



**Ergebnisse von Stickstoff-Argon-
Untersuchungen zur Quantifizierung
des Nitratabbaus im Grundwasser
Niedersachsens**



Grundwasser

Band 42

**Niedersächsischer Landesbetrieb für
Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz**

**Ergebnisse von Stickstoff-Argon-
Untersuchungen zur Quantifizierung
des Nitratabbaus im Grundwasser
Niedersachsens**



Niedersachsen

Herausgeber:

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)

Direktion

Am Sportplatz 23

26506 Norden

Der vorliegende Bericht wurde erstellt durch:

Dr. Markus Quirin, NLWKN-Betriebsstelle Süd

Thorsten Hartung, NLWKN-Betriebsstelle Süd

Daniela Voges, NLWKN-Betriebsstelle Süd

Clemens Seidel, NLWKN-Betriebsstelle Süd

Bildnachweis:

LBEG Hannover (Deckblatt oben links, Deckblatt unten rechts, Bild 1)

NLWKN-Betriebsstelle Aurich (Deckblatt unten links)

NLWKN-Betriebsstelle Süd (Deckblatt oben rechts)

1. Auflage Oktober 2020, 300 Stück

Schutzgebühr: 5,00 € + Versand

Bezug:

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft,
Küsten- und Naturschutz (NLWKN)

Veröffentlichungen

Göttinger Chaussee 76 A

30453 Hannover

<https://nlwkn-webshop.webshopapp.com>

Inhaltsverzeichnis

	Abkürzungen	
	Zusammenfassung	1
1.	Einleitung	2
2.	Denitrifikation im Grundwasser	2
3.	Die Stickstoff-Argon-Methode	3
4.	Stickstoff-Argon-Vergleichsuntersuchungen	4
5.	Das Stickstoff-Argon-Untersuchungsprogramm	5
6.	Ergebnisse der Stickstoff-Argon-Untersuchungen	6
6.1	Nitrat-, N ₂ -Exzess- und Nitratintragskonzentration	6
6.2	N ₂ -Exzess in Abhängigkeit von der Sauerstoff-, Eisen-, Sulfat- und Nitratkonzentration	14
7.	Nitratabbauwahrscheinlichkeit der Erfolgskontrollmessstellen und Förderbrunnen des Niedersächsischen Kooperationsmodells	22
8.	Fazit und Ausblick	26
9.	Literaturverzeichnis	27

Abkürzungen

Ar	Argon
BG	Bestimmungsgrenze
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
EUA	Europäische Umweltagentur
FeS ₂	Pyrit
Gl.	Gleichung
hPa	Hektopascal
LBEG	Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie
n	Stichprobenumfang
N	Stickstoff
N ₂	Molekularer Stickstoff
N ₂ O	Distickstoffoxid (Lachgas)
NO	Stickstoffoxid
NO ₂	Nitrit
NO ₃	Nitrat
NO _{3t0}	Nitrateintragskonzentration zum Zeitpunkt t = 0
NLWKN	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz
O ₂	Sauerstoff
P25	25%-Perzentil
P50	Median
P75	75%-Perzentil
UBA	Umweltbundesamt
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie

Zusammenfassung

Denitrifikation im Grundwasser

In Niedersachsen ist ein großer Teil des oberflächennahen Grundwassers mit Nitrat belastet. Die Nitratkonzentration im Grundwasser wäre gebietsweise noch höher, wenn ein Teil des eingetragenen Nitrates nicht durch Denitrifikation abgebaut werden würde. Unter Denitrifikation versteht man die Reduktion des im Nitrat gebundenen Stickstoffs zu molekularem Stickstoff.

Die Stickstoff-Argon-Methode

Mit Hilfe der Stickstoff-Argon-Methode kann das im Grundwasserleiter durch Denitrifikation abgebaute Nitrat ermittelt werden. Hierbei wird das Abbauprodukt der Denitrifikation, der molekulare Stickstoff, sowie das Edelgas Argon gemessen. Aus dem Stickstoff-Argon-Verhältnis kann die Höhe des abgebauten Nitrates berechnet werden. Diesen aus der Denitrifikation stammenden Stickstoff bezeichnet man als N₂-Exzess.

Das Untersuchungsprogramm

Zwischen 2016 und 2019 hat der Niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) an 1.027 Grundwassermessstellen Stickstoff- und Argon-Untersuchungen in Auftrag gegeben. Zur Qualitätssicherung wurden die Analyseergebnisse dieser Proben mit Hilfe des vom Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG) entwickelten MS Excel-basierten Tools „N₂ArCheck“ geprüft. Im Anschluss an diese Prüfung führte das LBEG weitere Prüfungen durch, indem u.a. Probenahmeprotokolle geprüft, Einzelfallprüfungen durchgeführt und nicht belastbare Proben klassifiziert wurden. Im Zuge dieser Qualitätssicherung wurde der N₂-Exzess von 962 Proben als belastbar eingestuft. In diesem Bericht werden die Nitrat- sowie die N₂-Exzesskonzentrationen dieser 962 Proben dargestellt.

Ergebnisse der Stickstoff-Argon-Untersuchungen

Von den 962 als belastbar eingestuften Proben war die mittlere N₂-Exzesskonzentration im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser mit rund 32 mg NO₃/l am höchsten und im Festgesteinsgebiet mit rund 11 mg NO₃/l am niedrigsten. Das Lockergesteinsgebiet östlich der Weser nahm mit einer durchschnittlichen N₂-Exzesskonzentration von rund 22 mg NO₃/l eine Mittelstellung ein. Neben den Großräumen unterschied sich die N₂-Exzesskonzentration auch in Abhängigkeit von der Nitratkonzentration. So war die N₂-Exzesskonzentration generell bei niedrigen Nitratkonzentrationen höher als bei hohen Nitratkonzentrationen. Hieraus ergaben sich im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei Nitratkonzentrationen von < 5 mg/l

mit 36 mg NO₃/l die höchsten mittleren N₂-Exzesskonzentrationen, während die mittleren N₂-Exzesskonzentrationen im Festgesteinsgebiet bei Nitratkonzentrationen > 50 mg/l sogar unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen. Die hohe mittlere N₂-Exzesskonzentration im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei Nitratkonzentrationen < 5 mg/l war zum einen auf den hohen Anteil an Messstellen mit Denitrifikation (80 %) und zum anderen auf die hohen N₂-Exzesskonzentrationen der Messstellen mit Denitrifikation (44 mg NO₃/l) zurückzuführen. Entsprechend war die geringe mittlere N₂-Exzesskonzentration im Festgesteinsgebiet bei Nitratkonzentrationen > 50 mg/l auf den geringen Anteil an Messstellen mit Denitrifikation (26 %) und die geringen N₂-Exzesskonzentrationen der Messstellen mit Denitrifikation (17 mg NO₃/l) zurückzuführen.

Von den 962 als belastbar eingestuften Stickstoff-Argon-Untersuchungen lag der Anteil an Messstellen mit Nitratkonzentrationen von über 50 mg/l im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei 17 %, im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser bei 26 % und im Festgesteinsgebiet bei 12 %. Durch die Berücksichtigung des N₂-Exzesses erhöhte sich der Anteil an Messstellen mit Nitratreintragskonzentrationen (NO₃t0) von über 50 mg/l im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser auf 44 %, im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser auf 43 % und im Festgesteinsgebiet auf 17 %.

Nitratabbauwahrscheinlichkeit

Der Nitratabbau im Grundwasserleiter ist in hohem Maße von den Sauerstoffgehalten abhängig. Bei Sauerstoffgehalten von < 2 mg/l lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei 78 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit). Bei Sauerstoffgehalten von ≥ 2 mg/l lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei 78 % der Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze (geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit).

Für die Erfolgskontrollmessstellen und die Förderbrunnen des Niedersächsischen Kooperationsmodells wurde die Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Grund- und im Rohwasser anhand der Sauerstoffgehalte abgeschätzt. Von den Erfolgskontrollmessstellen des Niedersächsischen Kooperationsmodells wiesen 49 % eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf. Im geförderten Rohwasser war dieser Anteil mit 70 % deutlich höher. Die höhere Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Rohwasser beschränkte sich auf die beiden Lockergesteinsgebiete. Im Festgesteinsgebiet spielte der Nitratabbau im Rohwasser keine große Rolle und war sogar geringer als in den Erfolgskontrollmessstellen.

1. Einleitung

In Niedersachsen ist ein großer Teil des oberflächennahen Grundwassers mit Nitrat belastet. So wiesen z.B. in den Trinkwassergewinnungsgebieten des Niedersächsischen Kooperationsmodells im Jahr 2018 ca. 37 % der 1.410 Erfolgskontrollmessstellen Nitratkonzentrationen von über 50 mg/l auf (NLWKN 2020). Die Nitratkonzentration im Grundwasser wäre mancherorts noch höher, wenn ein Teil des eingetragenen Nitrates nicht bereits durch Denitrifikation in wassergesättigten Böden und im Grundwasserleiter abgebaut werden würde. Das im Grundwasserleiter abgebaute Nitrat kann nicht mehr direkt gemessen werden. Gemessen werden kann aber das Abbauprodukt der Denitrifikation, der molekulare Stickstoff. Aus dem Verhältnis des molekularen Stickstoffs zu dem Edelgas Argon kann mittels der Stickstoff-Argon-Methode die Höhe des abgebauten Nitrates berechnet werden. Diesen aus der Denitrifikation stammenden Stickstoff bezeichnet man als N₂-Exzess.

Zwischen 2016 und 2019 hat der Niedersächsische Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) an 1.027 Grundwassermessstellen

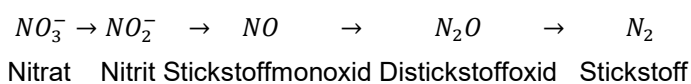
Stickstoff- und Argon-Untersuchungen in Auftrag gegeben. Darüber hinaus fanden mehrere laborübergreifende Vergleichsuntersuchungen statt, um die Ergebnisse der Stickstoff-Argon-Methode zu überprüfen.

