

Die N₂/Argon-Methode - dem „heimlichen“ Nitrat auf der Spur

W4

GEORG BERTHOLD & FABIAN JACOBI

Einleitung

Die wichtigsten Ursachen für erhöhte Nitratkonzentrationen im Grundwasser sind diffuse Stickstoffeinträge aus der landwirtschaftlichen Flächennutzung. Auch über atmosphärische Stickstoffeinträge, die ihre Ursachen im Kraftfahrzeugverkehr, der Industrie, der Hausfeuerung und der Landwirtschaft haben, können Stickstoffeinträge in das Grundwasser gelangen. Eine weitere, allerdings meist sehr lokale Eintragsquelle können undichte Abwasserkanäle bzw. Austauschprozesse zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser sein.

Ein Anteil des gelösten Nitrats kann bei reduzierten Verhältnissen (in den Böden und/oder Grundwasserleitern) durch Denitrifikationsprozesse abgebaut werden. Insbesondere bei Böden, die aufgrund niedriger Flurabstände reduzierende Bedingungen im Unterboden aufweisen, kann ein Großteil des aufgebrachten Nitrats in der Bodenzone abgebaut werden. Diese Verhältnisse sind vor allem im Hessischen Ried flächenhaft anzutreffen.

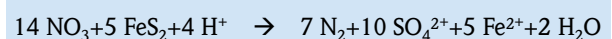
Denitrifikationsprozesse und deren Auswirkungen auf die Umwelt

Unter Denitrifikation im eigentlichen Sinne wird die Reduktion oxidierten Stickstoffverbindungen wie Nitrat (NO₃⁻) und Nitrit (NO₂⁻) zu den gasförmigen Produkten Stickstoffmonoxid (NO), Distickstoffoxid (N₂O) und elementarem Stickstoff (N₂) verstanden. Denitrifikationsprozesse in Böden sind die Hauptquelle von atmosphärischem N₂O (Trivialname Lachgas) und verursachen ungefähr 57% der globalen Emission.

Die Denitrifikation läuft unter anaeroben Verhältnissen ab, wobei Bakterien wie Pseudomonas oder Achromobacter bei Sauerstoffmangel fähig sind, NO₂⁻ oder NO₃⁻-Sauerstoff anstelle von elementarem Sauerstoff als Wasserstoffakzeptor bei enzymatischen Oxidationsreaktionen zu verwerten. Die Reduktion von NO₃⁻ führt zu gasförmigem NO₂, N₂O und N₂. In geringer Menge wird auch NH₃ gebildet. Denitrifikationsfördernde Faktoren sind der Mangel an gelöstem Sauerstoff im Bodenwasser, schlechte Bodendurchlüftung, leicht zersetzbare organische Substanzen,

die von den Bakterien zum Aufbau ihrer Körpersubstanz benötigt werden und hohe NO₃⁻-Gehalte. Wie alle biologischen Prozesse ist auch die Denitrifikation temperaturabhängig. Sie hat ein Minimum bei 0° C und ein Maximum bei rund 40° C.

Nitrat kann in bestimmten Bodenschichten über mikrobiell gesteuerte Redox-Reaktionen mineralisiert, also in chemisch einfacher gebaute reduzierte Verbindungen überführt werden. Denitrifikationsprozesse, die auf organische Kohlenstoffquellen angewiesen sind, werden als heterotroph bezeichnet. Erfolgt der Nitratabbau dagegen unter Beteiligung von Pyrit, so spricht man von autotropher Denitrifikation. Hierbei entsteht Sulfat, welches im Grundwasser zu finden ist. Der wichtigste Teilschritt der autotrophen Denitrifikation verläuft nach der Reaktionsgleichung:



Entsprechend dieser Reaktion verbraucht 1 kg Nitrat zur vollständigen Denitrifikation 0,69 kg Pyrit. Bei der Denitrifikation von Nitrat entsteht als Endprodukt überwiegend Stickstoffgas, das wieder zum Bestandteil der Atmosphäre wird.

Für die Beurteilung eines landwirtschaftlichen Einflusses auf das Grundwasser ist daher nicht nur die aktuelle Belastung mit Nitrat von Interesse, sondern auch die Frage, ob ein Stickstoffeintrag stattfindet und eventuell vergleichsweise geringe Nitratgehalte das Ergebnis einer ablaufenden Denitrifikation sind. Diese Frage ist auch deshalb von Bedeutung, da der Vorgang der Denitrifikation mit dem Abbau des Vorrates an oxidierbaren Stoffen im Grundwasserleiter verbunden und somit nicht unerschöpflich ist. Bei einem nur geringen Denitrifikationspotenzial und einem gleichzeitig stattfindenden Nitratreintrag besteht dann die Gefahr eines Nitratdurchbruchs auch in das tiefere Grundwasser. Die Denitrifikation führt zu einem irreversiblen Verbrauch des reduzierenden Stoffdepots (Pyrit) im Grundwasserleiter. Bei Erschöpfung des Denitrifikationspotentials ist daher mit einem sukzessiven Anstieg der Nitratkonzentrationen zu rechnen. Allerdings wird durch die sich zersetzende Biomasse im Boden meist in ausreichender Menge leicht zersetzbare organische Substanz nachgeliefert, so dass die **Denitrifikation in der Bodenzone** erhalten bleibt.

