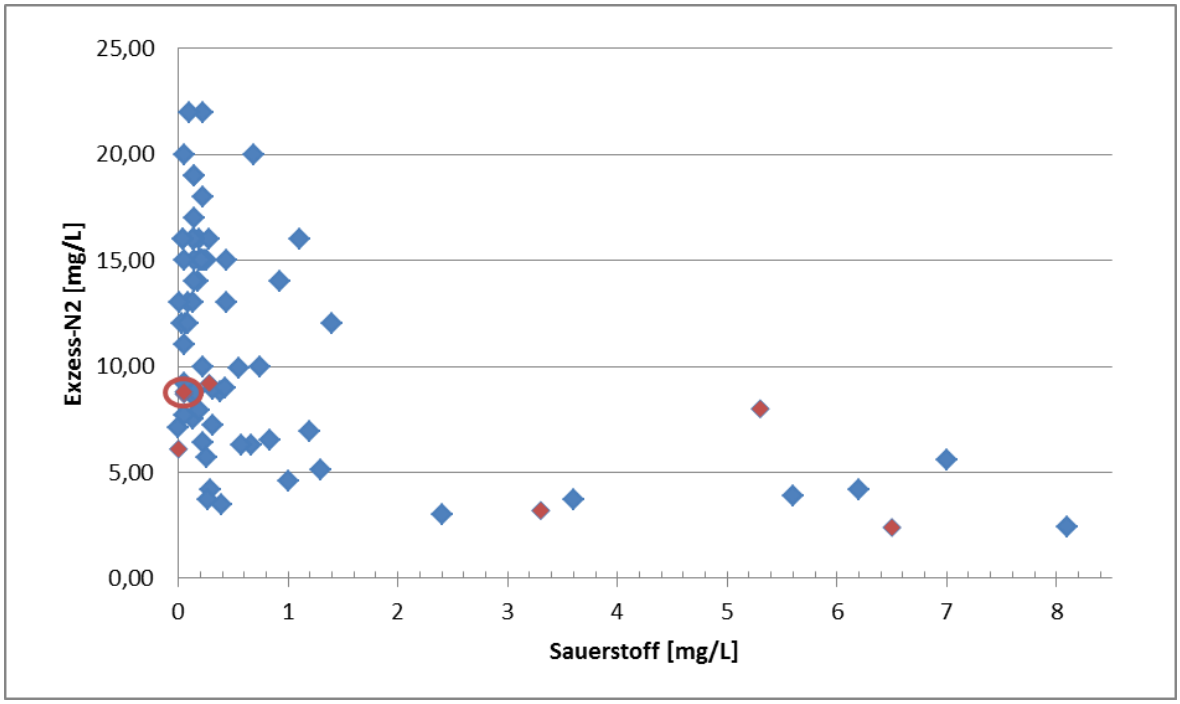

Abbildung 7-10: Beziehung zwischen Sauerstoff- und Exzess-N_2-Gehalt

Werden die gemessenen Sauerstoff-Konzentration mit den vom ELWAS-WEB verglichen, sind 6 Messstellen (100135020, 100135559, 110060209, 080301435, 080301484, 110200251), in der Abbildung 7-10 rot gekennzeichnet, besonders interessant. Die Werte unterscheiden sich in der Differenz von 2,3 – 6 mg/L. Das bedeutet, dass einmal anaerobe und einmal aerobe Bedingungen festgestellt werden. Zum Beispiel Messstelle 080301435, in der Abbildung 7-10 rot umkreist, hat in der Veröffentlichung einen Sauerstoffwert von 4,1 mg/L. Bei der jetzigen Messung wurde eine Konzentration von 0,05 mg/L bestimmt.

7.3.7 Betrachtung des Nitrat-Gehaltes

Die nachfolgende Abbildung (7-11) zeigt die geographische Aufteilung der Messstellen mit der jeweiligen Nitrat-Konzentration. Dabei stellen die rot gekennzeichneten Messstellen Nitrat-Werte > 50 mg/L dar. Die Grundwassermessstellen unter der Qualitätsnorm von 50 mg/L Nitrat sind grün, gelb und orange dargestellt.

Es zeigt, dass die meisten Messstellen eine Nitrat-Konzentration unter 50 mg/L haben.

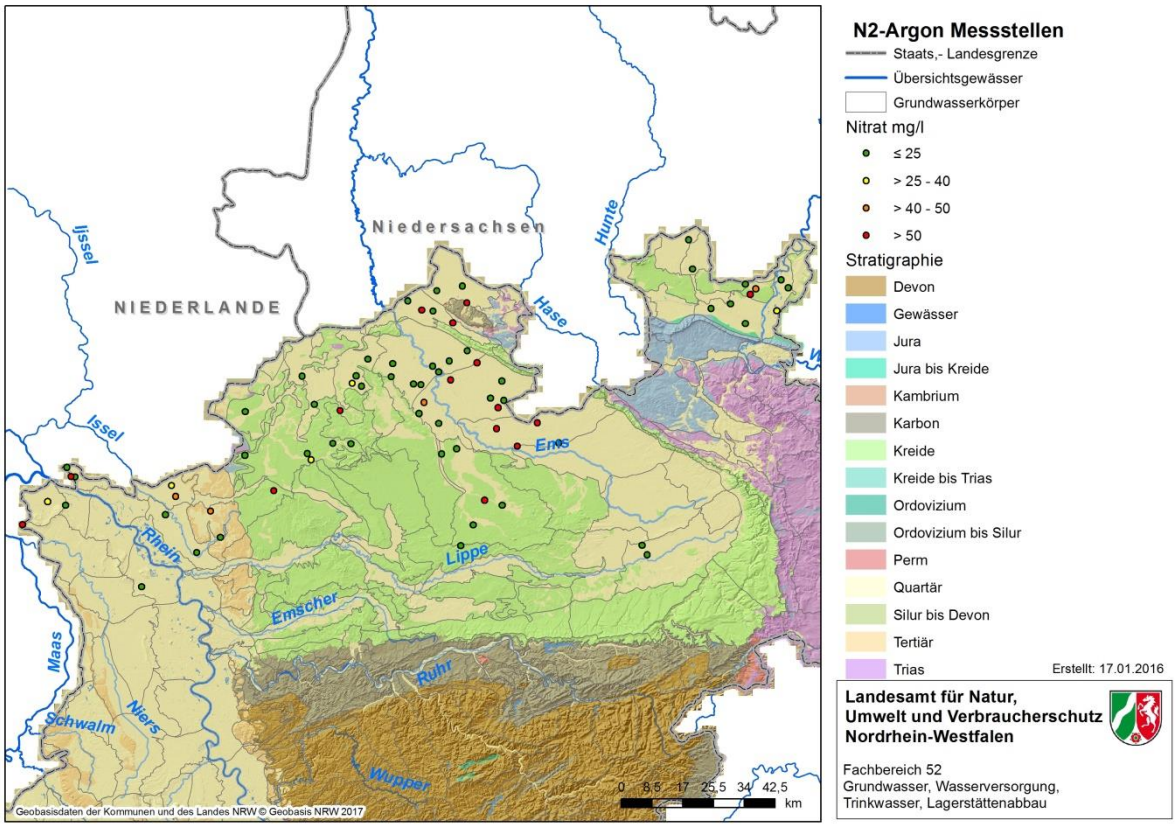

Abbildung 7-11: Geographische Darstellung der 74 Grundwassermessstellen anhand der Nitrat-Konzentration

Werden die Messstellen betrachtet, die oberhalb der Qualitätsnorm von 50 mg/L Nitrat liegen, fällt auf, dass bei 13 Messstellen eine Denitrifikation kaum bis nicht eindeutig nachweisbar ist. Zwei Messstellen, 110040053 und 060240386, haben einen Nitratgehalt von 124 mg/L und 53 mg/L. Die dazugehörigen Exzess-N_2-Werte liegen bei 15 mgN_2/L und 22 mgN_2/L, das ein Gehalt für eine eindeutige nachweisbare Denitrifikation darstellt.

41 Messstellen haben eine Nitratkonzentration von < 0,5 mg/L. Dabei hat eine Messstelle (11025072) einen Exzess-N_2 von < 5mg/L, ansonsten liegen sie im Bereich von 5,7 mg/L bis 22 mg/L.

Werden die Werte aus der ELWAS-WEB Seite mit denen der gemessenen Werte verglichen, fällt auf, dass es Messstellen gibt, die einmal über der Qualitätsnorm liegen und einmal darunter. Deutlich wird dies bei der Messstelle 110220419. Der alte Wert an Nitrat liegt bei 58,9 mg/L, wobei bei der jetzigen Messung < 0,5 mg/L gemessen wurde.

Die Nitrit-Konzentration liegt bei der jetzigen Messung bei allen Grundwassermessstellen im Bereich < 0,7 mg/L.

7.3.8 Betrachtung des Sulfat/Chlorid-Verhältnisses

Ein Mol-Verhältnis von Sulfat zu Chlorid > 0,6 soll ein Zeichen für eine Denitrifikation darstellen. Wird die Aussage über die Denitrifikation mit der des Exzess-Stickstoffes verglichen, stimmen bei 70,3% der Messstellen die Aussagen überein.

Es lässt sich vermuten, je größer das Verhältnis an Sulfat zu Chlorid ist, desto mehr Nitrat konnte denitrifiziert werden und desto höher ist der Exzess-Stickstoff-Gehalt. Ein Zusammenhang zwischen der Konzentration des Exzess-Stickstoffes und der Höhe des Verhältnisses von Sulfat/Chlorid ist nicht direkt eindeutig zu erkennen. Es finden sich mehr Messstellen (46) im Bereich größer 0,6 des Mol-Verhältnisses und > 5 mg/L Exzess-N_2. In der Abbildung 7-12 sind diese Messstellenwerte mit einem roten Rechteck gekennzeichnet. Ab einem Mol-Verhältnis von 0,3 kann erst ein Ezesss-N_2-Gehalt über 10 mg/L gefunden werden. Diese Grenze ist in der Abbildung mit einem grünen Strich gekennzeichnet.