Gegenstand dieses Berichtes ist es, die bisherigen Ergebnisse der Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens darzustellen. Hierbei sollen vor allem die folgenden Fragen beantwortet werden:

1. Wie hoch sind die Nitrat-, N₂-Exzess- und Nitrateintragskonzentrationen im Grundwasser Niedersachsens, wie sind sie über die Großräume verteilt und welche Zusammenhänge gibt es zwischen diesen drei Größen?
2. Inwieweit hängt der N₂-Exzess von der Sauerstoff-, Eisen-, Sulfat- oder Nitratkonzentration ab und kann aus einer oder mehreren dieser Messgrößen eine hohe bzw. geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit abgeleitet werden?
3. Lässt sich aus den Ergebnissen eine Nitratabbauwahrscheinlichkeit für die Erfolgskontrollmessstellen und Förderbrunnen des Niedersächsischen Kooperationsmodells ableiten?

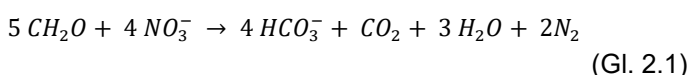
2. Denitrifikation im Grundwasser

Unter Denitrifikation versteht man die von Bakterien katalysierte Reduktion des im Nitrat gebundenen Stickstoffs zu molekularem Stickstoff (DWA 2015):

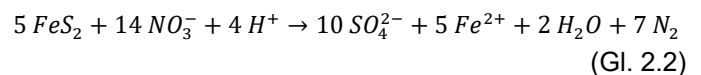


Voraussetzung für die Denitrifikation im Grundwasserleiter ist neben dem Vorhandensein von Nitrat, die Abwesenheit von Sauerstoff und das Vorhandensein von oxidierbaren Stoffen wie z.B. organisch gebundenem Kohlenstoff (z.B. fossile Pflanzenreste) oder Eisensulfiden (z.B. Pyrit = FeS₂). Die oxidierbaren Stoffe dienen Mikroorganismen als Substrate für Wachstum und Energie (DWA 2015).

Die Reduktion von Nitrat durch organisch gebundenen Kohlenstoff wird als chemo-organotrophe bzw. heterotrophe Denitrifikation bezeichnet (DWA 2015):



Die Reduktion von Nitrat durch Pyrit wird als chemo-lithotrophe bzw. autotrophe Denitrifikation bezeichnet:



Bei letzterem werden Sulfide zu Sulfat aufoxidiert, was zu einem Anstieg der Sulfatkonzentration führen kann.

In beiden Fällen entsteht molekularer Stickstoff (N₂), der bei der Stickstoff-Argon-Methode gemessen wird.

Im Grundwasserleiter ist der Vorrat an organisch gebundenem Kohlenstoff und an Eisensulfiden endlich. Sind diese Vorräte aufgebraucht ist auch die Abbaukapazität für Nitrat erschöpft, und es kann innerhalb kurzer Zeit zu einem raschen Anstieg der Nitratkonzentration im Grundwasser kommen (Nitratdurchbruch).

Neben der Denitrifikation im Grundwasserleiter findet Denitrifikation noch im Boden statt. Die hierbei entstehenden Abbauprodukte entweichen über die Bodenluft in die Atmosphäre. Bei den Abbauprodukten handelt es sich vor allem um molekularen Stickstoff. Wenn die Denitrifi-

kation jedoch nicht vollständig abläuft, kann auch klimaschädliches Lachgas in die Atmosphäre entweichen. Im Gegensatz zum Grundwasserleiter bleibt das Nitratab-

bauvermögen im Boden generell erhalten, da im Boden kontinuierlich neue organische Substanz gebildet wird (NLWKN 2019).

3. Die Stickstoff-Argon-Methode

Mit Hilfe der Stickstoff-Argon-Methode (z.B. WEYMANN et. al. 2008) kann das im Grundwasserleiter durch Denitrifikation abgebaute Nitrat ermittelt werden. Hierzu wird das Abbauprodukt der Denitrifikation, der molekulare Stickstoff gemessen. Aus diesem lässt sich dann das abgebaute Nitrat berechnen. Das Problem hierbei ist, dass molekularer Stickstoff nicht nur als Endprodukt der Denitrifikation auftritt, sondern auch Hauptbestandteil der Atmosphäre ist und somit wird der im Grundwasser gelöste Stickstoff aus der Luft ebenfalls erfasst. Um zwischen diesen beiden Anteilen zu differenzieren, wird das Verhältnis von molekularem Stickstoff zu dem Edelgas Argon genutzt. Daher auch der Name „Stickstoff-Argon-Methode“. Bei einer Temperatur des Grundwassers von 10°C und einem Druck von 1013,25 hPa ergeben sich Gleichgewichtskonzentrationen von 18,13 mg N₂/l bzw. 647,3 µmol N₂/l und 0,688 mg Ar/l bzw. 17,23 µmol Ar/l. Hieraus resultiert ein molares Stickstoff-Argon-Gleichgewichtsverhältnis von 37,57 (WEISS 1970, GRÖGER-TRAMPE 2019). Wenn sich durch die Denitrifikation die Konzentration an molekularem Stickstoff erhöht, erhöht sich damit auch das Stickstoff-Argon-Verhältnis. Aus der gemessenen Konzentration an molekularem Stickstoff kann im Vergleich zur kalkulatorischen Konzentration an molekularem Stickstoff, die sich aus dem Stickstoff-Argon-Verhältnis ergibt, der molekulare Stickstoff berechnet werden, der durch Denitrifikation abgebaut wurde. Diesen aus der Denitrifikation stammenden Stickstoff bezeichnet man als N₂-Exzess.

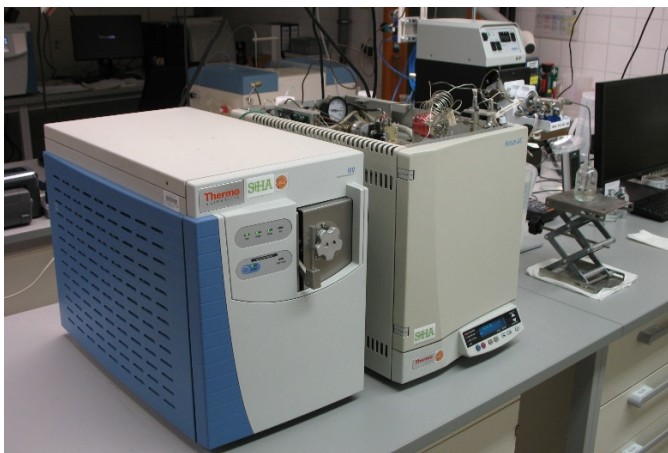


Bild 1: Analytik zur Messung von molekularem Stickstoff und Argon am LBEG

Die Berechnung des N₂-Exzesses erfolgt als Mittelwertbildung aus der Berechnung eines oberen und eines unteren Wertes (WEYMANN et. al. 2008):

$$XN_{2exzess} = XN_{2T} - XN_{2EQ} - \left((XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \frac{XN_{2atm}}{XAr_{atm}} \right) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

$$XN_{2exzess} = XN_{2T} - XN_{2EQ} - \left((XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \frac{XN_{2EQ}}{XAr_{EQ}} \right) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

X	Stoffkonzentration [µmol/l]
$XN_{2exzess}$	N ₂ -Exzesskonzentration
XN_{2T}	Gesamtkonzentration N ₂
XAr_T	Gesamtkonzentration Ar
XN_{2atm}	Stoffmengenanteil N ₂ in der Luft
XAr_{atm}	Stoffmengenanteil Ar in der Luft
XN_{2EQ}	Gleichgewichtskonzentration N ₂ im Wasser
XAr_{EQ}	Gleichgewichtskonzentration Ar im Wasser

In beiden Fällen wird von der gemessenen Gesamt-Stickstoffkonzentration (XN_{2T}) die Gleichgewichtskonzentration (XN_{2EQ}) sowie die Stickstoffkonzentration, die sich von der eingeschlossenen Luft herleitet (Exzess-Air), subtrahiert. Bzgl. der eingeschlossenen Luftblasen unterscheidet man zwischen zwei Varianten, die in den beiden o.g. Gleichungen widerspiegelt werden:

1. Variante (Gl. 3.1): Die Luftblasen lösen sich vollständig im Grundwasser auf. Hierbei lösen sich Stickstoff und Argon aus den Luftblasen im gleichen Verhältnis wie in der Bodenluft (Stickstoff 78,084 Vol. % und Argon 0,934 Vol. %). Das Stickstoff-Argon-Verhältnis liegt hier bei 83,6.
2. Variante (Gl. 3.2): Die Luftblasen sind eingeschlossen und nur ein kleiner Teil der Luftblasen löst sich im Grundwasser. Ist dieser Teil vernachlässigbar klein, entspricht das Stickstoff-Argon-Verhältnis dem Verhältnis bei Gleichgewichtsbedingungen.

Einfaches Beispiel zur Berechnung der N₂-Exzesskonzentration:

a) Es findet keine Denitrifikation im Grundwasser statt und das Stickstoff-Argon-Verhältnis entspricht dem Verhältnis bei Gleichgewichtsbedingungen im Wasser:

$$XN_{2exzess} = 647,3 - 647,3 - \left((17,23 - 17,23) \cdot \frac{647,3}{17,23} \right) \quad (\text{Gl. 3.3})$$

$$XN_{2exzess} = 0 \mu\text{mol N}_2/\text{l} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

b) Es werden 20 mg N₂/l bzw. 89 mg NO₃/l im Grundwasser denitrifiziert. Die übrigen Bedingungen ändern sich nicht:

$$20 \text{ mg N/l} = 714,0 \mu\text{mol N}_2/\text{l}$$

$$XN_{2exzess} = 1361,3 - 647,3 - \left((17,23 - 17,23) \cdot \frac{647,3}{17,23} \right) \quad (\text{Gl. 3.5})$$

$$XN_{2exzess} = 714,0 \mu\text{mol N}_2/\text{l} = 20 \text{ mg N}_2/\text{l} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

(Auf die Berechnung der Stoffmengenanteile in der Luft wurde verzichtet, da in den o.g. Beispielen ($XAr_T - XAr_{EQ}$) gleich Null ist und somit auch die Multiplikation mit dem Stickstoff-Argon-Verhältnis der Luft gleich Null ist.)