Je nach Art der ablaufenden Denitrifikation entstehen als Reaktionsprodukte Sulfat (SO_4^-), Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und/oder zweiwertiges Eisen (Fe^{2+}) bzw. Mangan, die im reduzierten Milieu in Lösung gehen können. Diesen Reaktionsprodukten kommt ebenfalls eine Bedeutung zu, da sie u. a. zu einer unerwünschten Aufhärtung des Wassers führen. Die entsprechenden Rohwässer neigen daher immer zur Ausfällung von Eisen- und Manganverbindungen.

Die N_2 /Argon-Methode

Mit der N_2 /Argon-Methode kann der aus der Denitrifikation stammende und im Grundwasser gelöste molekulare Stickstoff (Exzess- N_2) gemessen werden.

Einfluss der Denitrifikation auf die Wasserqualität:

- Die aus dem Sulfid freigesetzten Eisen- und Mangankonzentrationen können im Grundwasser hohe Konzentrationen erreichen.
- Die aus dem Pyrit freigesetzten Eisen(II)-Ionen können zur Verockerung von Brunnen führen.
- Die Sulfatkonzentrationen können sukzessive ansteigen und den Grenzwert der Grundwasserverordnung von 250 mg/l Sulfat überschreiten.
- Meist ist gelöstes Ammonium in den Grundwässern nachweisbar, dessen Konzentration den Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 0,5 mg/l, vor allem im Hessischen Ried, überschreitet.

Als Ergebnis der Denitrifikation entweicht also elementarer Stickstoff sowie als Zwischenprodukt N_2O (Lachgas) aus dem Boden. Der enge Zusammenhang zwischen Düngung und Ammoniumkonzentration der Luft ergibt sich auch aus dem Jahresgang der NH_4 -Konzentrationen in der Luft. Jeweils im Frühjahr, also zum Zeitpunkt intensiver Düngemaßnahmen, werden überdurchschnittlich hohe Ammoniumkonzentrationen nachgewiesen (BLUME 2004).

Im Hessischen Ried wird vermutet, dass mit den Ablagerungen der Sedimente im quartären Grundwasserleiter unter reduzierenden Bedingungen heterogen verteilt relevante Gehalte von C_{org} und Sulfid/Disulfid-Phasen eingelagert sein könnten, insbesondere im Bereich der ehemaligen Altneckarschlingen und anderer Stillwasserbereiche. Beim Nitratabbau im Grundwasserleiter werden diese nur in Spuren vorhandenen reduktiven Phasen irreversibel verbraucht. Das Nitratabbauvermögen im Grundwasserleiter muss deswegen als „**endliche Ressource**“ angesehen werden, die schrittweise aufgezehrt wird, bis der Nitratabbau im Grundwasserleiter ganz zum Erliegen kommt (BERGMANN et al. 2013, WISOTZKY et al. 2011, STREBEL et al. 1991).

In einem gemeinsamen Forschungsprojekt von Landesbetrieb Hessisches Landeslabor (LHL) und dem Hessischen Landesamt für Naturschutz, Umwelt und

Geologie (HLNUG) wurde daher am Standort Bad Hersfeld des LHL ein Messplatz für die N₂/Ar-Methode aufgebaut. In einem hessenweiten Messnetz (rund 400 Grundwassermessstellen) wurden im Jahr 2018 die ersten Messungen hinsichtlich N₂/Argon durchgeführt.

Zur Probenahme werden trockene Glasflaschen, die mit einem luftundurchlässigen Verschluss ausgestattet sind verwendet. Die Probenahme sollte möglichst mit einer elektrisch betriebenen Unterwasserpumpe durchgeführt werden, da hierdurch Lufterträge in das Grundwasser minimiert werden. Die Befüllung erfolgt über einen Bypass direkt in das Glasgefäß, wobei der Einlauf unterhalb des Wasserspiegels im Gefäß erfolgt. Dieses wird zum Überlaufen gebracht und sofort luftblasenfrei verschlossen.

Für die Analyse bestimmt der LHL neben dem im Wasser gelösten N₂ auch das gelöste Argon (Ar) (KANA 1994).

Erste Ergebnisse

Neben den N₂-Exzess (mg/l NO₃) wurden eine Reihe von weiteren Beschaffenheitsparametern analysiert,

Sulfat

Bei einer möglichen autotrophen Denitrifikation unter Beteiligung von Pyrit kommt es zu einer Freisetzung von Sulfat. Somit sollten höhere N₂-Exzess (in mg/l NO₃) mit höheren Sulfatkonzentrationen einhergehen. Das Bestimmtheitsmaß (r²) von 0,51 der Regression zeigt, dass ein derartiger Zusammenhang gegeben ist. Ein höheres r² war allerdings nicht zu erwarten, da in vielen Grundwässern eine heterotrophe Denitrifikation vorherrscht, bei der es zu keiner Freisetzung von Sulfat kommt.

Die überwiegende Mehrheit aller N₂-Exzess (in mg/l NO₃)-Messungen, die > 10 mg/l betragen, befinden sich im Hessischen Ried. Hier werden Quartäre Sande und Kiese (silikatisch/karbonatisch) angetroffen. Für diese geologische Formation wurde von der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) eine Hinterkonzentration von 233 mg/l Sulfat

Die gelösten Gase aus der Grundwasserprobe werden dabei über eine Membran direkt in das Vakuum des Massenspektrometers (MS) entgast. Diese stehen damit der Bestimmung im Quadrupol-MS zur Verfügung. Zwischen Probeneinlass und MS befindet sich eine Kühlfalle mit Flüssigstickstoff, um störende Signale zu verhindern.