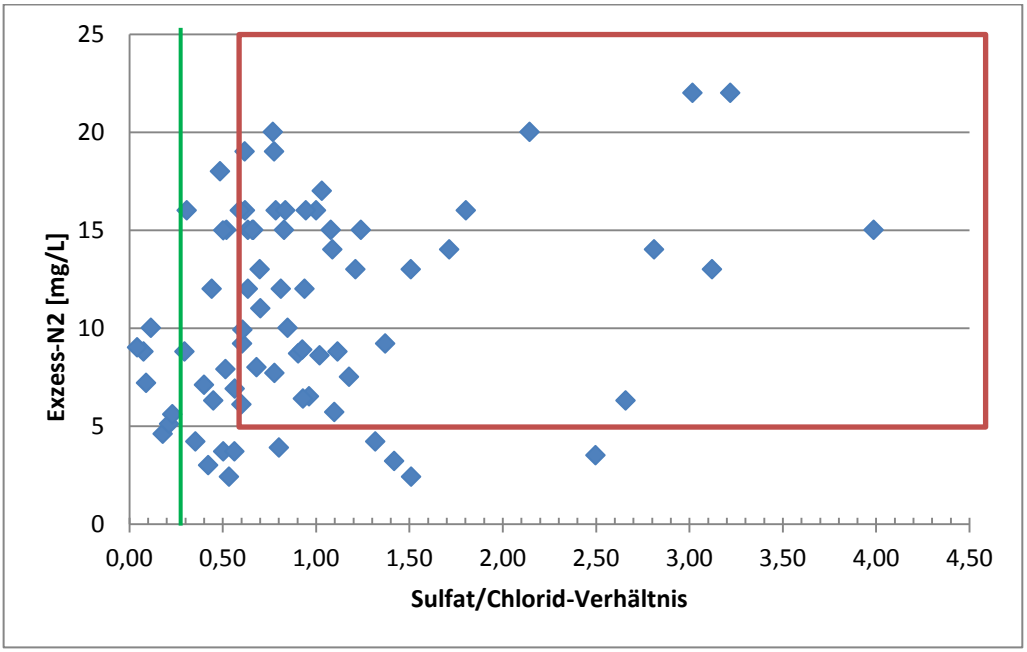

Abbildung 7-12: Relation zwischen Sulfat/Chlorid-Mol-Verhältnis und Exzess-Stickstoff-Gehalt

Werden die ermittelten Werte mit denen aus ELWAS-WEB verglichen, fällt auf, dass es Werte bei Messstellen gibt, die einmal auf eine Denitrifikation hindeuten und einmal diese ausschließen. Zum Beispiel ergibt bei der Messstelle 110040053 das Verhältnis über die veröffentlichten Sulfat- und Chlorid-Konzentrationen einen Wert von 2,7. Wird das aktuelle Verhältnis betrachtet kommt ein Wert von 0,5 heraus. Der Exzess-N_2 zeigt einen Wert von 15 mgN_2/L an.

7.3.9 Messstellen mit Anzeichen auf Entgasung

Der Parameter Argon dient bei der Bestimmung des Exzess-Stickstoffes als Tracer. Ist der Gehalt < 0,499 mg/L gilt die Probe als tendenziell entgast (Deyerling D. 2016). Dies trifft bei 20 Proben der Grundwassermessstellen zu.

Im Zuge einer Denitrifikation kann es zu einer Übersättigung des Grundwassers an gelösten Gasen kommen. Argon hat eine höhere Löslichkeit als Stickstoff, so dass der Stickstoff im Verhältnis stärker aus dem Grundwasser entgast und im Porenraum des Grundwasserleiters Gasbläschen bildet. Es wurde die Annahme getroffen, wenn der Exzess-N_2 < 10 mg/L ist und der Nitrat-Gehalt < 0,5 mg/L, hat eine Übersättigung stattgefunden und Stickstoff ist entgast. Dies führt zu Minderbefunden und wurde, wie die Messstellen mit zu geringem Argon-Gehalt bei den folgenden Betrachtungen nicht berücksichtigt.

Durch das Wegfallen der Proben mit eventueller Entgasung, werden nur noch 44 Grundwassermessstellen betrachtet. Im Anhang IX auf der CD befindet sich eine Tabelle, wo die jeweiligen Messstellen markiert wurden, bei denen ein Verdacht auf Entgasung besteht.

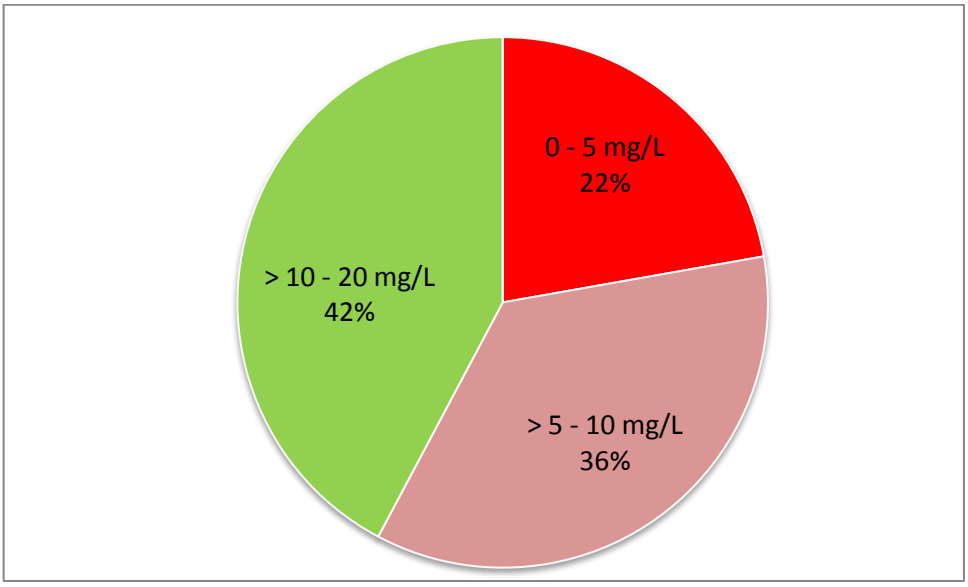

Abbildung 7-13: Verteilung der Exzess-N_2-Werte unter Berücksichtigung der Entgasung

Die Abbildung 7-13 zeigt die Aufteilung der Messstellen in die Exzess-N_2-Bereiche. Dadurch, dass einige Messstellen weggefallen sind, steigt der Anteil mit der Konzentration von < 10 mg/L Exzess-N_2 von 51% auf 58%. Des Weiteren fällt die Gruppe > 20 – 25 mg/L weg.

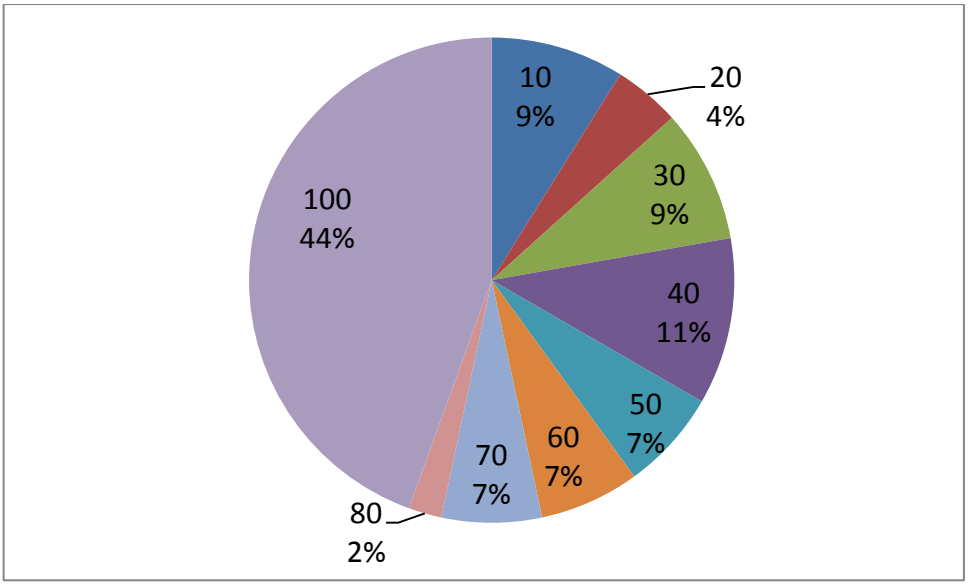

Abbildung 7-14: Verteilung der Messstellen in Bezug auf den Reaktionsfortschritt mit Berücksichtigung der Entgasung

Der Anteil der Proben mit einem Reaktionsfortschritt von 100%, also Messstellen, bei denen eine vollständige Denitrifikation abläuft, liegt bei 44% (vergl. Abb.7-14). Dies stellt eine prozentuale Abnahme in Bezug auf die Betrachtung ohne Berücksichtigung der Entgasung dar.

Werden die Übereinstimmungen der Aussagen über das Stattfinden einer Denitrifikation anhand des Sulfat/Chlorid-Mol-Verhältnisses und dem Exzess-N_2 mit und ohne Berücksichtigung der Entgasung miteinander verglichen, gibt es keinen wesentlichen Unterschied. Mit allen 74 Messstellen stimmten 70,3% der Aussage überein und mit den 44 Messstellen sind es 68,2%.

Die Abbildung 7-15 stellt die Nitrateintragskonzentration der 44 Messstellen dar. Zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung liegen 84,1% der Messstellen oberhalb der Qualitätsnorm von 50 mg/L Nitrat. Zum Zeitpunkt der Probenahme liegen noch 29,6% der Grundwassermessstellen über diesem Schwellenwert.