Aufgrund des unbekanntes Stickstoff-Argon Verhältnisses der Exzess-Air Komponente enthält die Berechnung der N₂-Exzesskonzentration eine Unsicherheit (UN_{2EA}), die wie folgt ermittelt werden kann (WEYMANN et. al. 2008).

$$UN_{2EA} = (XAr_T - XAr_{EQ}) \cdot \left(\frac{XN_{2atm}}{XAr_{atm}} - \frac{XN_{2EQ}}{XAr_{EQ}} \right) \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Die Unsicherheit der N₂-Exzesskonzentration beschreibt die Differenz zwischen dem oberen und dem unteren Wert. D.h. das Ergebnis der Stickstoff-Argon-Methode liegt irgendwo zwischen diesen beiden Werten. Entspricht die gemessene Argonkonzentration der Gleichge-

wichtskonzentration, ist die Unsicherheit der N₂-Exzesskonzentration gleich Null und auch das Ergebnis des oberen und des unteren Wertes ist gleich. Ist die gemessene Argonkonzentration größer als die Gleichgewichtskonzentration, dann ist die Unsicherheit der N₂-Exzesskonzentration umso größer, je größer die Argonkonzentration ist. Liegt die gemessene Argonkonzentration unter der Gleichgewichtskonzentration, dann ist die Berechnung der Unsicherheit der N₂-Exzesskonzentration nicht zulässig (GRÖGER-TRAMPE 2019). In der vorliegenden Untersuchung lag die gemessene Argonkonzentration bei ca. 70 % der als belastbar eingestuften Proben über der Gleichgewichtskonzentration. Die Unsicherheit des N₂-Exzesses dieser Proben betrug $\pm 4 \text{ mg NO}_3/\text{l}$, bei einer mittleren N₂-Exzesskonzentration in Höhe von 14 mg NO₃/l.

Aus der N₂-Exzesskonzentration und der gemessenen Nitratkonzentration ergibt sich die rekonstruierte Nitrateintragskonzentration im Grundwasser (NO_3t_0). Sie gibt die Konzentration an, die zum Zeitpunkt $t = 0$ vorhanden war (WEYMANN et. al. 2008):

$$cNO_3^- - N_{t_0} = N_{2exzess} + cNO_3^- - N \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Mit Hilfe der Stickstoff-Argon-Methode kann nur das im Grundwasserleiter durch Denitrifikation abgebaute Nitrat ermittelt werden. Das im Boden durch Denitrifikation abgebaute Nitrat wird dagegen mit dieser Methode nicht erfasst, da die Abbauprodukte der Denitrifikation im Boden über die Bodenluft in die Atmosphäre entweichen (vgl. Kap. 2) und somit nicht im Grundwasser nachgewiesen werden können. Der gesamte Nitratabbau durch Denitrifikation kann demnach größer sein als der Nitratabbau, der durch die Stickstoff-Argon-Methode ermittelt werden kann. Das bedeutet auch, dass sich die Nitrateintragskonzentration (NO_3t_0) nur auf das Grundwasser bezieht und dass zuvor bereits Nitratabbau durch Denitrifikation im Boden und/oder im Sickerwasser stattgefunden haben kann.

4. Stickstoff-Argon-Vergleichsuntersuchungen

Um die Ergebnisse der Stickstoff-Argon-Methode zu überprüfen, veranstaltete das LBEG in Zusammenarbeit mit dem NLWKN bisher vier laborübergreifende Vergleichsuntersuchungen. Weitere sollen noch folgen. In diesem Zusammenhang hat das LBEG auch das MS

Excel-basierte Tool „N₂ArCheck“ zur Auswertung und Qualitätssicherung von N₂-Exzess-Daten für Labore sowie Anwenderinnen und Anwender entwickelt (GRÖGER-TRAMPE & HEUMANN 2018).

Anhand der Vergleichsuntersuchungen der unterschiedlichen Labore konnte nachgewiesen werden, dass mit der Stickstoff-Argon-Methode reproduzierbare Ergebnisse des durch Denitrifikation abgebauten Nitrates generiert werden können, sofern die Analytik fehlerfrei funktioniert.

Von den Stickstoff-Argon-Untersuchungen, die im Rahmen dieses Berichtes vorgenommen wurden, konnte nicht für jede Grundwassermessstelle eine belastbare N₂-Exzesskonzentration abgeleitet werden. So gab es z.B. Proben, bei denen durch Bildung anderer Gase wie z.B. Methan Entgasungen stattfanden und damit Stickstoff und Argon dem Wasser entzogen wurden, so dass die Stickstoff-Argon-Methode für diese Proben nicht angewendet werden konnte. Diese entgasten Proben konnten

mittels des oben genannten Tools „N₂ArCheck“ identifiziert werden, um sie von den weiteren Auswertungen auszuschließen. Neben den Prüfungen der Gaskonzentrationen führt das Tool noch weitere Plausibilitätsprüfungen durch, wie die korrekte Berechnung der N₂-Exzesskonzentrationen, den Abgleich zwischen der Sauerstoffkonzentration und der N₂-Exzesskonzentration sowie die Prüfung der Leitfähigkeit. Um diese Prüfungen durchzuführen, sind folgende Größen in das Tool „N₂ArCheck“ einzugeben: Stickstoff- [µmol/l], Argon- [µmol/l], N₂-Exzess- [mg/l] und Sauerstoffkonzentration [mg/l] sowie die Leitfähigkeit [µS/cm] (GRÖGER-TRAMPE & HEUMANN 2018). Im Rahmen der Vergleichsuntersuchungen wurde festgelegt, dass die N₂-Exzesskonzentration als ganze Zahl in mg N₂/l angegeben wird. Die Bestimmungsgrenze wurde mit < 2 mg N₂/l festgelegt.

5. Das Stickstoff-Argon-Untersuchungsprogramm

Zwischen 2016 und 2019 hat der NLWKN Stickstoff- und Argon-Untersuchungen an folgenden Grundwassermessstellen in Auftrag gegeben:

- EUA-Messstellen des Teilmessnetzes Landwirtschaft: Hierbei handelt es sich um Messstellen, deren Daten von Niedersachsen an das Umweltbundesamt (UBA) und von dort an die Europäische Umweltagentur (EUA) gemeldet werden. Insgesamt besteht das EUA-Messnetz des Teilmessnetzes Landwirtschaft in Niedersachsen aus 103 Messstellen.
- WRRL-Güte Messstellen: Die WRRL-Güte Messstellen werden zur Zustandsbewertung der Grundwasserkörper herangezogen. Aktuell umfasst dieses Messnetz in Niedersachsen 1.119 Messstellen.
- Erfolgskontrollmessstellen: Hierbei handelt es sich um Messstellen in den Trinkwassergewinnungsgebieten des Niedersächsischen Kooperationsmodells, die zur Erfolgskontrolle der in den Trinkwassergewinnungsgebieten durchgeführten Grundwasserschutzmaßnahmen dienen. Aktuell wurden 1.453 Erfolgskontrollmessstellen von den Kooperationen ausgewählt (NLWKN 2020).
- Referenzmessstellen: Diese Messstellen befinden sich außerhalb der Trinkwassergewinnungsgebiete und werden den Erfolgskontrollmessstellen innerhalb der Trinkwassergewinnungsgebiete gegenübergestellt, um die Maßnahmenwirkung des Niedersächsischen Kooperationsmodells

besser abschätzen zu können. Aktuell werden 476 Erfolgskontrollmessstellen mit 208 Referenzmessstellen verglichen. Für beide Gruppen liegen Nitrat-Messwerte ab dem Jahr 2000 vor und die Nitratkonzentrationen dieser Messstellen liegen im Mittel über 5 mg/l (NLWKN 2020).

Für diesen Bericht konnten die Stickstoff- und Argon-Konzentrationen von 1.027 Messstellen ausgewertet werden. Hierbei handelt es sich überwiegend um WRRL-Güte Messstellen (Tab. 1). Räumlich sind die untersuchten Messstellen sehr gut über das Land Niedersachsen verteilt (Abb. 1).