Im Massenspektrometer werden die Konzentrationen von Stickstoff und Argon, basierend auf einer Kalibration mit äquilibriertem Wasser mit dadurch bekannten Konzentrationen, bestimmt. Aus der Differenz zur erwarteten natürlichen Gelöstgaskonzentration unter Zuhilfenahme des unter Atmosphärenbedingungen konstanten Verhältnisses von N₂/Ar wird dann die Menge an zusätzlich in das Grundwasser gelangtem Stickstoff ermittelt. In der Berechnung wird die durch möglicherweise wirkenden Staudruck entstandene zusätzliche Einlösung von N₂ aus Luftblasen in das Grundwasser berücksichtigt.

die geeignet sind die Auswirkungen einer stattfindenden Denitrifikation von Nitrat zu dokumentieren.

abgeleitet. Eine Überschreitung dieser Hintergrundkonzentration deutet auf anthropogen bedingte Beeinflussungen der Sulfatkonzentrationen hin. In der Regel werden Überschreitungen des Hintergrundwertes in Grundwässern, die von der Landwirtschaft beeinflusst sind, erhalten. Ein Sulfateintrag durch die Landwirtschaft erfolgt durch die Ausbringung von Düngern sowie durch die autotrophe Denitrifikation, bei der Sulfat in Lösung geht. Dies führt dazu, dass in einer Reihe von Messstellen der Schwellenwert der Grundwasserverordnung überschritten wird. Da der natürliche Hintergrundwert für Sulfat kleiner als der Schwellenwert ist, sind diese Überschreitungen anthropogenen Ursprungs.

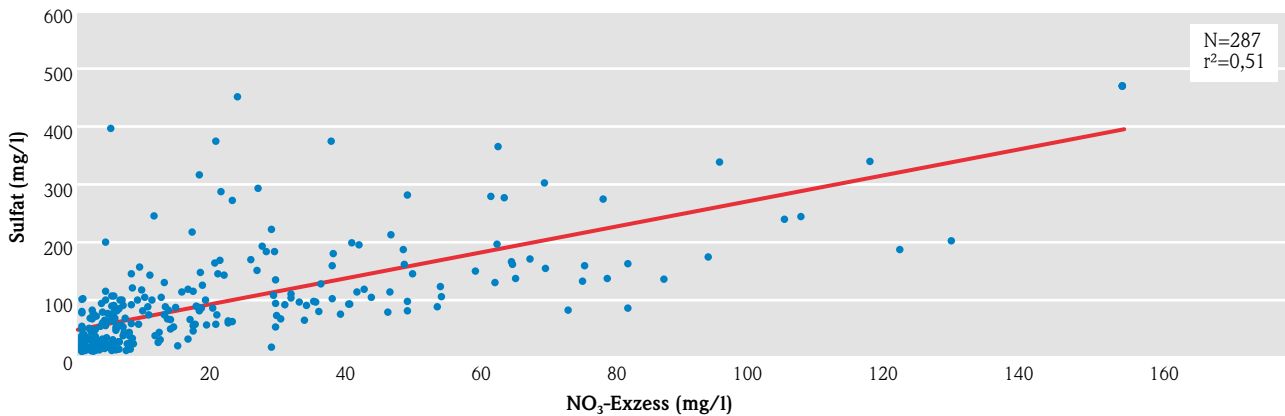


Abb. 1: Regression zwischen N_2 -Exzess (in mg/l NO_3) und Sulfatkonzentrationen in hessischen Grundwässern

Gelöster Sauerstoff

Denitrifikationsprozesse werden bei Anwesenheit von Sauerstoff gehemmt. Dort, wo keine merklichen Denitrifikationsprozesse stattfinden, sollten daher keine höheren N_2 -Exzess (in mg/l NO_3)-Konzentrationen auftreten. Um dieser Fragestellung nachzugehen, werden in der nachfolgenden Abb. 2 die Sauerstoffkonzentrationen hessischer Grundwässer mit den gemessenen N_2 -Exzess (in mg/l NO_3)-Konzentrationen zusammen dargestellt.

Grundwässer werden in sauerstoffhaltige und nahezu sauerstofffreie (reduzierte) Grundwässer eingeteilt. Vor allem in oberflächennahen Grundwässern werden häufig gelöste Sauerstoffkonzentrationen von 6 bis 10 mg/l angetroffen. Bei Sauerstoffgehalten unterhalb von 2 mg O_2 /l wird ein Grundwasser als „reduziert“ bezeichnet. Reduzierte Grundwässer sind vor allem in Lockergesteinsgrundwasserleitern anzutreffen, während oxidierte Grundwässer vor allem für Festgesteine typisch sind (WENDLAND & KUNKEL 1999). In den Lockergesteinsbereichen bzw. Porengrundwasserleitern (Hessisches Ried und Rhein-Main-Ebene) werden extrem geringe Sauerstoffkonzentrationen angetroffen. In vielen Tallagen werden ebenfalls häufig geringe Sauerstoffkonzentrationen vorgefunden, bedingt durch die dort anzutreffenden kolluvialen Sedimente. Hohe Sauerstoffkonzentrationen sind in den Mittelgebirgsregionen (meist Kluffundwasserleiter) anzutreffen. Eine Aus-

nahme bildet das Rheinische Schiefergebirge, dessen Tonschiefer zum Teil organische Substanz und Pyrit enthalten, was zu reduzierenden Milieubedingungen führen kann.