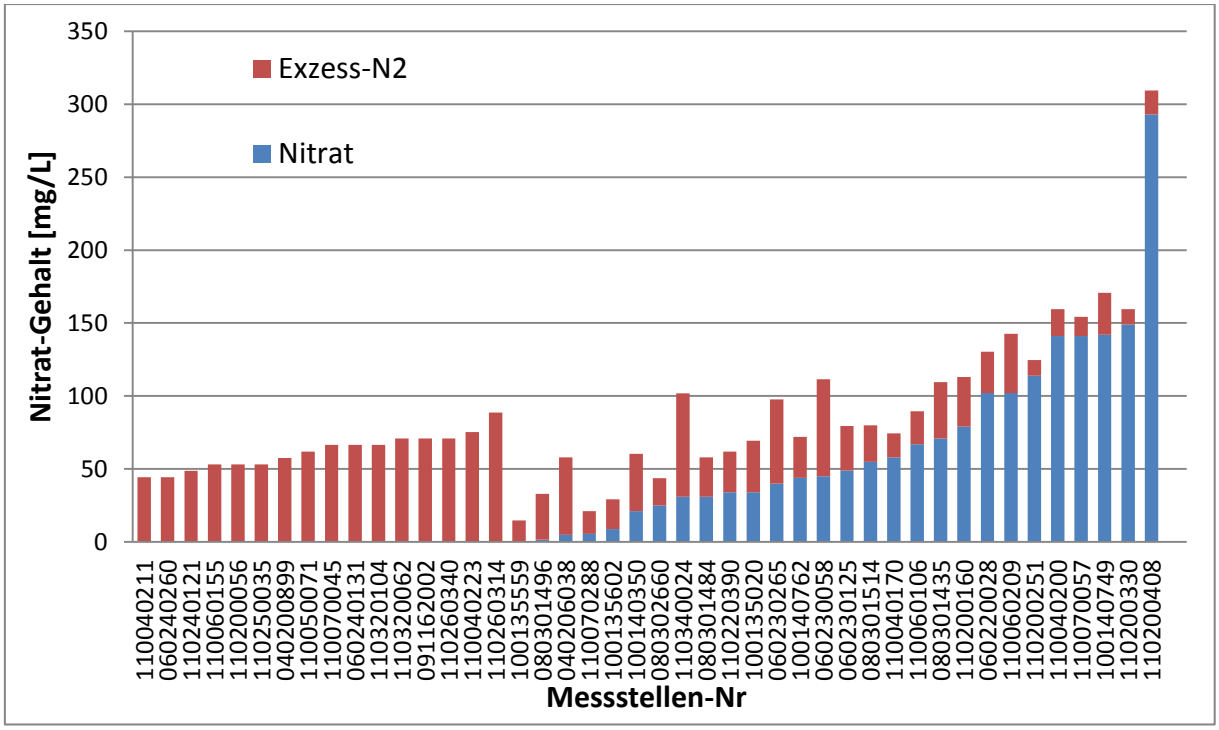

Abbildung 7-15: Nitrateintragskonzentration der 44 Grundwassermessstellen; der Exzess-N_2-Gehalt ist umgerechnet in mgNO_3/L

Ohne Berücksichtigung der Entgasung haben 35,1% der Messstellen eine gute Denitrifikation. Wird dieser Wert mit der Berücksichtigung der Entgasung verglichen gibt es keinen wesentlichen Unterschied. Der Wert liegt bei 36,4%.

Allerdings sollte zur genauen Definition, welche Messstellen eine gute Denitrifikation vorweisen, die Entgasung mit berücksichtigt werden.

An Abbildung 7-15 lässt sich genau ablesen, welche Messstellen durch den Exzess-N_2-Gehalt definierte gute Denitrifikation besitzt. Es sind die ersten 16 Messstellen, die keinen Gehalt an Nitrat mehr aufweisen.

7.4 Ergebnis der Wiederholungsmessung

Innerhalb von zwei bis sieben Tagen wurde an 6 der 74 Messstellen die Probenahme wiederholt. Dabei wurden die Vor-Ort-Parameter und durch die Messung von Stickstoff und Argon der Exzess-N_2 ermittelt. Die vollständige Tabelle befindet sich im Anhang X.

Der pH-Wert ist über den Zeitraum relativ stabil. Hier gibt es kaum Schwankungen. Bei den Sauerstoff-Gehalten verhält es sich anders. Die größte Differenz zeigt die Messstelle 100135020. Dort sinkt der Wert von 5,3 mg/L auf 0,55 mg/L (siehe Abbildung 7-16).

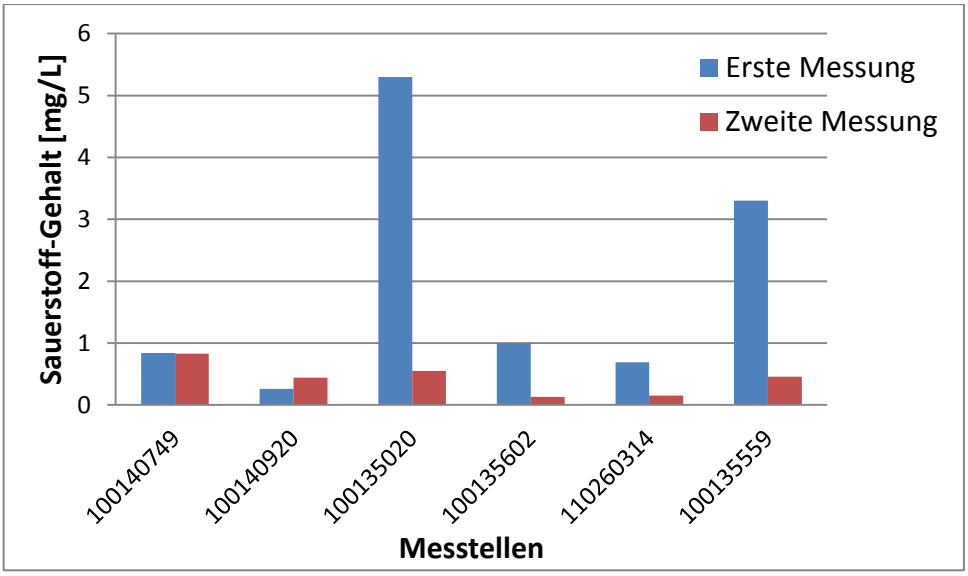

Abbildung 7-16: Vergleich der Sauerstoff-Gehalte zwischen der ersten (blau) und der zweiten (rot) Messung

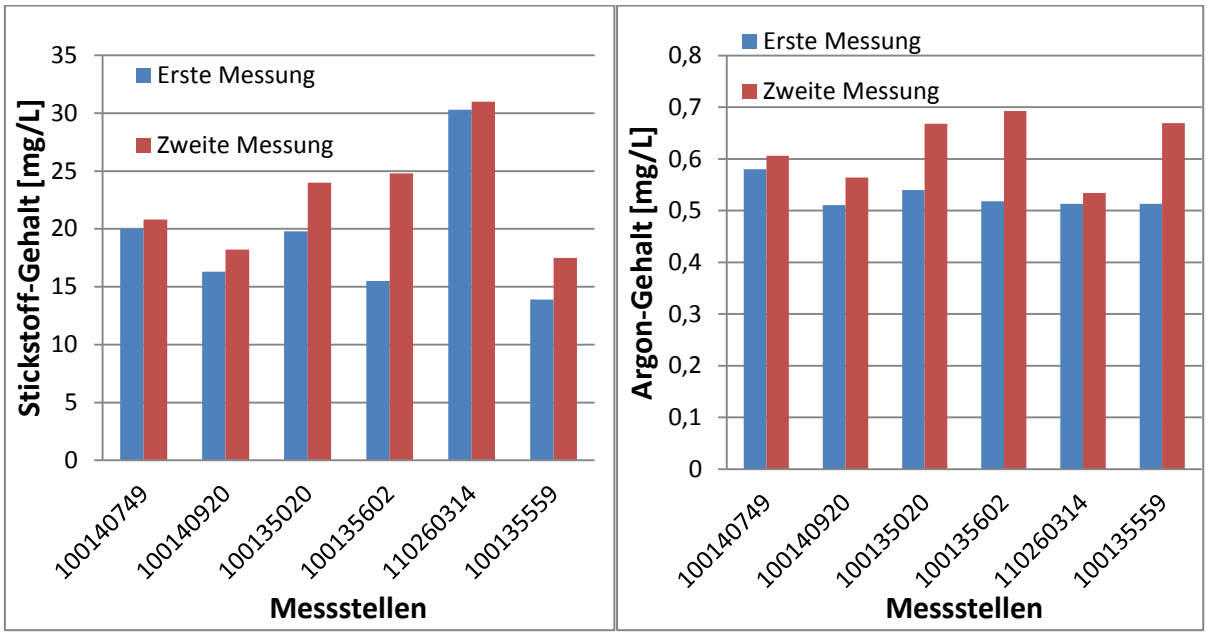

Abbildung 7-17: Vergleich der Stickstoff-Werte (links) und Argon-Werte (rechts) jeweils mit der ersten (blau) und der zweiten (rot) Messung

Wie der Abbildung 7-17 zu entnehmen ist, liegt der zweite gemessene Wert der Gase etwas höher als bei der ersten Messung. Deutlich wird dies bei den Messstellen 100135020, 100135602 und 100135559.

Wird der Wert für den Exzess-N_2 aus den Messwerten für die Gase Stickstoff und Argon berechnet, zeigen sich nur geringe Abweichungen zwischen der ersten und der zweiten Messung (vergl. Abb. 7-18). Bis auf eine Messstelle (100135602) befinden sich die Ergebnisse der Wiederholungsmessungen im selben Einteilungsbereich des Exzess-Stickstoffes. Die Messstelle 100135602 schwankt um den Bereich 5 mg/L (4,6 -6,5 mg/L). Dies lässt keine eindeutige Aussage zu, ob Denitrifikation stattfindet.

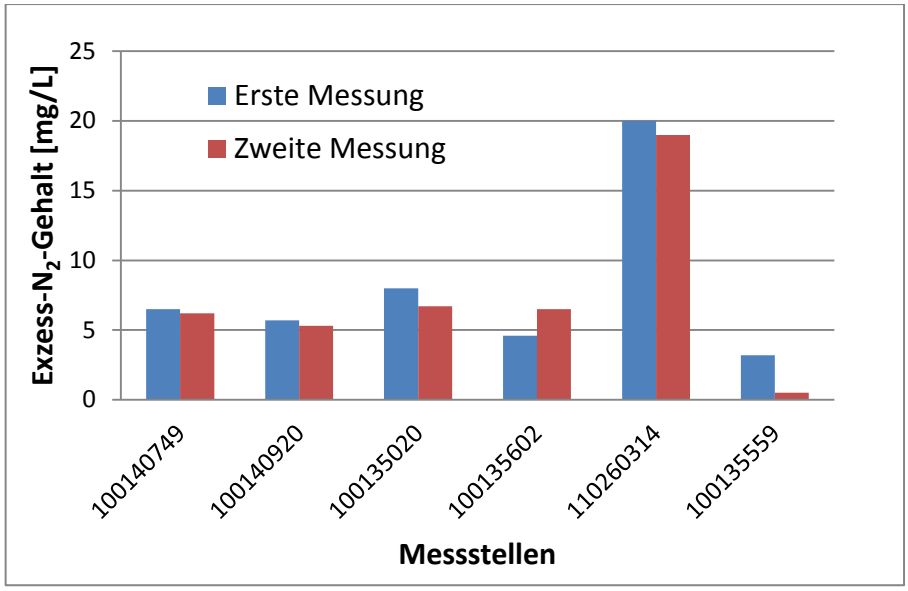

Abbildung 7-18: Vergleich der Exzess-N_2 mit der ersten (blau) und der zweiten (rot) Messung

8. Diskussion

Zunächst wird kurz auf die Probenahme eingegangen. Dann werden die einzelnen Punkte der Ergebnisse diskutiert. Zusätzlich wird dargestellt, wie sich die Erkenntnisse zu den Ergebnissen, die anhand der ELWAS-WEB-Seite vom davorliegenden Jahr zusammengestellt wurde, verhalten. Anschließend wird auf die Problematik der N_2/Ar-Methode eingegangen.