Tab. 1: Anzahl der Messstellen mit Stickstoff-Argon-Untersuchungen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019

	Anzahl [n]
EUA-Messstellen (Landwirtschaft)	62*
WRRL-Güte Messstellen	949*
Erfolgskontrollmessstellen	106*
Referenzmessstellen	58*
Weitere Messstellen	24
Gesamt mit Dopplungen	1.199*
Gesamt ohne Dopplungen	1.027

* mit Dopplungen, d.h. eine Messstelle wird in mehreren Messnetzen aufgeführt

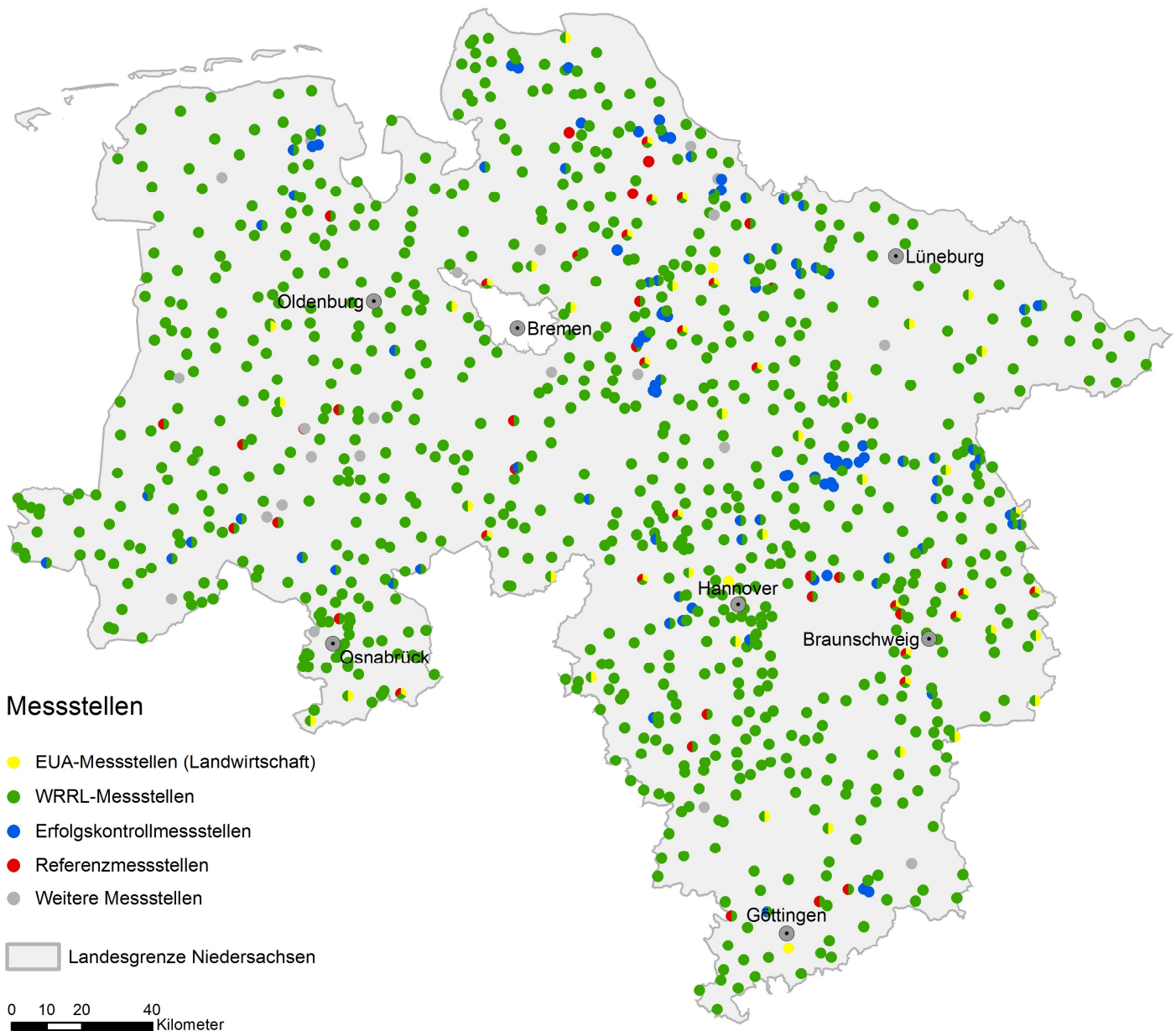


Abb. 1: Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 1.027)

6. Ergebnisse der Stickstoff-Argon-Untersuchungen

6.1 Nitrat-, N₂-Exzess- und Nitrateintragskonzentration

Zur Qualitätssicherung der im Zeitraum 2016 bis 2019 durchgeführten 1.027 Stickstoff-Argon-Untersuchungen wurden die Analyseergebnisse in das vom LBEG entwickelte MS Excel-basierte Tool „N₂ArCheck“ (vgl. Kap. 4) eingegeben. Die Gründe, warum eine Probe als nicht belastbar eingestuft wurde, wurden ebenfalls von dem Tool „N₂ArCheck“ angegeben. Im Anschluss an diese Prüfung führte das LBEG weitere Prüfungen durch, indem u.a.

z.T. Probenahmeprotokolle geprüft, Einzelfallprüfungen durchgeführt und nicht belastbare Proben klassifiziert wurden. Im Zuge dieser Qualitätssicherung wurde die N₂-Exzesskonzentration von 962 Proben als belastbar (94 %) und von 65 Proben als nicht belastbar (6 %) eingestuft. Die als nicht belastbar eingestuften Proben wurden aufgrund der natürlichen Bedingungen im Grundwasserleiter als nicht belastbar eingestuft. In den meisten

Ergebnisse von Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens

Fällen hat in den als nicht belastbar eingestuft Proben eine Entgasung stattgefunden, vermutlich durch Methan. Das zeigt sich auch daran, dass die entgasten Proben insbesondere in den Marschen und Niederungen auftreten (Abb. 2) und somit dort, wo auch die Methankonzentrationen im Grundwasser hoch sind. Hohe Methankonzentrationen treten vor allem in Gebieten mit einem hohen Anteil organischer Substanz in den Sedimenten und in Bereichen mit Mooren auf. Hier können Mikroorganismen ihre Energie durch die Bildung von Methan gewinnen (OEST et. al. 2019).

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Nitrat- und N_2 -Exzesskonzentrationen der 962 als belastbar eingestuft Proben der Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens für den Zeitraum 2016 - 2019 dargestellt. Einen ersten Überblick liefert hierbei die räumliche Darstellung der Nitrat- und N_2 -Exzesskonzentrationen (Abb. 2).

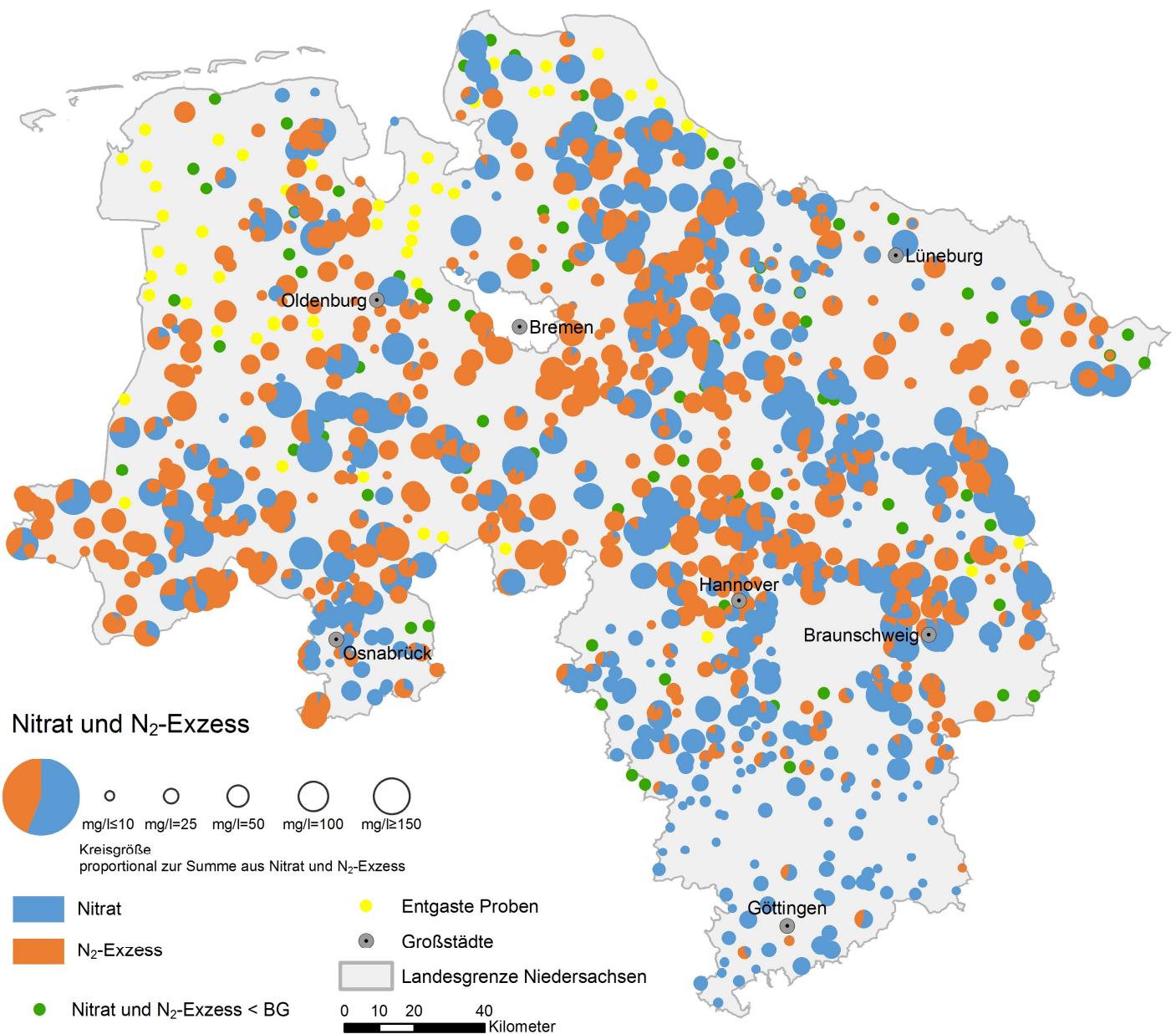


Abb. 2: Nitrat- und N_2 -Exzesskonzentrationen sowie entgaste Proben der Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens im Zeitraum 2016 - 2019 (Angaben in mg NO_3 /l; n = 1.027)

Ergebnisse von Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens

Anhand der Abbildung 2 erkennt man, dass die N_2 -Exzesskonzentrationen westlich der Weser am höchsten und im Süden Niedersachsens am niedrigsten waren. Bezüglich der Nitratkonzentrationen fällt auf, dass im Süden Niedersachsens fast alle Messstellen Nitrat oberhalb der Bestimmungsgrenze aufwiesen, was westlich der Weser nicht der Fall ist. Auffallend ist auch, dass bis auf den äußersten Süden, über das gesamte Land Niedersachsen, Grundwassermessstellen verteilt sind, bei denen die Nitrat- und die N_2 -Exzesskonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze lagen (Abb. 2).