Wie aus der Abb. 2 zu entnehmen ist, weisen die hessischen Grundwässer in der Regel Sauerstoffkonzentrationen > 6 bis 10 mg/l O_2 auf. Dies ist vor allem in den Grundwässern der Mittelgebirgsregionen der Fall. Hinsichtlich der N_2 -Exzess (in mg/l NO_3)-Konzentrationen sind in diesen Gebieten nur sehr geringe Konzentrationen, meist deutlich unter 10 N_2 -Exzess (in mg/l NO_3), anzutreffen. Einerseits wird in diesen Regionen eine weniger intensive Landwirtschaft betrieben und andererseits unterdrücken die hohen Sauerstoffkonzentrationen die Denitrifikation.

In Regionen mit intensiver Landwirtschaft, verbunden mit diffusen Nitrateinträgen, die reduzierte Grundwässern beherbergen (Hessisches Ried und Rhein-Mainebene) treten dagegen erhöhte bis sehr hohe N_2 -Exzess (in mg/l NO_3)-Konzentrationen auf. Konzentrationen > 50 N_2 -Exzess (in mg/l NO_3) sind vor allem im Hessischen Ried keine Seltenheit. Gleichfalls wird deutlich, dass in diesen Regionen ein flächenhafter Nitrateintrag vorliegt, der sich allerdings dem Grundwasser wegen der stattfindenden Denitrifikation (noch) nicht durch erhöhte Nitratkonzentrationen mitteilt.

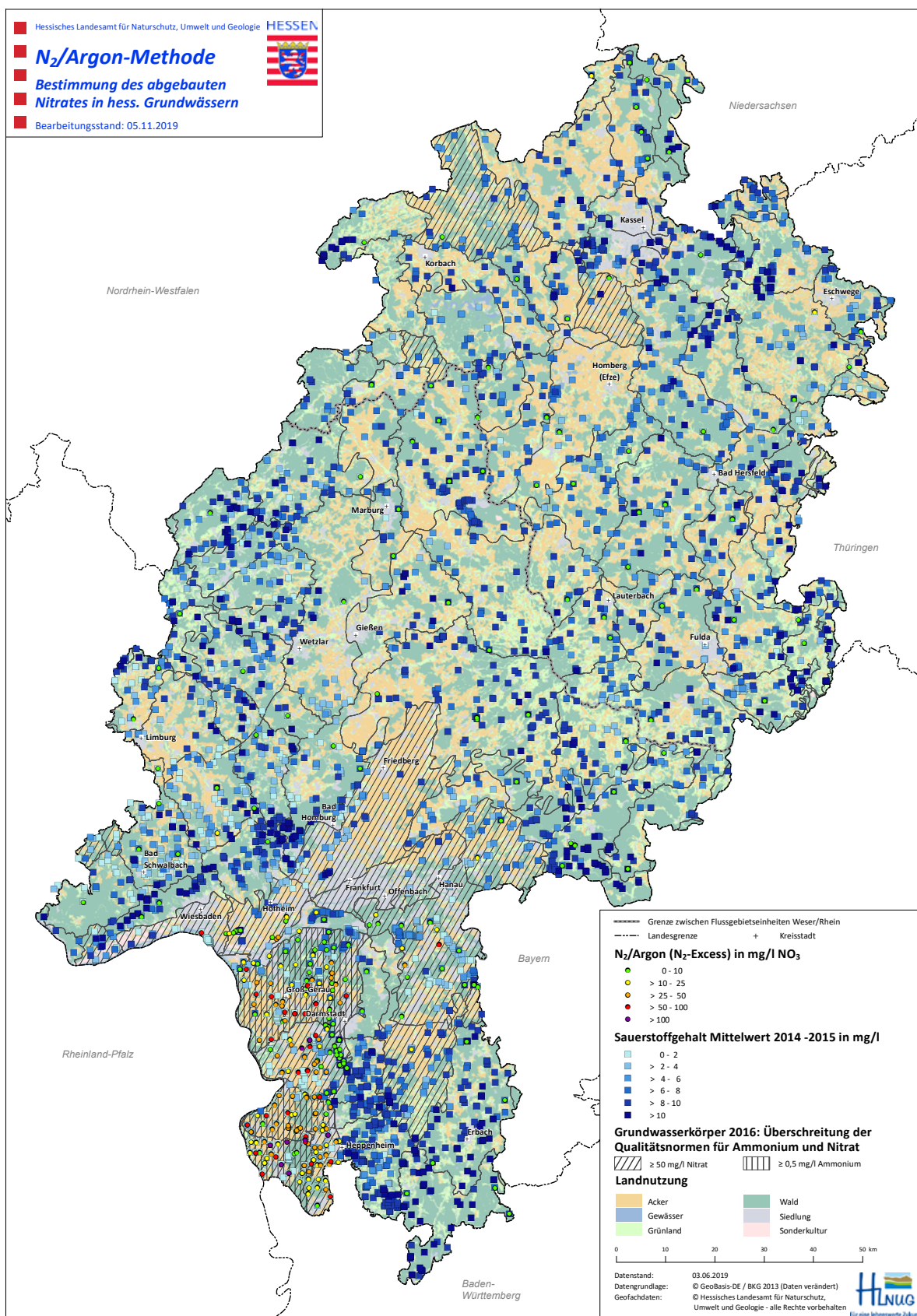


Abb. 2: Gelöster Sauerstoff und N₂-Exzess Konzentrationen (in mg/l NO₃)

Ammonium

Ammonium verhält sich in vielen seiner Verbindungen ähnlich wie Kalium. Dies liegt in erster Linie daran, dass die Ionenradien von Kalium und Ammonium ähnlich groß sind. Im Boden werden hohe Konzentrationen von fixiertem Ammonium in den Tonmineralien festgestellt, die nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (2017) im Bereich von 80 bis 900 mg/kg (N) liegen können.