8.1 Probenahme

Bei den Probenahmen ist der Kontakt mit Umgebungsluft zu vermeiden. Dieser Kontakt kann zu falschen Werten bei der Analyse von Stickstoff und Argon führen. Es muss daher sorgsam darauf geachtet werden, dass keine Luftblasen im Gefäß / System vorhanden sind. Durch undichte Steckverbindung der Schläuche kann Luft ins System gelangen bzw. Gas entweichen. Regen und Wind erschweren die Probenahme. Regenwasser kann die Probe verfälschen. Bei zu hohen Umgebungstemperaturen besteht die Gefahr, dass die Probe sich während der Probenahme erwärmt, was die Ergebnisse ebenfalls verfälschen könnte. Je wärmer es ist, desto größer ist die Gefahr des Ausgasens. Die Probenahme für dieses Projekt waren im Oktober und November, so dass die Temperatur nicht zu warm war. Die Gefahr des Erwärmens des Wassers bei den Probenahmen war sehr gering bzw. nicht möglich. Allerdings hat es an einigen Tagen geregnet, was die Probenahme erschwerte.

8.2 Trinkwasseranalyse

Um Säuglinge vor der Blausucht zu schützten, empfiehlt das Bundesgesundheitsamt einen Nitratgehalt von < 10 mg/L im Trinkwasser (Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) 2003). In der Trinkwasserverordnung ist allerdings ein Grenzwert von 50 mg/L festgehalten (Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz 2001).

Um überhaupt den gesetzlichen Grenzwert einzuhalten, werden in den Wasserwerken verschiedene Rohwässer miteinander gemischt und gereinigt. Aufgrund des hohen Verbrauchs von Trinkwasser kann auf die stärker belasteten Grundwasserquellen nicht verzichtet werden.

Ein Vergleich mit den durch die Grundwassermessstellen ermittelten Nitratgehalten mit den von Wasserwerken veröffentlichen Werten ist nicht möglich. Die Wasserwerke ermitteln die Qualität des Wassers nach der Reinigung und Mischung von verschiedenen Grundwasserquellen. Des Weiteren spielt der Zeitpunkt der Probenahme eine entscheidende Rolle, da je nach Jahreszeit und Witterung der Nitratgehalt schwankt.

8.3 Marktanalyse

Die Marktanalyse hat gezeigt, dass generell bei den Wasserversorgern, die das Trinkwasser aus Grundwasser beziehen, ein Interesse an der N_2/Ar-Methode besteht. Vor allem ist der Erkenntniszuwachs, was die Nitrateintragskonzentration und den Nachweis der

Denitrifikation betrifft, von Interesse. Denn ein Nitratgehalt kleiner als die Bestimmungsgrenze bedeutet nicht, dass kein Nitrat eingetragen wurde.

Behörden, wie LANUV und NLWKN, müssen aufgrund der Klage von der EU-Kommission gegen Deutschland wegen der hohen Nitratgehalte reagieren und neue Wege finden das Problem genauer zu definieren und dadurch Lösungen zu finden. Durch die N_2/Ar-Methode kann die Fähigkeit zu Denitrifikation beurteilt werden und bietet die Möglichkeit Modelle für den Nitrateintrag und den möglichen Verlust des Vermögens zur Denitrifikation zu entwickeln. Die Behörden (LANUV, NLWKN, LLUR) haben besonderes Interesse an dieser Methode und testen diese bereits an verschiedenen Grundwassermessstellen.

Erste Erkenntnisse zeigen, dass die N_2/Ar-Methode Werte liefert, die gegenüber der Landwirtschaft die unterschiedlichen Nitrat-Werte im Grundwasser erklären. Zum Beispiel liegen zwei Messstellen eng beieinander. Beide Landwirte bewirtschaften ihre Felder gleich. Trotzdem hat die eine Grundwassermessstelle einen höheren Nitrat-Wert als die andere. Würden nun der Ezxess-N_2-Wert ermittelt und verglichen werden, kann festgestellt werden, dass das Grundwasser an der einen Messstelle ein besseres Vermögen hat eine Denitrifikation durchzuführen, als das Grundwasser bei der anderen und so der Unterschied zu Stande kommt.

8.4 Analyse der Grundwasserproben

Um die Exzess-N_2-Werte einzuteilen und beurteilen zu können, wurde die Problematik der Entgasung zunächst nicht berücksichtigt.

Die Einteilung der Exzess-N_2-Werte in den vier Konzentrationsbereichen < 5 mg /L, > 5 - 10 mg/L, > 10 – 20mg/L und > 20 mg/L beruht auf Erfahrungswerten und Genauigkeit der Methode. Durch diese Einteilung kann die Fähigkeit des Grundwassers, eine Denitrifikation durchzuführen, beurteilt werden.

Die Auswertung der Exzess-N_2-Ergebnisse hat gezeigt, dass eine gemeinsame Betrachtung der Einteilung der Exzess-N_2-Werte und der Reaktionsfortschritts am besten geeignet ist, um eine Aussage über das Vermögen der Denitrifikation zu treffen. Denn erst wenn das Nitrat nahezu vollständig abgebaut wurde und der Exzess-N_2-Wert über 10 mg/L ist, kann von einer guten Fähigkeit zur Denitrifikation ausgegangen werden.

Von den 74 beprobten Grundwassermessstellen waren über die Hälfte in der Lage das komplette Nitrat abzubauen. Zu diesen 60% gehören allerdings auch Messstellen, die nur einen geringen Gehalt an Exzess-Stickstoff zeigten. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Denitrifikation eine Übersättigung an Gasen stattgefunden hat. Durch den entstandenen Druck könnten sich im Porenraum des Grundwassersleiters Gasblasen bilden.

10 der 49 Grundwassermessstellen im Einzugsbereich „Acker“ hatten einen Exzess-N_2-Gehalt kleiner 5 mg/L. Es wird vermutet, dass dies an einer Erschöpfung des Vermögens zur Denitrifikation liegt. Allerding muss diese Vermutung anhand von weiteren Untersuchungen bestätigt werden.

Bei der Betrachtung der Karte mit der Einteilung der Messstellen in den Exzess-N_2-Gehalten ≤ 10 mg/L und > 10 mg/L, ist eine Clusterbildung im Nord-Westen NRW´s aufgefallen (siehe Abb. 7-3 S. 61). Dies lässt vermuten, dass der komplette Grundwasserkörper eine schlechte Denitrifikation zeigt. Es konnten allerdings nicht alle Grundwassermessstellen eines Grundwasserkörpers beprobt werden.

Es hat sich gezeigt, dass die Anzahl der Grundwassermessstellen, die oberhalb der Qualitätsnorm von 50 mg/L Nitrat sind, zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung 3,6-mal höher sind, als zum Zeitpunkt der Probenahme. Die Nitrateintragskonzentration ist höher als der gemessene Nitrat-Gehalt. Es kann somit die tatsächliche Belastung der Grundwässer bestimmt werden.

Allerdings kann es bei der Bestimmung des Exzess-N_2, der zur Berechnung der Nitrateintragskonzentration benötigt wird, durch Entgasung-Effekten zu Minderbefunden kommen. Das würde bedeuten, dass es auch bei dem Gehalt des Nitrateintrages zu Minderbefunden kommen kann.

Es wurden 6 Kriterien betrachtet, die eine Denitrifikation beeinflussen. Diese wurden mit den Ergebnissen der Bestimmung des Exzess-Stickstoffes verglichen.

1. Verfügbares Reduktionsmittel / verfügbare organische Substanzen

Als Energiematerial und für die Synthese von Zellbestandteilen der Mikroorganismen sind leicht verfügbare organische Kohlenstoffe und Schwefelverbindungen notwendig.

Der DOC-Wert weist auf die im Wasser gelösten organischen Substanzen hin. Es konnte kein Zusammenhang zwischen dem Gehalt des Kohlenstoffs und der Konzentration an Exzess-Stickstoff festgestellt werden. Es gab Messstellen mit einem hohen DOC-Gehalt und geringen Werten an Exzess-N_2 und umgekehrt.

Bei einer Messstelle konnte kein DOC und kein eindeutiger Exzess-Stickstoff nachgewiesen werden. Um den Zusammenhang zwischen dem Nichtvorhandensein von Kohlenstoff und einem geringen Exzess-N_2-Gehalt besser beurteilen zu können, müssen mehr Messstellen mit einem DOC-Gehalt kleiner 1 mg/L auf gasförmigen Stickstoff untersucht werden. Zugleich muss in diesen Fällen das Vorhandensein anderer Reduktionsmittel und -produkte geprüft werden.

2. pH-Wert

Mit abnehmendem pH-Wert des Grundwassers läuft die Umsetzung von Nitrat nicht mehr vollständig an und der Anteil von Lachgas im Grundwasser nimmt zu (Konrad C. 2007). Dies erklärt, warum die Messstellen im pH-Wert-Bereich von 4,6 – 5,6 keinen eindeutigen Nachweis von Denitrifikation aufweisen. Der Nitratabbau wird nicht vollständig bis zum gasförmigen Stickstoff vollzogen, sondern endet häufig bereits beim Lachgas. Es konnte der Paramater Lachgas während des Projektes nicht bestimmt werden.

Die meisten untersuchten Grundwassermessstellen haben ein neutrales pH-Wert Milieu. Sie weisen also optimale Bedingungen für die Denitrifikanten auf.

3. Temperatur

Ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperatur und dem Gehalt an Exzess-Stickstoff konnte nicht festgestellt werden. Allerdings hängen Faktoren, wie biologische Aktivität, Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion im Boden und Grundwasser, von der Temperatur ab.