Um den regionalen Unterschieden gerecht zu werden, wurde das Land Niedersachsen für die Auswertungen dieses Berichtes in drei Großräume gegliedert. Hierbei wird zwischen dem Festgesteinsgebiet und dem Lockergesteinsgebiet unterschieden, wobei das Lockergesteinsgebiet in „westlich der Weser“ und „östlich der Weser“ unterteilt wird (Abb. 3). Die Grenzen zwischen dem Lockergesteinsgebiet und dem Festgesteinsgebiet ergeben sich anhand der Hydrogeologischen Großräume. So wird das Lockergesteinsgebiet überwiegend durch seine Lage in der Norddeutschen Tiefebene bestimmt, während das Festgesteinsgebiet überwiegend durch das Mitteldeutsche Bruchschollengebirge sowie den Harz gebildet wird.



Abb. 3: Großräume Niedersachsens

In Abbildung 4 sind die Einzelwerte der Nitrat- und der N_2 -Exzesskonzentrationen in den drei Großräumen dargestellt. Sie unterscheiden sich zunächst bzgl. der Anzahl. So liegen im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser mit 449 die meisten belastbaren Untersuchungsergebnisse vor, während im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser 263 und im Festgesteinsgebiet 250 Untersuchungsergebnisse vorliegen. Bezüglich der Nitratkonzentrationen unterschieden sich die drei Großräume vor allem dahingehend, dass im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser ca. 60 % der Proben kein Nitrat aufwiesen, während dieser Anteil im Lockergesteinsgebiet öst-

lich der Weser ca. 40 % und im Festgesteinsgebiet ca. 20 % betrug. Von den Proben, die Nitrat aufwiesen, waren die Nitratkonzentrationen im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser am höchsten und im Festgesteinsgebiet am niedrigsten. Die N_2 -Exzesskonzentrationen waren in allen drei Großräumen generell bei niedrigeren Nitratkonzentrationen höher als bei hohen Nitratkonzentrationen. Es gibt jedoch auch Messstellen die weder Nitrat noch N_2 -Exzesskonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze aufwiesen und vereinzelt gibt es auch Messstellen mit hohen Nitrat- und hohen N_2 -Exzesskonzentrationen.

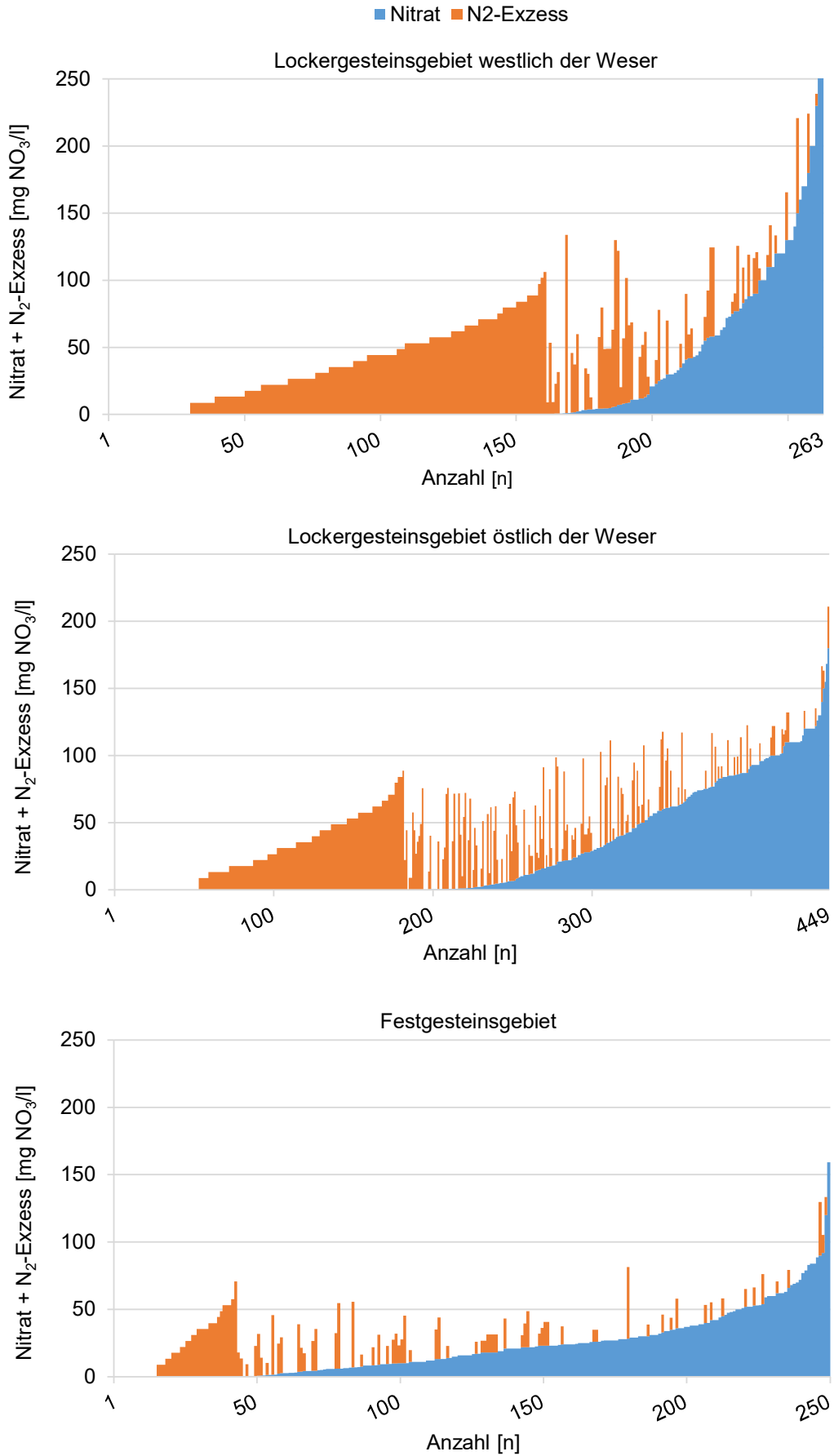


Abb. 4: Nitrat- und N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen in Niedersachsens im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

Bei Betrachtung der mittleren Nitratkonzentrationen fällt auf, dass diese mit 22 (Festgestein) bis 28 mg/l (Lockergestein östlich der Weser) in allen drei Großräumen in der gleichen Größenordnung lagen. Einen großen Unterschied gibt es jedoch bzgl. der mittleren N₂-Exzesskonzentrationen. Diese waren im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser mit durchschnittlich 32 mg NO₃/l ca. dreimal so hoch wie im Festgesteinsgebiet, wo sie 11 mg NO₃/l betragen. Das Lockergesteinsgebiet östlich der Weser nahm mit einer durchschnittlichen N₂-Exzesskonzentration in Höhe von 22 mg NO₃/l eine Mittelstellung ein. Entsprechend war auch die mittlere Nitratintragskonzentration im Festgesteinsgebiet deutlich niedriger als in den beiden Lockergesteinsgebieten und während die N₂-Exzesskonzentration im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser 57 % zur Nitratintragskonzentration beitrug, lag dieser Anteil im Festgesteinsgebiet bei nur 33 % (Tab. 2).

Tab. 2: Mittlere Nitrat-, N₂-Exzess- und Nitratintragskonzentrationen (NO₃t0) von Grundwassermessstellen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

	Locker- gestein westl. der Weser	Locker- gestein östl. der Weser	Fest- gestein
Nitrat [mg NO ₃ /l]*	24	28	22
N ₂ -Exzess [mg NO ₃ /l]*	32	22	11
NO ₃ t0 [mg NO ₃ /l]*	56	50	33
Nitrat [%]	43	56	67
N ₂ -Exzess [%]	57	44	33

* Werte < Bestimmungsgrenze gingen mit der halben Bestimmungsgrenze in die Mittelwertberechnung ein

Dass die N₂-Exzesskonzentrationen bei niedrigen Nitratkonzentrationen generell höher waren als bei hohen Nitratkonzentrationen und dass sie im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser am höchsten und im Festgesteinsgebiet am geringsten waren, ging bereits aus Abbildung 4 hervor. Die dazugehörigen Mittelwerte und Perzentile finden sich in den Tabellen 3 und 4. Demnach war die mittlere N₂-Exzesskonzentration im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei Nitratkonzentrationen < 5 mg/l mit 36 mg/l am größten und im Festgesteinsge-

biet bei Nitratkonzentrationen > 5 mg/l mit einem Mittelwert unterhalb der Bestimmungsgrenze am niedrigsten. Die Mediane der N₂-Exzesskonzentrationen (Tab. 4) lagen alle unter den Mittelwerten (Tab. 3), sodass die Verteilungen der N₂-Exzess-Werte alle rechtsschief waren. D.h., es kamen viele niedrige und wenig hohe Werte vor.