Wenn Ammonium aus dem Boden in einen Grundwasserleiter ausgewaschen wird, dann wird es entweder oxidiert oder adsorbiert. Dies ist der Grund dafür, dass in Grundwässern Ammonium entweder nicht oder nur in ganz geringen Konzentrationen festgestellt wird.

Reduzierende Grundwasserleiter enthalten in ihren obersten Schichten meist noch etwas Sauerstoff. Derjenige Anteil des Ammoniaks, der diese Schicht auf seinem Weg nach unten überwinden kann, ohne oxidiert zu werden, kann adsorbiert werden. In besonders gelagerten Fällen (intensive Landwirtschaft, reduzierende Verhältnisse) kann eine lineare Abhängigkeit der Konzentration an gelöstem Ammonium vom landwirtschaftlichen Einfluss beobachtet werden (KÖLLE 2017).

Unter anaeroben Verhältnissen im Grundwasserleiter kann das Ammonium nicht mehr nitrifiziert werden. Falls also merkliche Ammoniumkonzentrationen in den Grundwässern auftreten, sind entweder die

- Mineralisation von organischer Substanz im Untergrund mit entsprechender Ammoniumbildung,
- eine nicht vollständige Nitrifizierung des eingetragenen Ammoniaks in die ungesättigte Zone bzw. in den Grundwasserleitern oder
- eine Nachlieferung von adsorbierten Ammonium (z. B. Tonmineralien) in der wässrigen Phase (Sickerwasser oder Grundwasser) als chemische Gleichgewichtsreaktion der Auslöser.

In der Regel zeigen somit flächenhaft auftretenden höheren Ammoniumkonzentrationen den Einfluss einer intensiven Landnutzung an.

Ammonium und Nitrit sind an belasteten Standorten nicht selten relevante Parameter. Oft treten diese

Parameter im Bereich von Deponien und Grundwasserschadensfällen in Erscheinung. Aufgrund des biologischen Abbaus organischen Materials unter anaeroben Bedingungen (z. B. Deponiekörper) entsteht Ammonium und als Zwischenprodukt Nitrit.

Ammonium und Nitrit sind in der Altlasten- und Abfallgesetzgebung geregelt. Falls Ammonium und/oder Nitrit an einem Standort als einzige Parameter eine Belastung des Grundwassers verursachen, stellt sich die Frage nach der Verhältnismäßigkeit von Maßnahmen, da Ammonium und Nitrit in Anwesenheit von Sauerstoff nach kurzer Fließzeit im weiteren Abstrom des Standortes wieder abgebaut werden.

Wie aus der Abb. 3 hervorgeht liegen die Ammoniumgehalte der hessischen Grundwässer zum überwiegenden Teil unter der Bestimmungsgrenze bzw. in einem Konzentrationsbereich unter 0,1 mg/l.

Erhöhte Ammoniumkonzentrationen treten überwiegend im Hessischen Ried und in der Rhein-Main-Ebene, inklusive des Rheingaus, auf. Hier sind ausgedehnte Gebiete bekannt, in denen ein merkliches Denitrifikationspotential vorhanden ist (HLUG 2015a, HLUG 2015b). Die reduktiven Verhältnisse, gepaart mit stattfindenden Denitrifikationsprozessen der durch die Landwirtschaft eingetragenen Stickstoffverbindungen, bedingen zusammen flächenhaft erhöhte Ammoniumkonzentrationen. Ammonium kann als Indikator für Nitrat-reduzierende Verhältnisse im GWL verwendet werden.

Im Hessischen Ried stellt zudem die Infiltration von abwasserbelastetem Oberflächenwasser über die Gewässersohle in das Grundwasser eine weitere Eintragsquelle dar. Somit können im Interaktionsbereich „Oberflächenwasser – Grundwasser“ erhöhte Ammoniumkonzentrationen auch durch die Infiltration von Oberflächenwasser bedingt sein. Allerdings zeigt die Regionalisierung der Ammoniumkonzentrationen für das gesamte Hessische Ried eine deutliche Beaufschlagung mit Ammonium. Die Ammoniumbelastung beschränkt sich also nicht auf die Interaktionsbereiche „Oberflächenwasser – Grundwasser“, sondern erstreckt sich über weite Teile der landwirtschaftlich genutzten Flächen.