Da es sich bei den beprobten Messstellen um oberflächennahes Grundwasser handelt, wird das Wasser von der Temperatur der Umgebung und der Luft, wie auch der Sonneneinstrahlung beeinflusst (von Pape W. F. 2008). Insofern sind Unterschiede möglich und ein Zusammenhang ist schwer zu erkennen.

Eine maximale Lachgas-Bildung erfolgt im Bereich von 4 – 8 °C (Konrad C. 2007). Die Temperaturen der Grundwassermessstellen lagen bei den Probenahmen bei 10,3 – 15,5 °C, was eine Bildung von N_2O-Bildung ausschließen würde.

4. Anaerobe Bedingungen

Damit die Mikroorganismen auf die Nitratatmung umstellen, benötigen sie ein Umfeld, indem kaum bis kein Sauerstoff vorhanden ist.

Es wurde nachgewiesen, dass bei einem Gehalt an Sauerstoff von < 2mg/L die Wahrscheinlichkeit, dass im Grundwasser eine Denitrifikation sattfindet, am größten ist. Für die Mikroorganismen stellt somit ein Gehalt < 2 mg/L bereits anaerobe Bedingungen dar.

5. Nitrat

Die Betrachtung der Nitrat- und Exzess-N_2-Werte hat gezeigt, dass ein Nitratgehalt > 50 mg/L häufig mit geringen Exzess-N_2-Werten (< 10 mg/L) assoziiert. Allerdings gibt es Ausnahmen, wo die Exzess-N_2-Konzentration größer als 10 mg/L ist. Es gibt zwei mögliche Begründungen für das Auftreten dieser Ausnahmen. Zum Einen könnte eine Überdüngung mit Nitrat stattgefunden haben, so dass das Nitrat nicht vollständig abgebaut werden konnte. Zum Anderen, dass der Zeitraum zwischen dem Eintrag von Nitrat (t = 0) und der Probenahme (t = x) zu gering war. Die Zufuhr des Nitrats überschnitt sich mit dem Abbau, so dass bei der Probenahme das Nitrat noch nicht vollständig abgebaut werden konnte.

Außerdem gibt es Standorte, an denen kein Abbauvermögen existiert, was zu den hohen Nitrat-Gehalten führt.

Liegen die Nitrat-Konzentrationen unter 0,5 mg/L und liegt ein Exzess-N_2-Gehalt unter 10 mg/L vor, kann dies auf fehlenden Stickstoff-Eintrag oder auf eine Übersättigung des Grundwassers an Gasen hindeuten. Argon hat im Wasser eine höhere Löslichkeit als Stickstoff. Aus diesem Grund gelangt eher der Stickstoff bei einem höheren Druck in die Gasblasen der Grundwasserleiterporen als Argon, was zu Minderbefunden an Stickstoff führt.

6. Sulfat/Chlorid-Verhältnis

Bei einer chemo-lithoautotrophen Denitrifikation wird aus FeS_2 Sulfat und Eisen freigesetzt. Das Mol-Verhältnis von Sulfat/Chlorid > 0,6 zeigt an, wo Sulfat durch Nitratatmung freigesetzt wurde.

Der Vergleich mit dem ermittelten Exzess-Stickstoff zeigte, dass die Aussagen über das Vorhandensein einer Denitrifikation überwiegend übereinstimmen.

Es kann kein linearer Zusammenhang zwischen den Konzentrationen des Exzess-Stickstoffes und der Größe des Sulfat/Chlorid-Mol-Verhältnisses festgestellt werden. Allerdings befinden sich die meisten Messstellen im Bereich größer 5 mg/L des Exzess-N_2- Wertes und größer 0,6 des Mol-Verhältnisses. Die Exzess-N_2-Werte größer 10 mg/L fangen bei einem Mol-Verhältnis von 0,3 an. Es kann sein, dass in dem untersuchten Gebiet die Konzentration an Schwefelverbindungen, wie zum Beispiel Pyrite, gering ist und so kein eindeutiges Verhältnis von Exzess-Stickstoff zu Sulfat/Chlorid-Mol-Verhältnis zu erkennen ist.

Das Sulfat/Chlorid-Mol-Verhältnis ist dennoch ein guter Hinweis auf Messstellen, die durch eine hohe Denitrifikation charakterisiert sind.

8.5 Betrachtung der Problematik der Entgasung

Ein Problem bei der Auswertung der Exzess-Stickstoff-Werte ist die Möglichkeit der Entgasung. Es gibt zwei Betrachtungsweisen, die auf einen Minderbefund hindeuten können.

Ist die Konzentration an Argon < 0,499 mg/L, gilt die Probe als entgast. Wenn Argon durch, zum Beispiel undichte Steckverbindungen bei der Probenahme oder durch das Öffnen der Probe während der Messung, entweichen kann, ist damit zu rechnen, dass auch Stickstoff aus der Probe entweichen kann. Da Stickstoff das leichtere der beiden Gase ist, ist davon auszugehen, dass er im Verhältnis stärker entweicht als Argon.

Die zweite Betrachtungsweise ist, dass es durch die Denitrifikation zu einer Übersättigung des Grundwassers mit Gasen kommt. Durch den erhöhten Druck können sich im Porenraum des Grundwasserleiters Gasbläschen bilden. Argon hat eine höhere Löslichkeit im Wasser als Stickstoff, so dass Stickstoff im Verhältnis stärker aus dem Grundwasser entgast (Hartung T. et al. 2012).

Da vom gemessenen Stickstoffgehalt der berechnete Stickstoffgehalt, der sich aus der Luft bzw. der Gleichgewichtskonzentration herleitet, und die theoretischen Stickstoffkonzentration abgezogen werden, führen die Möglichkeiten der Entgasung zu Minderbefunden. Die dann ermittelten Werte führen dazu, dass die Denitrifikation zu gering eingeschätzt wird. Des Weiteren würde dies zu Minderbefunden bei der Bestimmung der tatsächlichen Nitratimmissionen führen.

Werden die Messstellen aus der Betrachtung entfernt, bei denen eventuell Entgasung stattgefunden hat, lassen sich von den 74 nur 44 Grundwassermessstellen auswerten.

Wird die Einteilung der Exzess-N_2-Werte in den unterschiedlichen Konzentrationsbereichen betrachtet, ist kaum ein Unterschied zwischen der Betrachtungsweise mit und ohne Berücksichtigung der Entgasung zu erkennen.

Beim Reaktionsfortschritt sinkt der Anteil mit 100% Abbau. Bei der Betrachtung ohne Berücksichtigung der Entgasung, sind im Faktor des Reaktionsfortschrittes auch Messstellen enthalten, die einen geringen Exzess-N_2-Wert (< 10 mg/L) zeigen, die bei der Betrachtung mit Berücksichtigung der Entgasung weggefallen sind. Dies hat zu einer Verschiebung der Prozente geführt.

Um genau zu definieren, welche Grundwassermessstellen eine gute Denitrifikation zeigen, muss die Entgasung berücksichtigt werden.

In diesem Projekt zeigen 16 Grundwassermessstellen, ein gutes Vermögen eine vollständige Denitrifikation durchzuführen.

8.6 Vergleich der Ergebnisse mit denen aus dem vorigen Jahr

Bei dem Vergleich der Werte aus dem Projekt und den Werten aus dem vorigen Jahr, die anhand der ELWAS-WEB-Seite zusammengestellt wurden, wurde überprüft, ob die Werte in etwa übereinstimmen, um so eventuell die neuen Erkenntnisse übertragen zu können.

Dies stellte sich allerdings als schwierig dar, da die Werte, die auf einer Denitrifikation hindeuten könnten, teilweise andere Folgerungen zulassen. Zum Beispiel wiesen einige Messstellen in dem vorigem Jahr Sauerstoff-Gehalte größer 2 mg/L auf. Es herrschte also keine anaerobe Umgebung. Bei den Messungen im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit hatten diese Messstellen sehr niedrige Sauerstoff-Konzentrationen. Bei der Messstelle 080301435 sank der Gehalt an Sauerstoff von 4,1 mg/L auf 0,05 mg/L. Ein anderes Beispiel ist das Sulfat/Chlorid-Verhältnis. Dieselben Messstellen liefern zum Teil Werte kleiner 0,6 und bei der anderen Messung Werte größer 0,6.

Durch die unterschiedlichen Zeiten der Probenahme schwanken die Werte so sehr, dass keine Übertragung der Erkenntnisse möglich ist.

Die Qualität der Grundwässer schwankt aufgrund der Jahreszeiten und Wetterlage. Des Weiteren hat auch die Landnutzung eine Bedeutung. Wurden in den Vorjahren eventuell Pflanzen gesät, die mehr Nitrat aufnehmen, hat dies Auswirkung auf die Konzentration des Nitrats, das ins Grundwasser gelangen kann.

8.7 Methode

Mit der N_2/Ar-Methode kann näherungsweise ermittelt werden, wieviel Nitrat zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung in das Grundwasser eingetragen wurde und wieviel davon denitrifiziert wurde. Dabei ist es nicht möglich zwischen der heterotrophen und der

lithoautotrophen Denitrifikation zu unterscheiden. Hierzu muss die Methode um weitere Analysen erweitert werden.

Die Wiederholungsmessung, bei der die Probenahme innerhalb einiger Tage wiederholt wurde, hat gezeigt, dass die Ergebnisse gut reproduzierbar sind. Es sind zwar Schwankungen bei der Messung der einzelnen Gase Stickstoff und Argon zu erkennen, aber bei der Berechnung des N_2/Ar-Verhältnis sind die Exzess-N_2-Werte reproduzierbar.

Bei einem wiederholten Monitoring des Grundwassers mit dieser Methode kann beobachtet werden, ob das Denitrifikationsvermögen von Beginn der Untersuchung ab- bzw. zunimmt. Die Frage wie groß der „Vorrat“ des Denitrifikationsvermögens ist bzw. ob es bereits nachlässt, kann mit dieser Methode nicht direkt bestimmt werden. Dazu sind zusätzliche Untersuchungen bzw. Methodenkombinationen notwendig.

Ein Nachteil der Methode besteht in der „Genauigkeit“, da es im Boden wie auch im Grundwasser zu Entgasung von Stickstoff und Argon kommen kann. Dadurch können die Nitratimmissionen nicht vollständig erfasst werden. Allerdings kann unter Anwendung dieser Methode eine bessere Abschätzung der Denitrifikation getroffen werden, als wenn nur das Nitrat gemessen wird.