Tab. 3: Mittlere N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit unterschiedlichen Nitratkonzentrationen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]*		
	Locker- gestein westl. der Weser	Locker- gestein östl. der Weser	Fest- gestein
< 5 mg NO ₃ /l	36	28	19
5 - 50 mg NO ₃ /l	30	22	< BG
> 50 mg NO ₃ /l	18	10	< BG
Gesamt	32	22	11

* Werte < Bestimmungsgrenze (BG) gingen mit der halben Bestimmungsgrenze in die Mittelwertberechnung ein

Tab. 4: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit unterschiedlichen Nitratkonzentrationen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]								
	Locker- gestein westl. der Weser			Locker- gestein östl. der Weser			Fest- gestein		
	P25	P50	P75	P25	P50	P75	P25	P50	P75
< 5 mg NO ₃ /l	9	31	53	<BG	22	44	<BG	13	31
5 - 50 mg NO ₃ /l	<BG	18	49	<BG	13	35	<BG	<BG	9
> 50 mg NO ₃ /l	<BG	<BG	27	<BG	<BG	13	<BG	<BG	<BG
Gesamt	<BG	27	53	<BG	13	35	<BG	<BG	13

(P25 = 25%-Perzentil, P50 = Median, P75 = 75%-Perzentil)

Die vergleichsweise hohen mittleren N₂-Exzesskonzentrationen im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser, im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser in den Nitratklassen < 5 und 5 - 50 mg/l sowie im Festgesteinsgebiet in der Nitratklasse < 5 mg/l (Tab. 3 und 4) waren zum einen darauf zurückzuführen, dass in diesen Klassen vergleichsweise viele Messstellen Denitrifikation (N₂-Exzesskonzentration > Bestimmungsgrenze) aufwiesen. So lag der Anteil an Messstellen mit Denitrifikation in diesen Klassen zwischen 44 und 80 % (Tab. 5). Zum anderen waren die vergleichsweise hohen N₂-Exzesskonzentrationen in diesen Klassen darauf zurückzuführen, dass die N₂-Exzesskonzentrationen der Messstellen mit Denitrifikation in diesen Klassen mit 29 bis 48 mg NO₃/l vergleichsweise hoch waren (Tab. 6).

In den Klassen mit vergleichsweise geringen mittleren N₂-Exzesskonzentrationen, also im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser in der Nitratklasse > 50 mg/l sowie im Festgesteinsgebiet in den Nitratklassen 5 - 50 mg/l und > 50 mg/l, lag der Anteil an Messstellen mit Denitrifikation nur zwischen 26 und 30 % (Tab. 5) und auch die N₂-Exzesskonzentrationen der Messstellen mit Denitrifikation waren in diesen Klassen mit 17 bis 23 mg NO₃/l vergleichsweise gering (Tab. 6).

Von den beiden Faktoren, die für die vergleichsweise hohen bzw. niedrigen mittleren N₂-Exzesskonzentrationen verantwortlich waren, war der unterschiedliche Anteil an Messstellen mit bzw. ohne Denitrifikation der dominierende Faktor, da die Unterschiede des Anteils an Messstellen mit bzw. ohne Denitrifikation größer waren als die Unterschiede der N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Denitrifikation (Tab. 5, 6 und 7).

Tab. 5: Anteil an Grundwassermessstellen mit Denitrifikation (N₂-Exzesskonzentration > Bestimmungsgrenze) von Grundwassermessstellen mit unterschiedlichen Nitratkonzentrationen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 535)

	Anteil N ₂ -Exzess > BG [%]		
	Locker-gestein westl. der Weser	Locker-gestein östl. der Weser	Fest-gestein
< 5 mg NO ₃ /l	80	69	60
5 - 50 mg NO ₃ /l	58	59	29
> 50 mg NO ₃ /l	44	30	26
Gesamt	71	57	37

Tab. 6: Mittlere N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Denitrifikation, mit unterschiedlichen Nitratkonzentrationen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 535)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]		
	Locker-gestein westl. der Weser	Locker-gestein östl. der Weser	Fest-gestein
< 5 mg NO ₃ /l	44	38	29
5 - 50 mg NO ₃ /l	48	34	18
> 50 mg NO ₃ /l	34	23	17
Gesamt	43	35	23

Tab. 7: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Denitrifikation, mit unterschiedlichen Nitratkonzentrationen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 535)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]								
	Locker-gestein westl. der Weser			Locker-gestein östl. der Weser			Fest-gestein		
	P25	P50	P75	P25	P50	P75	P25	P50	P75
< 5 mg NO ₃ /l	22	44	59	20	35	53	18	27	38
5 - 50 mg NO ₃ /l	20	49	58	13	27	49	9	13	22
> 50 mg NO ₃ /l	13	31	45	13	18	27	13	13	15
Gesamt	22	40	58	18	31	49	13	18	31

(P25 = 25%-Perzentil, P50 = Median, P75 = 75%-Perzentil)

Die Verteilung der Einzelwerte der N₂-Exzesskonzentrationen auf die drei Großräume und die drei Klassen unterschiedlicher Nitratkonzentrationen sowie eine Zusammenfassung der vorangestellten Tabellen findet sich in der nachfolgenden Abbildung 5. In dieser Abbildung wird der geringe Anteil an Messstellen mit Denitrifikation im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser bei Nitratkonzentrationen > 50 mg/l sowie im Festgesteinsgebiet bei Nitratkonzentrationen von 5 - 50 mg/l und > 50 mg/l sehr deutlich (Abb. 5).

Ergebnisse von Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens

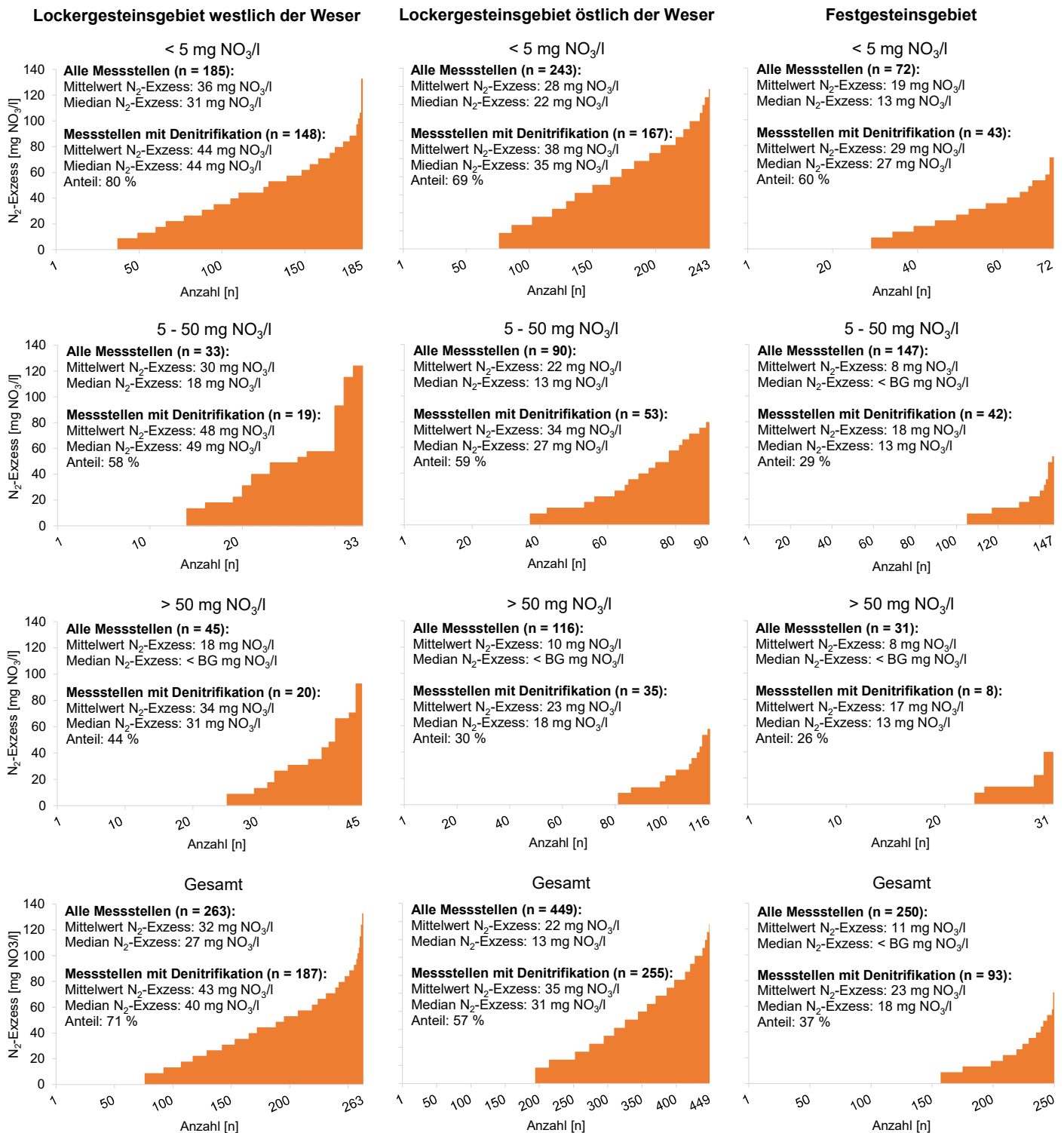


Abb. 5: Verteilung der N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen auf 3 Klassen unterschiedlicher Nitratkonzentrationen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

In der nachfolgenden Abbildung 6 ist die prozentuale Verteilung der Nitrat-, N₂-Exzess- sowie der Nitrateintragskonzentrationen auf drei Klassen unterschiedlicher Nitratkonzentrationen für die drei Großräume dargestellt. Von besonderem Interesse ist hierbei der Anteil der ein-

zelnen Messstellen mit Nitrat-, N₂-Exzess- sowie Nitrateintragskonzentrationen von über 50 mg/l.

Von den 263 als belastbar eingestufteten Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser wiesen 17 % der Proben Nitratkonzentrationen

Ergebnisse von Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens

von über 50 mg/l auf. Im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser lag dieser Anteil bei 26 % (n = 449) und im Festgesteinsgebiet bei 12 % (n = 250). Durch die Hinzunahme des N₂-Exzesses erhöhte sich der Anteil an Messstellen mit Nitratskonzentrationen von über 50 mg/l im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser auf 44 %, im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser auf

43 % und im Festgesteinsgebiet lediglich auf 17 %. Damit hat sich der Anteil an Messstellen mit Nitratkonzentrationen von über 50 mg/l unter Berücksichtigung der N₂-Exzesskonzentrationen (= NO₃t0) in den beiden Lockergesteinsgebieten in etwa verdoppelt, während er sich im Festgesteinsgebiet nur geringfügig erhöhte (Abb. 6).