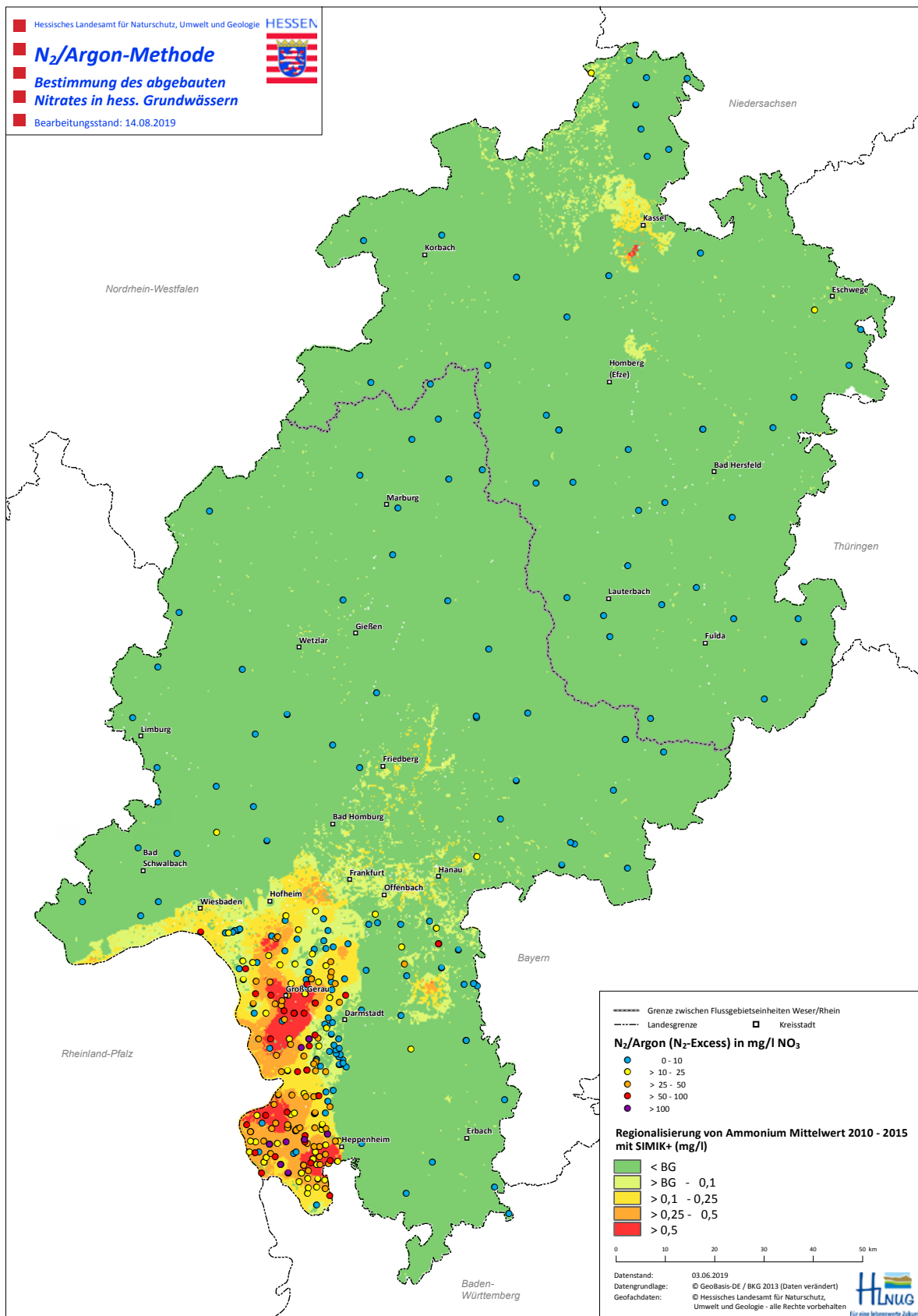


Abb. 3: Regionalisierte Ammoniumkonzentrationen und N₂-Exzess Konzentrationen (in mg/l NO₃)

Nitrat

Die Verfügbarkeit reaktiven Stickstoffs steuert und begrenzt wie kein anderes Element das Pflanzenwachstum. Der nicht von den Pflanzen genutzte reaktive Stickstoff wird als Nitrat in das Grundwasser ausgewaschen und kann damit unser Trinkwasser gefährden. Nitrate kommen u. a. durch die landwirtschaftliche Nutzung über Mineraldünger und organische Nährstoffträger, wie beispielsweise Mist, Gülle und Gärreste, in die Umwelt. Zudem werden in den Böden organische Stickstoffverbindungen durch biologische Prozesse unter Anwesenheit von Sauerstoff in einem mehrstufigen Prozess zu Nitrat oxidiert. Diese Prozesse zeigen sich stark abhängig von den jeweiligen Bodeneigenschaften (Bodenart, Gehalt an organischer Substanz u. a.) sowie der Witterung.

Die Grundwasserbeschaffenheit und auch die Nitratkonzentrationen können kleinräumig sehr unterschiedlich sein. Für einen landesweiten Überblick ist es deshalb von Nutzen, die punktuellen Messungen zu regionalisieren, um einen flächenhaften Überblick der Nitratkonzentrationen und damit Belastungsschwerpunkte zu erhalten.

Wie aus Abb. 4 ersichtlich wird, treten erhöhte Nitratkonzentrationen ausschließlich in den durch Ackerbau bzw. Weinbau geprägten Regionen auf (z. B. Hessisches Ried, Wetterau, Rheingau). In Waldgebieten, aber auch in den Grünlandgebieten der Mittelgebirgsregionen, sind deutlich niedrigere Nitratkonzentrationen vorzufinden. Wenn in ackerbaulich geprägten Einzugsgebieten extrem niedrige

Nitratkonzentrationen auftreten, ist dies ein Hinweis auf die dort stattfindende Denitrifikation, die für den Nitratabbau sorgt. Diese Vorgänge spielen vor allem im Hessischen Ried und abgeschwächt in Teilen der Wetterau eine Rolle. Es ist deutlich erkennbar, dass sich vor allem im Ried Bereiche mit hohen und geringen Nitratkonzentrationen lokal abwechseln, obwohl die Art der Flächenbewirtschaftung keine derartige Veränderung erfährt. Dies bedeutet, dass bei vorhandenen und ausgeprägten Denitrifikationspotential die Nitratkonzentrationen in den Grundwässern sehr gering (meist < 5 mg/l) sind, obwohl ein diffuser Eintrag von Stickstoffverbindungen durch die landwirtschaftliche Nutzung erfolgt. Die Konzentrationen von > 50 und häufig > 100 mg/l an N_2 -Exzess (in mg/l NO_3), als Maß für die vor der Denitrifizierung vorgelegenen Nitratkonzentrationen zeigen deutlich auf, dass auch in diesen Gebieten ein erheblicher Eintrag von Nitrat erfolgt. Aber auch in Bereichen, in denen hohe Nitratkonzentrationen angetroffen werden, werden häufig auch hohe N_2 -Exzess (in mg/l Nitrat)-Konzentrationen detektiert.