Durch die Bestimmung der Nitrateintragskonzentration können Rückschlüsse auf die tatsächliche Belastung des Grundwassers gezogen werden.

9 Fazit

In diesem Kapitel wird zunächst ein kurzes Fazit zu den Trinkwasseranalysen dargestellt. Danach folgt die Beantwortung der Fragen aus der Aufgabenstellung (siehe Kapitel 1.1) und ein kurzes Resümee des Analyseumfangs.

9.1 Trinkwasseranalysen

Die Betrachtung der Nitrat-Gehalte der Trinkwasseranalysen bei 40 Wasserwerken hat gezeigt, dass trotz der Aufbereitung von Grundwässern in vielen Regionen kein Nitrat-Gehalt von kleiner 10 mg/L erreicht werden kann. Anhand dieses Ergebnisses ist es zu empfehlen, dass Menschen, die einen Säugling zu ernähren haben, den örtlichen Wasserversorger nach der Qualität des Wasser fragen bzw. spezielles Wasser kaufen, das für Säuglingsnahrung geeignet ist, um die Gefahr der Vergiftung durch die Aufnahme von Nitrat zu vermeiden.

9.2 Beantwortung der Fragestellungen

Die wichtigste Aufgabe meiner Arbeit war herauszuarbeiten, ob die N_2/Ar-Methode geeignet ist, anhand eines Monitorings die Denitrifikation im Grundwasser beurteilen zu können, um so einen möglichen Verlust dieser Fähigkeit vorzugreifen.

Es hat sich gezeigt, dass die N_2/Ar-Methode geeignet ist, das Ablaufen der Denitrifikation zu beurteilen. Durch die Berechnung der Nitrateintragskonzentration kann die tatsächliche Belastung der Grundwässer mit Nitrat ermittelt werden. Die wiederholte Probenahmen innerhalb einiger Tage zeigte, dass die angewandte Methode reproduzierbare Werte liefert. Allerdings gibt es Ungenauigkeiten und Minderbefunde durch eventuelle Entgasungseffekte.

Bei „flachen“ Grundwasserleitern mit geringer Grundwasserüberdeckung besteht ein erhöhtes Risiko, dass eine Ausgasung erfolgt (Bergmann S. 2017).

Durch ein Monitoring kann die Schwankung der Denitrifikation beurteilt und ein Verlust der Fähigkeiten zur Denitrifikation ermittelt werden. Durch geeignete Maßnahmen kann eventuell dieser Verlust vorbeugend verhindert werden.

Während des Projektes konnten folgende Fragen beantwortet werden.

Zu 1: Wie könnte die gerätetechnische Umsetzung aussehen?

Es gibt zwei Möglichkeiten die Gase für die N_2/Ar-Methode zu bestimmen. Zum Einen über ein GC-WLD-System und zum Anderen über das MIMS.

Ein Vergleich der beiden gerätetechnischen Umsetzungen hat gezeigt, dass das MIMS einfacher und wirtschaftlicher umzusetzen ist. Des Weiteren besteht die Möglichkeit das System transportfähig zu gestalten, so dass Analysen direkt vor Ort durchgeführt werden können.

Zu 2: Besteht in NRW eine Nachfrage / ein Interesse an dieser Methode?

Die Umfrage bei Wasserversorgern hat gezeigt, dass ein generelles Interesse an der N_2/Ar-Methode besteht. Allerdings wird diese Methode noch nicht an vielen Stellen durchgeführt.

Zu 3: Wie können die Exzess-N_2-Werte am besten beurteilt / eingeteilt werden?

Es hat sich gezeigt, dass eine gemeinsame Betrachtung der Einteilung der Exzess-N_2-Werte in den verschiedenen Konzentrationsbereichen und des Reaktionsfortschritts zur Beurteilung, ob das Grundwasser ein gutes Vermögen besitzt eine vollständige Denitrifikation durchzuführen, am besten geeignet ist.

Zu 4: Welche neuen Erkenntnisse liefert diese Methode?

Durch den zusätzlichen Untersuchungsparameter der N_2/Ar-Methode wird ein Erkenntniszuwachs bezüglich der tatsächlichen Belastung des Grundwassers mit Nitrat und die Beurteilung der Fähigkeit zur Denitrifikation möglich.

Zu 5: Ist ein Sauerstoff-Gehalt < 2 mg/L nötig, damit eine Denitrifikation stattfinden kann? (Stellt dieser Wert schon anaerobe Bedingungen dar?)

Es hat sich herausgestellt, dass bereits bei einem Sauerstoff-Gehalt von < 2 mg/L anaerobe Bedingungen vorliegen. In diesem Bereich stellen die Mikroorganismen bereits von der Sauerstoffatmung auf die Nitratatmung um.

Zu 6: Inwieweit hilft das Sulfat / Chlorid-Mol-Verhältnis von > 0,6 bei der Beurteilung, ob eine Denitrifikation abläuft oder nicht?

Es hat sich gezeigt, dass das Sulfat/Chlorid-Mol-Verhältnis von > 0,6 einen Hinweis darauf gibt, dass eine Denitrifikation stattgefunden hat, aber nicht in welcher Höhe.

Zu 7: Was besagt die Methode über die Situation der Grundwässer?

Eine Fragestellung, ob ein Grundwasserleiter bereits das Vermögen der Denitrifikation verliert, konnte im Rahmen dieses Projektes nicht beurteilt werden. Allerdings konnten 16 Grundwassermessstellen identifiziert werden, die gute Fähigkeiten besitzen, eine vollständige Denitrifikation durchzuführen.

9.3 Umfang der Analyse

Um eine Grundwassermessstelle auf die Denitrifikation beurteilen zu können, sollten zunächst Parameter, wie zum Beispiel Sulfat, Chlorid, Nitrit, Ammonium, Hydrogencarbonat und Eisen, mit analysiert werden. Denn es sollte erst die Beschaffenheit und Qualität des Grundwassers im gesamten betrachtet werden.

Soll anschließend ein Monitoring auf den Exzess-Stickstoff in regelmäßigen Abständen durchgeführt werden, könnte die Erfassung der Vor-Ort-Parameter, die Bestimmung der Nitratkonzentration und die Ermittlung der Gase Stickstoff und Argon genügen. Diese Parameter reichen aus, um die Fähigkeit der Denitrifikation zu beobachten. Jedoch fehlt dann die Möglichkeit, auf welche Prozesse die Denitrifikation zurückzuführen ist und wie sich die Prozesse auf die Grundwasser-Beschaffenheit auswirken.

10 Ausblick

Es sind sowohl eine räumliche als auch eine zeitliche Ausdehnung der Messungen nötig. Die erlangten Erkenntnisse sollten durch weitere Untersuchungen bestätigt werden. Des Weiteren konnte in dieser Arbeit kein Zusammenhang zwischen dem Vorhandensein von verfügbaren Kohlenstoff und den Exzess-N_2-Werten getroffen werden. Dies sollte anhand weiterer Untersuchungen geprüft werden.

Um die Schwankungsbreite von Stickstoff und Argon, somit des Exzess-N_2, zu ermitteln, sollten verschiedene Grundwassermessstellen über einen längeren Zeitraum analysiert werden. Bei Messstellen, die starke Schwankungen bei Nitrat- und Sauerstoff-Werten aufweisen, wird eine höhere frequentierte Probenahme, öfters als einmal jährlich, empfohlen, um repräsentative Aussagen treffen zu können.

Um das Monitoring der Stickstoff- und Argon-Konzentrationen zu erleichtern, könnte die MIMS in den Probenahmewagen montiert werden. Die Transportfähigkeit der Methode scheint plausibel zu sein, müsste aber getestet werden.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, die Analyse weiter zu automatisieren. Es könnte ein Autosampler entwickelt werden, der die Probe öffnet, rührt und die Membran einführt.

Es besteht beim Öffnen der Probe kurz vor der Analyse die Gefahr des Ausgasens. Hier könnten noch weitere Entwicklungen nötig sein, um dies zu verhindern.

Literaturverzeichnis

agrarheute (Hg.) (2016): Nitratrichtlinie: EU-Kommission verklargt Deutschland. Online verfügbar unter www.agrarheute.com/news/nitratrichtlinie-eu-kommission-verklagt-Deutschland, zuletzt aktualisiert am 28.04.2016, zuletzt geprüft am 08.06.2016.

DIN 38402 Teil 13, Dezember 1985: Allgemeine Angaben (Gruppe A); Probenahme aus Grundwasserleitern (A13).

DIN EN 1484, August 1997: Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).

Arle J.; Blondzik K.; Claussen U.; Duffek A.; Grimm S.; Hilliges F. et al. (2013): Wasserwirtschaft in Deutschland. Teil 2: Gewässergüte. Hg. v. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU).

Baier A. (2015): Parameter zur Beurteilung einer Wasserprobe. Online verfügbar unter http://www.angewandte-geologie.geol.uni-erlangen.de/paramete.htm, zuletzt geprüft am 10.11.2016.

Bannick C.; Engelmann B.; Fendler R.; Frauenstein J.; Ginzky H.; Hornemann C. et al. (2008): Grundwasser in Deutschland. 1. Aufl. Hg. v. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) (Umweltpolitik).

Bayerisches Landesamt für Umwelt (Hg.) (2013): Möglichkeiten der Nitratentfernung aus dem Trinkwasser.

Bergers M. (2014): Nährstoffbericht 2014. über Wirtschaftsdünger und andere organische Düngemittel in NRW. Hg. v. Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen.

Bergmann S. (2017): Grundwasser - Ergebnisinterpretation, 23.01.2017. E-Mail an Schwanekamp C.

DIN EN ISO 11732 (E23), Mai 2005: Bestimmung von Ammoniumstickstoff - Verfahren mittels Fließanalytik; Deutsche Fassung EN ISO 11732:2005.

DIN EN ISO 10304-1 (D20), Juli 2009: Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie; Deutsche Fassung 10304-1:2009.

EN ISO 13395 (D28), Dezember 1996: Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik: Deutsche Fassung EN ISO 13395:1996.

DIN EN ISO 15681-2 (D46), Mai 2005: Bestimmung von Orthophosphat und Gesamtphosphar mittels Fließanalytik: Deutsche Fassung 15681-2:2004.