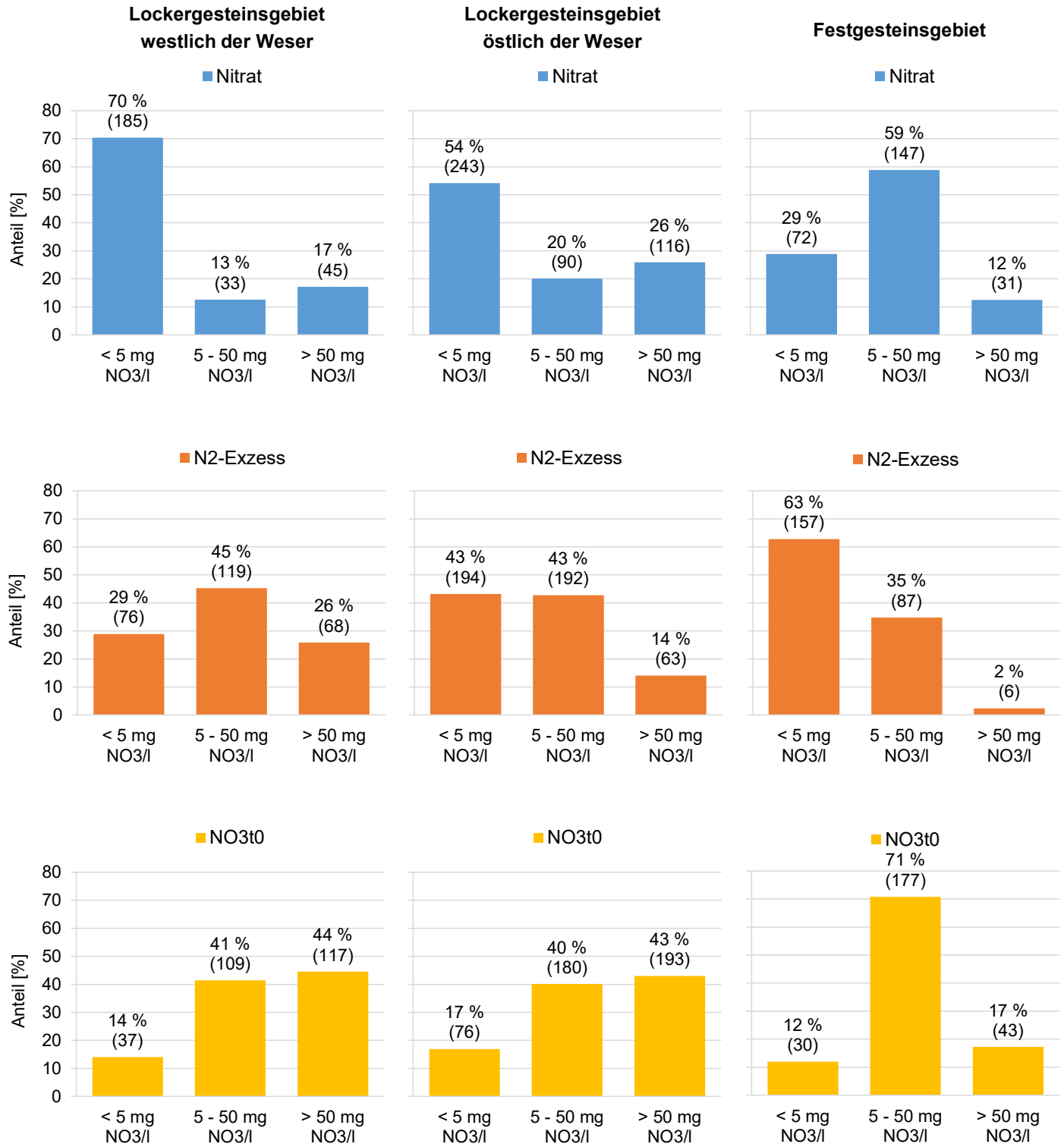


Abb. 6: Verteilung der Nitrat-, N₂-Exzess- und Nitratskonzentrationen (NO₃t0) von Grundwassermessstellen auf 3 Klassen unterschiedlicher Nitratkonzentrationen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

6.2 N₂-Exzess in Abhängigkeit von der Sauerstoff-, Eisen-, Sulfat- und Nitratkonzentration

Nachfolgend wird der Frage nachgegangen, inwieweit der N₂-Exzess von der Sauerstoff-, Eisen-, Sulfat- oder Nitratkonzentration abhängig ist und ob aus einer oder mehreren dieser Messgrößen eine hohe bzw. geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit abgeleitet werden kann. Hierbei wird die Nitratabbauwahrscheinlichkeit als hoch bzw. gering bezeichnet, wenn die N₂-Exzesskonzentration, bei einer festgelegten Konzentration einer oder mehrerer der genannten Messgrößen, bei einem hohen Anteil an Messstellen über bzw. unter der Bestimmungsgrenze liegt. Dies ist z.B. bei Sauerstoffgehalten < 2 mg/l bzw. ≥ 2 mg/l der Fall.

N₂-Exzess in Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes:

Eine Voraussetzung für die Denitrifikation im Grundwasserleiter ist die Abwesenheit von Sauerstoff (vgl. Kap. 2). Es ist jedoch auch möglich, dass in einer Grundwasserprobe Sauerstoff enthalten ist und dennoch Denitrifikation stattgefunden hat. In diesem Fall gab es im Grundwasserleiter Bereiche mit geringen Sauerstoffgehalten, in denen Denitrifikation stattgefunden hat und Bereiche mit hohen Sauerstoffgehalten ohne Denitrifikation.

Von den 962 hinsichtlich des N₂-Exzesses als belastbar eingestuft Proben, wiesen 573 Proben einen Sauerstoffgehalt von < 2 mg/l und 389 Proben einen Sauerstoffgehalt von ≥ 2 mg/l auf (Tab. 8).

Bei Sauerstoffgehalten von < 2 mg/l fand bei 78 % der Proben Denitrifikation statt. D.h., hier lag die N₂-Exzesskonzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze. Bei 22 % der Proben mit Sauerstoffgehalten < 2 mg/l fand demnach keine nennenswerte Denitrifikation statt (Tab. 8), überwiegend aufgrund des fehlenden Nitrates. So lagen die Nitratkonzentrationen bei 82 % dieser Proben unter 5 mg/l. Bei Proben mit Sauerstoffgehalten < 2 mg/l ist keine weitere Abhängigkeit der N₂-Exzesskonzentrationen von den Sauerstoffgehalten zu erkennen (Abb. 7).

Bei Sauerstoffgehalten von ≥ 2 mg/l lag die N₂-Exzesskonzentration bei 78 % der Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 8). Dass bei Sauerstoffgehalten von ≥ 2 mg/l bei 22 % der Proben Denitrifikation nachgewiesen wurde, lag an der bereits beschriebenen Möglichkeit, dass im Grundwasserleiter Bereiche mit geringen Sauerstoffgehalten, in denen Denitrifikation stattfindet und Bereiche mit hohen Sauerstoffgehalten ohne Denitrifikation vorkommen können. Hier wurden dann in der Grundwasserprobe Sauerstoffgehalte von ≥ 2 mg/l gefunden und ein Stickstoff-Argon-Verhältnis, das auf Denitrifikation

schließen lässt. Die N₂-Exzesskonzentrationen, die bei den Proben mit Sauerstoffgehalten von ≥ 2 mg/l oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen, fielen allerdings vergleichsweise gering aus. So wiesen 82 % dieser Proben eine N₂-Exzesskonzentration von unter 25 mg NO₃/l auf (Abb. 8).

Tab. 8: Anzahl der N₂-Exzessmesswerte von Grundwassermessstellen in Niedersachsen mit und ohne Nitratabbau bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

	N ₂ -Exzess		Nitratabbau (N ₂ -Exzess > BG)		Kein Nitratabbau (N ₂ -Exzess < BG)	
	Anzahl [n]	Anteil [%]	Anzahl [n]	Anteil [%]	Anzahl [n]	Anteil [%]
O ₂ < 2 mg/l	573	78	448	78	125	22
O ₂ ≥ 2 mg/l	389	22	87	22	302	78

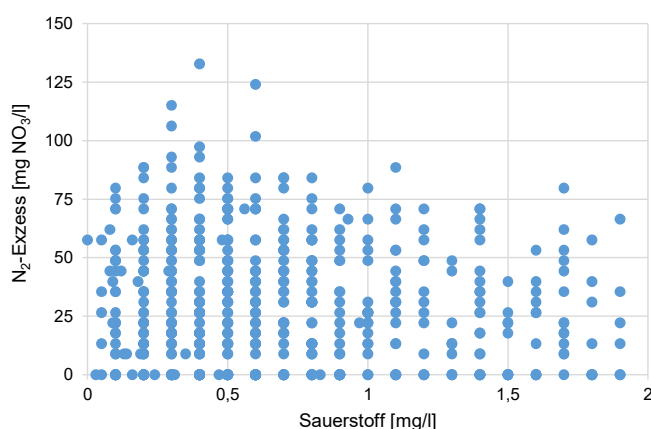


Abb. 7: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Sauerstoffgehalten < 2 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 573)

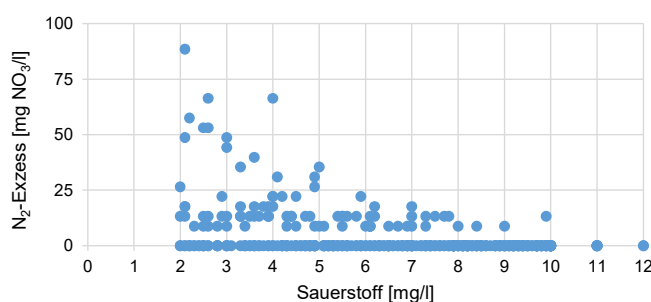


Abb. 8: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 389)

Nachfolgend ist die N₂-Exzesskonzentration von Proben mit Sauerstoffgehalten < 2 mg/l für die einzelnen Großräume und unterschiedliche Nitratkonzentrationen dargestellt (Tab. 9 und 10). Die N₂-Exzesskonzentration von Proben mit Sauerstoffgehalten < 2 mg/l fiel erwartungsgemäß deutlich höher aus, als die N₂-Exzesskonzentration aller Proben (Tab. 3, 4, 9 und 10).