Die theoretischen Nitratkonzentrationen ergeben sich aus der Summe der gemessenen Nitratkonzentration, zuzüglich der N_2 -Exzess (in mg/l Nitrat)-Konzentrationen. Da oberirdische Gewässer in der Regel moderate Nitratkonzentrationen (meist zwischen 10 und 15, selten über 20 mg/l NO_3) aufweisen, können die hohen N_2 -Exzess (in mg/l Nitrat)-Konzentrationen nur durch die Landwirtschaft bedingt sein.

Zusammenfassung und Ausblick

Mit der N_2 /Argon-Methode kann der aus der Denitrifikation stammende und im Grundwasser gelöste molekulare Stickstoff (Exzess- N_2) gemessen werden. Damit kann der tatsächliche Eintrag von Nitrat in das Grundwasser bestimmt werden. Dieser setzt sich aus den herkömmlich gemessenen Nitratkonzentrationen und den Nitratkonzentrationen, die über die N_2 /Argon-Methode bestimmt werden, zusammen.

Durch die N_2 /Ar-Methode können somit die potentiell gefährdeten Bereiche hinsichtlich Nitrat identifiziert werden, die sich manifestieren werden, sobald

das Denitrifikationspotential im Grundwasserleiter verbraucht ist.

Die gemeinsame Betrachtung von ausgewählten Beschaffenheitsparametern und N_2 -Exzess (in mg/l Nitrat) zeigt, dass Denitrifikationsprozesse vor allem im Hessischen Ried und etwas abgeschwächt im Rhein-Main-Gebiet einen großen Einfluss auf die Beschaffenheit der Grundwässer in diesen Regionen haben.

So lässt sich eine flächenhaft in diesen Gebieten auftretende Ammoniumbelastung nachweisen, die vor-