Blank B. (2006): Qualitative und quantiative Charakterisierung des Nitratabbaus im oberflächennahen Grundwasser des Einzugsgebietes Schaugraben anhand von Feld- und Laborversuchen. Dissertation. Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät II der Humboldt-Universität, Berlin.

Blondzik K.; Claussen U.; Füll C.; Heidemeier J.; Herata H.; Irmer U. et al. (2004): Die Wasserrahmrichtlinie. Neues Fundament für den Gewässerschutz. 1. Aufl. Hg. v. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU).

Brand K. (2017): Dem Grundwasser geht es dreckig. Hg. v. Berlin ARD. Online verfügbar unter http://www.tagesschau.de/inland/nitrat-111.html, zuletzt geprüft am 03.01.2017.

Brechner E.; Dinkelaker B.; Dreesmann D. (2001): Stickstoffkreislauf. Online verfügbar unter http://www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/stickstoffkreislauf/11304, zuletzt geprüft am 20.05.2016.

BUND (Hg.) (2014): Eckpunkte zum Wasserschutz anlässlich der Novelle der Düngeverordnung. vorgelegt von BUND, Greenpeace, GRÜNE LIGA, NABU, WWF. Online verfügbar unter www.bund.net/fileadmin/bundnet/pdfslandwirtschaft/141023_bund_landwirtschaft:duengeverordnung_eckpunkte.pdf, zuletzt aktualisiert am 23.10.2014, zuletzt geprüft am 10.06.2016.

Bundesinstitut für Risikobewertung (BfR) (2003): Nitrat in diätetischen Lebensmitteln für Säuglinge oder Kleinkinder. Neufestsetzung der Höchstmenge, 26.02.2003.

Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz (1998): Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten. Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG).

Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. (BBodSchV).

Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz (2001): Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. Trinkwasserverordnung - TrinkwV 2001. Fundstelle: https://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/trinkwv_2001/gesamt.pdf.

Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz (2006): Verordnung über die Anwendung von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln nach den Grundsätzen der guten fachlichen Praxis beim Düngen. Düngeverordnung (DüV).

Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz (2009): Gesetz zur Ordnung des Wasserhaushalts. Wasserhaushaltsgesetz (WHG).

Bundesministerium für Justiz und für Verbraucherschutz (2010): Verordnung zum Schutz des Grundwassers. Grundwasserverordnung - GrwV. Fundstelle: www.gesetze-im-internet.de/grwv_2010/.

Champost (2014). Online verfügbar unter www.wikipedia.org/wiki/champost, zuletzt aktualisiert am 03.11.2014, zuletzt geprüft am 23.05.2016.

Cremer N. (2015): Nitrat im Grundwasser. Eintrag, Verhalten und Entwichkung. In: *DVGW energie I wasser-praxis* (5), S. 32–39.

Cremer N. (2016): Umfrage Grundwasseranalyse / Stickstoff/Argon-Methode, 27.07.2016. E-Mail an C. Schwanekamp.

Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union (2000): Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik. Wasserrahmrichtline. Fundstelle: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, L 327/1 - L 327/72.

Das europäische Parlament und der Rat der europäischen Union (2006): Richtlinie 2006/118/EG des europäischen Parlaments und des Rates zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung. Fundstelle: Amtsblatt der europäischen Union, L 372/19 - L 372/31.

Der Rat der Europäischen Gemeinschaft (1991): Richtlinie des Rates zum Schutz der Gewässer vor Verunreinigung durch Nitrat aus landwirtschaftlichen Quellen. Richtlinie 91/676/EWG. Fundstelle: Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaft, L 375/1 - L 375/8.

Deter A. (2014): Einigung zur Düngeverordnung: Das steht im Entwurf. Hg. v. top agrar online. Online verfügbar unter www.topagrar.com/nwes/Home-top-News-Ressorts-legen-Entwurf-fuer-Duengeverordnung-vor-1633199.html, zuletzt aktualisiert am 19.12.2014, zuletzt geprüft am 08.06.2016.

Deyerling D. (2016): Analyseergebnisse N2/Ar-Messkapagne, 28.11.2016. E-Mail an Schwanekamp C.

DEV-D8 38405, 1971: Die Berechnung des gelösten Kohlendioxids (der freien Kohlensäure), des Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ions.

DIE WELT (Hg.) (2016): EU-Kommission verklagt Deutschland wegen zu viel Nitrat in Gewässern. Online verfügbar unter www.welt.de/newsticker/news1/article154850429/EU-Kommission-verklagt-Deutschland-wegen-zu-viel-Nitrat-in-Gewaessern.html, zuletzt aktualisiert am 28.04.2016, zuletzt geprüft am 10.06.2016.

DVGW, D.W.A. (Hg.) (2011): DVGW W 112 (A). Grundsätze der Grundwasserprobennahme aus Grundwassermessstellen. Technische Regel - Arbeitsblatt. Bonn und Hennef.

Eckinger E.; AgE (2016): Düngerverordnung kurz vorm Ziel: Das steht im Entwurf. Hg. v. agrarheute. Online verfügbar unter www.agrarheute.com/wissen/duengeverordnung-kurz-vorm-ziel-steht-entwurf, zuletzt aktualisiert am 11.01.2016, zuletzt geprüft am 08.06.2016.

energiezukunft (Hg.) (2016): Nitrat im Grundwasser: EU-Kommission verklagt Deutschland. Online verfügbar unter www.ergeriezukunft.eu/umwelt/politik/nitrat-im-grundwasser-eu-kommission-verklagt-deutschland-gn104039/, zuletzt aktualisiert am 03.05.2016, zuletzt geprüft am 08.06.2016.

Europäische Union Amt für Veröffentlichungen (Hg.) (2010): Die Nitrat-Richtlinie der EU.

Gesetzesentwurf der Bundesregierung. Entwurf eines Ersten Gesetzes zur Änderung des Düngegesetzes und andere Vorschriften. Drucksache 18/7557 (2016). Online verfügbar unter http://dipbt.bundestag.de/dip21/btd/18/075/1807557.pdf, zuletzt aktualisiert am 17.02.2016, zuletzt geprüft am 08.06.2016.

Geupel M.; Frommer J. (2014): Reaktiver Stickstoff in Deutschland. Ursachen, Wirkung, Maßnahmen. Hg. v. Umweltbundesamt.

Hartung T.; Hannig P.; de Vies D. (2012): Grundwasser. Messung des Exzess-N2 im Grundwasser mit der N2/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzungund Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz. Hg. v. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (Band 15).

Heintz A.; Reinhardt G. A. (1996): Chemie und Umwelt. 4. Aufl. Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg.

Henn-Sax M. (2015): Stickstoffkreisläufe. Online verfügbar unter https://www.abiweb.de/biologie-oekologie/oekosysteme/stoffkreis.html, zuletzt geprüft am 20.05.2016.

Instituts für Umweltverfahrenstechnik - Universität Bremen (Hg.): Nitrifikation, Nitrifizierung. Online verfügbar unter http://www.wasser-wissen.de/abwasserlexikon/n/nitrifikation.htm, zuletzt geprüft am 20.05.2016.

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 Environmetal Water Samples. Hg. v. Analytical Chemistry (23).

Keppner L.; Grimm F.; Fischer D. (2017): Nitratbericht 2016. Gemeinsamer Bericht der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Hg. v. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV).

Keppner L.; Rohrmoser W.; Wendang J.; Fischer D (2012): Nitratbericht 2012. Gemeinsamer Bericht der Bundesministerien für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit sowie für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz. Hg. v. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) und Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV).

Konrad C. (2007): Methoden zur Bestimmung des Umsatzes von Stickstoff, dargestellt für drei pleistozäne Grundwasserleiter Norddeutschlands. Dissertation. Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der Technischen Universität, Dresden.

Krenn K.; AgE (2016): Entwurf Düngeverordnung: Die EU-Kommission fordert Nachbesserungen. Hg. v. agrarheute. Online verfügbar unter www.agrarheute.com/news/entwurf-duengeverordnung-eu-kommission-fordert-nachbesserungen, zuletzt aktualisiert am 18.04.2016, zuletzt geprüft am 08.06.2016.

Lexikon der Chemie, Spektrum (Hg.) (1998): Nitratassimilation. Online verfügbar unter www.spektrum.de/lexikon/chemie/nitratassimilation/6336, zuletzt geprüft am 23.05.2016.

Mehranfar O. (2003): Laboruntersuchungen zum langfristigen Denitrifikationspotential im oberflächennahen Grundwasser hydromorpher Mineralböden Nordwestdeutschlands. Dissertation. Georg-August-Universität, Göttingen.

MKULNV (Hg.) (2015a): Bewirtschaftungsplan 2016-2021. Gesamtdokument.

MKULNV (Hg.) (2015b): Bewirtschaftungsplan 2016-2021. für die nordrhein-westfälischen Anteile von Rhein, Weser, Ems und Maas. Kurzfassung.

MKULNV (Hg.) (2015c): Unser Wasser, unsere Gewässer in NRW. Schon alles gut? 2. Aufl.

Neumann P.; Bergmann S.; Grüters B.; Leuchs W. (2014): Nitrat im Grundwasser. Situation 2010 bis 2013 und Entwicklung 1992 bis 2011 in Nordrhein-Westfalen. LANUV-Fachbericht 55. Hg. v. Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV).

Schütze G.; Geupel M. (2011): Stickstoff - Zuviel des Guten. Überlastung des Stickstoffkreislaufs zum Nutzen von Umwelt und Mensch wirksam reduzieren. Hg. v. Umweltbundesamt.

Shinada K.; Horiike S.; Uchiyama S.; Takechi R.; Nishimoto T. (2012): Development of New Ionisation Detector for Gas Chromatography by Applying Dielectric Barrier Discharge. Hg. v. Shimadzu. Japan.

Spektrum (Hg.) (2000): Tracer. Online verfügbar unter http://www.spektrum.de/lexikon/geowissenschaften/tracer/16814, zuletzt aktualisiert am 2000, zuletzt geprüft am 09.01.2017.

Spektrum (Hg.) (2001): Nitratammonifikation. Online verfügbar unter www.spektrum.de/lexikon/biologie-kompakt/nitratammonifikation/8210, zuletzt geprüft am 23.05.2016.

Stickstoffkreislauf (2013). Online verfügbar unter http://www.wissen.de/lexikon/stickstoffkreislauf, zuletzt aktualisiert am 28.11.2013, zuletzt geprüft am 20.05.2016.

Umweltbundesamt (Hg.) (2010): Eutrophierung. Online verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/gewaesser/meere/nutzung-belastungen/eutrophierung, zuletzt aktualisiert am 10.08.2010, zuletzt geprüft am 07.01.2017.

Umweltbundesamt (Hg.) (2015): Stickstoff. Online verfügbar unter http://www.umweltbundesamt.de/print/themen/boden-landwirtschaft/umweltbelastungen-der-landwirtschaft/stickstoff, zuletzt aktualisiert am 03.03.2015, zuletzt geprüft am 23.05.2016.

Umweltbundesamt (Hg.) (2016): Trinkwasser. Online verfügbar unter www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/trinkwasser, zuletzt aktualisiert am 02.03.2016, zuletzt geprüft am 04.05.2016.

Verordnungsentwurf des Bundesministeriums für Ernährung und Landwirtschaft. Verordnung zur Neuordnung der guten fachlichen Praxis beim Düngen (2015). BEMEL. Online verfügbar unter www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/Service/Rechtsgrundlagen/Entwuerfe/EntwurfDuengeverordnung.pdf;jessionid=358FF30A4BFF8F859DC2B6B8CA26C510.2_cid367?__blob=puplicationFile, zuletzt aktualisiert am 16.12.2015, zuletzt geprüft am 08.06.2016.

von Pape W. F. (2008): Temperatur des Grundwassers. Online verfügbar unter http://www.hlnug.de/fileadmin/dokumente/das_hlug/jahresbericht/2008/Jb_2008_059-068_screen.pdf, zuletzt aktualisiert am 2008.

Wasserversorgungsverband Tecklenburger Land (WTL) (Hg.): Wasserwerk Brochterbeck. Online verfügbar unter http://www.wtl-wasser.com/wtl/standorte/wasserwerke, zuletzt geprüft am 16.12.2016.

Weiss R. F. (1970): The soulubility of nitrogen, oxygen ans argon in water and seawater. 17. Aufl. Hg. v. Deep-Sea Research. Great Britatin.

Weymann D.; Well R.; Flessa H.; von der Heide C.; Deurer M.; Meyer K. et al. (2008): Groundwater N2O emission factors of nitrate-contaminates aquifers as derived from denitrification progress and N2O accumulation. In: *Biogeosciences* (5), S. 1215–1226.

Wingen U. (2016): Umfrage Grundwasseranalyse, 13.06.2016. E-Mail an C. Schwanekamp.

YARA GmbH & Co. KG (Hg.) (2011): Nitratverlagerung. Online verfügbar unter http://www.effizientduengen.de/files/nitratverlagerung.php, zuletzt aktualisiert am März 2011, zuletzt geprüft am 20.05.2016.

Zou Y.; Wang C. (2014): Analyse Permanent Gases and Light Hydrocarbons with Agilent J&W Particle Trap Columns. Application Note. Hg. v. Agilent Technoligies.

I. Anhang

Tabelle I-1: Statistische Kennzahlen der ausgewerteten Grundwassermessstellen und Rohwasserbrunnen zu Anzahl und Anteil an Überschreitungen der Qualitätsnorm durch die Messstellenmittelwerte im Zeitabschnitt 2010-2013 (Neumann P. et al. 2014)

Nitrat im Grundwasser von Nordrhein-Westfalen					
Die Situation für den Zeitabschnitt 2010-2013					
(Messstellenmittelwerte, mg/L)					
Verwaltungseinheit Nordrhein-Westfalen und Regierungs- bezirke Düsseldorf und Köln, mit den den Kreisen und kreisfreien Städten	**Anzahl aller Messstellen** Mittelwerte für 2010-2013	**- davon GW-Messstellen** Messprogramme 50, 53, 55	**- davon RW-Messstellen** Messprogramme 51	**Anzahlen der Messstellen mit Überschreitung der Qualitätsnorm 50mg/L**	**Anzahlen der Messstellen mit Überschreitung der Qualitätsnorm 50mg/L [%]**
Nordrhein-Westfalen	3709	2214	1495	517	13,9
Regierungsbezirk Düsseldorf	640	372	268	123	19,2
Düsseldorf	17	17	0	2	11,8
Duisburg	16	16	0	1	6,3
Essen	0				
Krefeld	33	5	28	1	3,0
Mönchengladbach	50	26	24	10	20,0
Mülheim an der Ruhe	3	3	0	0	0,0
Oberhausen	5	5	0	0	0,0
Remscheid	2	2	0	0	0,0
Solingen	3	3	0	1	33,3
Wuppertal	1	1	0	0	0,0
Kreis Kleve	107	66	41	40	37,4
Kreis Mettmann	42	22	20	2	4,8
Rhein-Kreis Neus	163	95	68	18	11,0
Kreis Viersen	78	50	28	31	39,7
Kreis Wesel	120	61	59	17	14,2
Regierungsbezirk Köln	1041	737	304	182	17,5
Bonn	19	17	2	2	10,5
Köln	276	166	110	6	2,2
Leverkusen	12	6	6	3	25,0
Städteregion Aachen	84	63	21	8	9,5
Kreis Düren	130	96	34	51	39,2
Rhein-Erft-Kreis	61	57	4	13	21,3
Kreis Euskirchen	85	50	35	22	25,9
Kreis Heinsberg	192	146	46	68	35,4
Oberberischer Kreis	24	20	4	0	0,0
Rheinisch-Bergischer Kreis	22	19	3	1	4,5
Rhein-Sieg-Kreis	136	97	39	8	5,9

Tabelle I-2: Statistische Kennzahlen der ausgewerteten Grundwassermessstellen und Rohwasserbrunnen zu Anzahl und Anteil an Überschreitungen der Qualitätsnorm durch die Messstellenmittelwerte im Zeitabschnitt 2010-2013 / Fortsetzung (Neumann P. et al. 2014)

Nitrat im Grundwasser von Nordrhein-Westfalen					
Die Situation für den Zeitabschnitt 2010-2013					
(Messstellenmittelwerte, mg/L)					
Verwaltungseinheit Regierungsbezirke Münster, Detmold und Arnsberg mit den Kreisen und kreisfreien Städten	**Anzahl aller Messstellen** Mittelwerte für 2010-2013	**- davon GW-Messstellen** Messprogramme 50, 53, 55	**- davon RW-Messstellen** Messprogramme 51	**Anzahlen der Messstellen mit Überschreitung der Qualitätsnorm 50mg/L**	**Anzahlen der Messstellen mit Überschreitung der Qualitätsnorm 50mg/L [%]**
Regierungsbezirk Münster	509	327	182	71	13,9
Bottrop	4	4	0	0	0,0
Gelsenkirchen	5	5	0	0	0,0
Münster	40	22	18	2	5,0
Kreis Borken	43	34	9	12	27,9
Kreis Coesfeld	88	64	24	9	10,2
Kreis Recklinghausen	37	31	6	7	18,9
Kreis Steinfurt	206	119	87	30	14,6
Kreis Warendorf	86	48	38	11	12,8
Regierungsbezirk Detmold	1217	595	622	131	10,8
Bielefeld	78	31	47	3	3,8
Kreis Gütersloh	424	279	145	81	19,1
Kreis Herford	60	6	54	3	5,0
Kreis Höxter	102	37	65	2	2,0
Kreis Lippe	189	28	161	7	3,7
Kreis Minden-Lübbecke	198	83	115	21	10,6
Kreis Paderborn	166	131	35	14	8,4
Regierungsbezirk Arnsberg	302	183	119	10	3,3
Bochum	7	6	1	0	0,0
Dortmund	10	10	0	0	0,0
Hagen	4	1	3	0	0,0
Hamm	15	15	0	0	0,0
Herne	4	4	0	0	0,0
Ennepe-Ruhr-Kreis	9	7	2	0	0,0
Hochsauerlandkreis	91	27	64	2	2,2
Märkischer Kreis	26	20	6	0	0,0
Kreis Olpe	24	9	15	0	0,0
Kreis Siegen-Wittgenstein	24	17	7	0	0,0
Kreis Soest	65	45	20	8	12,3
Kreis Unna	23	22	1	0	0,0

II. Anhang: Angewandte Verfahren

Tabelle II-1: Angewandte Verfahren

Parameter	**Methode**
Exzess- N_2 (10 °C, 1013 mbar)	Berechnet
Stickstoff	N_2/Ar-Methode (MIMS)
Argon	N_2/Ar-Methode (MIMS)
pH-Wert (Probenahme)	DIN EN ISO 10523
Leitfähigkeit (Probenahme, 25 °C)	DIN EN 27888 (C8)
Sauerstoff-Gehalt	DIN EN 25814 (G22)
Redoxspannung (Probenahme)	DIN 38404-C6
Temperatur (Probenahme)	DIN 38404-C4
Nitrat	DIN EN ISO 10304-1/-2 (D19/20)
Nitrit	DIN EN ISO 13395 (D28)
Ammonium	DIN EN ISO 11732 (E23)
DOC	DIN EN 1484 (H3)
Chlorid	DIN EN ISO 10304-1/-2 (D19/20)
Sulfat	DIN EN ISO 10304-1/-2 (D19/20)
Hydrogencarbonat	DIN 38 405-D8
Kalium	DIN EN ISO 17294-2 (E29)
Natrium	DIN EN ISO 17294-2 (E29)
Calcium	DIN EN ISO 17294-2 (E29)
Magnesium	DIN EN ISO 17294-2 (E29)
Eisen, ges.	DIN EN ISO 17294-2 (E29)
Mangan	DIN EN ISO 17294-2 (E29)
Grundwasserprobenahme	DIN 38402-A13

III. Anhang: Umrechnung Exzess-N_2

Reaktion: $NO_3 \rightarrow N_2$
Berechnen: ↻
Das heißt: Aus 1 mol N_2 wird 2 mol NO_3 $\Longrightarrow X = 2*Y$

M(N) = 14g/mol
M(O) = 16g/mol

$M(N_2)$ = 28g/mol = 28 mg/mmol
$M(NO_3)$ = 62g/mol = 62 mg/mmol

Beispiel: gegeben 9 $mgN_2/L \Longrightarrow \frac{9\,mg*mmol}{28\,L*mg}$ = 0,32 mmol/L an N_2
X = 2 * 0,32 mmol/L = 0,642 mmol/L an NO_3 war vorher vorhanden; wieder umrechnen in mg/L

$\Longrightarrow$ 0,642 mmol/L * 62 mg/mmol = 39,86 mg/L NO_3 war vorher enthalten