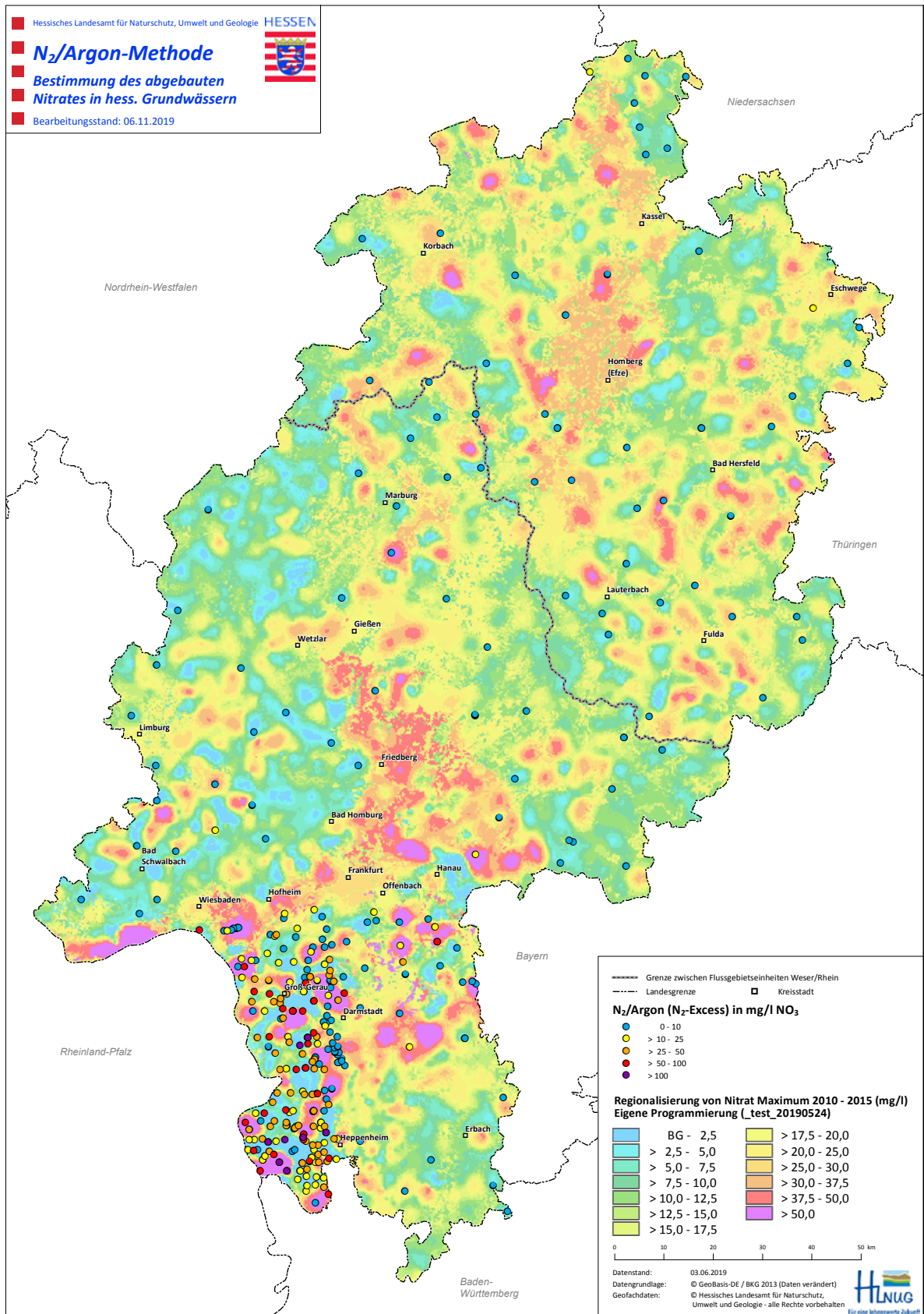


Abb. 4: Regionalisierte Nitratkonzentrationen und N₂-Excess Konzentrationen (in mg/l NO₃)

nehmlich auf ablaufende Denitrifikationsprozesse zurückführen, die wiederum auf die landwirtschaftlich bedingten Nitrateinträge zurückzuführen sind. Durch die Ergebnisse der N₂/Argon-Methode kann dies mit Messwerten belegt werden.

Gleichfalls kann aufgezeigt werden, dass die Sulfatkonzentrationen in einigen Regionen durch die Denitrifikation über dem geologisch bedingten Hintergrundwert von 233 mg/l bzw. dem Schwellenwert der Grundwasserverordnung von 250 mg/l liegen. Eine autolitotrophe Denitrifikation (Anwesenheit von Reduktionspartnern wie Sulfat) führt zu erhöhten N₂-Exzess-Überschüssen, verbunden mit erhöhten bzw. steigenden Sulfatkonzentrationen.

Höhere N₂-Überschüsse treten überwiegend in sauerstoffarmen Grundwässern auf.

Gebiete, in denen eine intensive landwirtschaftliche Nutzung stattfindet (Ackernutzung und Sonderkulturen) und gleichzeitig die Grundwässer aus diesen Regionen über geringe Sauerstoffkonzentrationen (< 2 mg/l) sowie Nitratkonzentrationen (< 5 mg/l) verfügen, sollten daher auf ihre N₂-Exzess (in mg/l Nitrat)-Konzentration hin untersucht werden.

Anhand der N₂-Excess-Messungen konnte aufgezeigt werden, dass die Nitratbelastung in vielen hoch belasteten Brunnen ohne Denitrifikation noch höher wäre, da zusätzlich zum Nitrat in vielen Fällen noch hohe Mengen an Excess-N₂ gemessen wurden.

Dank an

Dr. Sebastian Georgii², Charlotte Krieger¹, Harald Rückert¹ und Michael Zacharias¹.

¹ Hessisches Landesamt für Naturschutz, Umwelt und Geologie, Wiesbaden

² Landesbetrieb Hessisches Landeslabor, Gießen

Literatur

BERGMANN, A., VAN STRAATEN, L., VAN BERK, W., DIETRICH, P., FRANKO, U., KIEFER, J. (2013): Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleitern. Abschlussbericht im DVGW F&EVorhaben W1/06/08. Bearbeiter: C. Hansen, S. Wilde, F.-A. Weber, S. Häußler. DVGW Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e. V., August 2013.

Geoviewer der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), erreichbar unter https://geoviewer.bgr.de/mapapps4/resources/apps/geoviewer/index.html?lang=de&tab=grundwasser&cover=grundwasserDE&layers=grundwasser_hgw_ags_wms,-grundwasser_huek250_ags

HLUG – Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2015a): Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie in Hessen – Bewirtschaftungsplan 2009–2015; Wiesbaden (Hess. Min. Umwelt, Energie, Landwirtsch. Verbrauchersch.).

HLUG – Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (2015b): Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds und Lokalisierung von Risikogebieten; Wiesbaden (HLUG).

KANA, T.M., DARKANGELO, C., HUNT, M.D., OLDHAM, J.B., BENNETT, G.E., CORNWELL, J.C., 1994: Membrane Inlet Mass Spectrometer for Rapid High-Precision Determination of N₂, O₂, and Ar in Environmental Water Samples, Anal. Chem. 1994, 66, 4166–4170.

- KÖLLE, W. (2017): Wasseranalysen – richtig beurteilt. – 4. Aufl.: XIV, 500 S.; Weinheim (Wiley-VCH).
- NLWKN: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, 2012: Grundwasser Band 15: Messung des Excess-N₂ mittels der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (2017): Lehrbuch der Bodenkunde. – 17. Aufl., 749 S.; Stuttgart (Enke).
- STREBEL, O., BÖTTCHER, J., DUYNISVELD, W.H.M., (1992): Identifizierung und Quantifizierung von Stoffumsetzungen in einem Sand-Aquifer (Beispiel Fuhrberger Feld). DVGW Schriftenreihe Wasser 73, 55–72.
- WENDLAND, F. & KUNKEL, R. (1999): Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeeinzugsgebietes. – Schr. Forsch.-Zentrum Jülich, Reihe Umwelt, 13: 166 S; Jülich.
- WISOTZKY, F., LESON, M., BÖDDEKER, M., PETERWITZ, U., BOES, U., BRETTHAUER, M., KLUGE, R., HERZBERG, A., SCHÖPEL, M., MEINKER, H., WESSELS, P. (2011): Nitratabbaukapazität im Grundwasserleiter der Halterner Sande. bbr 06/2011, 46–52.