Tab. 9: Mittlere N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Sauerstoffgehalten < 2 mg/l in Niedersachsen in Abhängigkeit der Nitratkonzentrationen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 573)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]*		
	Locker-gestein westl. der Weser	Locker-gestein östl. der Weser	Fest-gestein
< 5 mg NO ₃ /l	36	30	23
5 - 50 mg NO ₃ /l	41	34	24
> 50 mg NO ₃ /l	35	24	22
Gesamt	37	30	23

* Werte < Bestimmungsgrenze gingen mit der halben Bestimmungsgrenze in die Mittelwertberechnung ein

Tab. 10: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Sauerstoffgehalten < 2 mg/l in Niedersachsen in Abhängigkeit der Nitratkonzentrationen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 573)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]								
	Locker-gestein westl. der Weser			Locker-gestein östl. der Weser			Fest-gestein		
	P25	P50	P75	P25	P50	P75	P25	P50	P75
< 5 mg NO ₃ /l	13	31	53	<BG	27	49	<BG	22	35
5 - 50 mg NO ₃ /l	13	40	58	13	27	49	15	22	29
> 50 mg NO ₃ /l	14	31	48	<BG	27	33	13	18	27
Gesamt	13	31	54	9	27	49	9	22	35

(P25 = 25%-Perzentil, P50 = Median, P75 = 75%-Perzentil)

Interessanter als die N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Sauerstoffgehalten < 2

mg/l, sind die N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l. Hier lag die mittlere N₂-Exzesskonzentration lediglich im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei Nitratkonzentrationen < 5 und 5 - 50 mg/l sowie im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser bei Nitratkonzentrationen < 5 mg/l oberhalb der Bestimmungsgrenze. In den übrigen Klassen lag die mittlere N₂-Exzesskonzentration dagegen unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 11). Die Mediane lagen in allen drei Großräumen in allen Nitratklassen unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 12).

Tab. 11: Mittlere N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l in Niedersachsen in Abhängigkeit der Nitratkonzentrationen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 389)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]*		
	Locker-gestein westl. der Weser	Locker-gestein östl. der Weser	Fest-gestein
< 5 mg NO ₃ /l	27	15	< BG
5 - 50 mg NO ₃ /l	10	< BG	< BG
> 50 mg NO ₃ /l	< BG	< BG	< BG
Gesamt	11	9	< BG

* Werte < Bestimmungsgrenze gingen mit der halben Bestimmungsgrenze in die Mittelwertberechnung ein

Tab. 12: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l in Niedersachsen in Abhängigkeit der Nitratkonzentrationen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 389)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]								
	Locker-gestein westl. der Weser			Locker-gestein östl. der Weser			Fest-gestein		
	P25	P50	P75	P25	P50	P75	P25	P50	P75
< 5	<BG	<BG	40	<BG	<BG	13	<BG	<BG	<BG
5 - 50	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
> 50	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG
Gesamt	<BG	<BG	7	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG	<BG

(P25 = 25%-Perzentil, P50 = Median, P75 = 75%-Perzentil)

N₂-Exzess in Abhängigkeit des Eisengehaltes:

Neben der Abwesenheit von Sauerstoff kann das Vorhandensein von Eisen ein weiterer Indikator für den Nitratabbau im Grundwasser sein.

Da Eisen im Zuge der Stickstoff-Argon-Untersuchungen nicht standardmäßig analysiert wurde, wurden für die Messstellen, an denen Stickstoff-Argon-Untersuchungen durchgeführt wurden, die mittleren Eisengehalte der letzten 6 Jahre herangezogen. Hierbei konnten den 962 hinsichtlich des N₂-Exzesses als belastbar eingestuft Proben 943 Eisengehalte gegenübergestellt werden.

Von diesen 943 Proben fand bei Eisengehalten > 1 mg/l überwiegend Nitratabbau durch Denitrifikation statt. D.h. hier lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei 79 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 13). Von den 21 % der Proben ohne Denitrifikation lagen die Nitratkonzentrationen bei 91 % der Proben unter 5 mg/l, so dass hier aufgrund des fehlenden Nitrates keine Denitrifikation stattfand. Bei Proben mit Eisengehalten > 1 mg/l war kein weiterer Zusammenhang zwischen den N₂-Exzess- und den Eisenkonzentrationen zu erkennen (Abb. 9).

Bei Eisengehalten < 0,1 mg/l fand überwiegend keine Denitrifikation statt. Die N₂-Exzesskonzentrationen lagen hier bei 68 % der Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 13). Wenn bei niedrigen Eisengehalten dennoch Denitrifikation stattfand, ist es möglich, dass dann die chemo-organotrophe Denitrifikation ablief. Der N₂-Exzess, der bei den Proben mit Eisengehalten von < 0,1 mg/l oberhalb der Bestimmungsgrenze lag, fiel vergleichsweise gering aus. So wiesen 65 % dieser Proben N₂-Exzesskonzentrationen von unter 25 mg NO₃/l auf (Abb. 10).

Bei Proben mit Eisengehalten zwischen 0,1 und 1,0 mg/l kann die Nitratabbauwahrscheinlichkeit weder als hoch noch als gering bezeichnet werden. Hier lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei 38 % der Proben unterhalb und bei 62 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 13).

Tab. 13: Anzahl der N₂-Exzessmesswerte von Grundwassermessstellen in Niedersachsen mit und ohne Nitratabbau bei unterschiedlichen Eisengehalten im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 943)

	N ₂ -Exzess Anzahl [n]	Nitratabbau (N ₂ -Exzess > BG)		Kein Nitratabbau (N ₂ -Exzess < BG)	
		Anzahl [n]	Anteil [%]	Anzahl [n]	Anteil [%]
Fe < 0,1 mg/l	418	135	32	283	68
Fe 0,1-1 mg/l	141	88	62	53	38
Fe > 1 mg/l	384	305	79	79	21

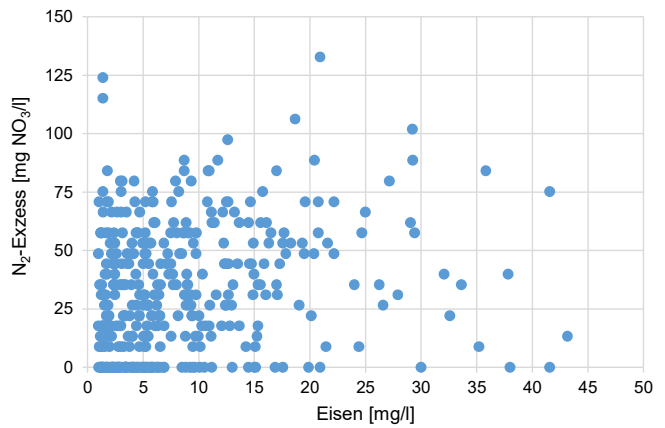


Abb. 9: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Eisengehalten > 1 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 384)

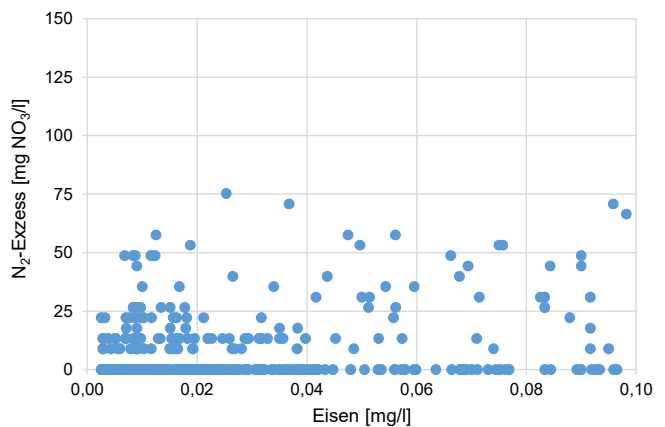


Abb. 10: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Eisengehalten < 0,1 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 418)

N₂-Exzess in Abhängigkeit des Sulfatgehaltes:

Sulfat ist nahezu in jedem Grundwasser enthalten. Als Produkt der chemo-lithotropen Denitrifikation (vgl. Kap. 2) kann es im Grundwasser angereichert werden und so Hinweise auf den Nitratabbau liefern.

Wie beim Eisen wurden für die Messstellen, an denen Stickstoff-Argon-Untersuchungen durchgeführt wurden, die mittleren Sulfatgehalte der letzten 6 Jahre herangezogen. Von den 962 N₂-Exzess Proben konnten 958 Proben Sulfatgehalte zugewiesen werden.

Bei Sulfatgehalten > 50 mg/l fand überwiegend Denitrifikation statt. D.h. die N₂-Exzesskonzentrationen lagen hier bei 72 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 14). Da hohe Sulfatkonzentrationen auch geogen bedingt sein können, sind hohe Sulfatkonzentrationen nicht immer auf Denitrifikation zurückzuführen. Unter Berücksichtigung der Atommassen und der Gleichung 2.2 (vgl. Kapitel 2) setzt 1 mg/l Nitrat, durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation, 1,107 mg/l Sulfat frei. Die in Abbildung 11 rot eingezeichnete Gerade gibt die Freisetzung von Sulfat durch die chemo-lithotrophe Denitrifikation bei den entsprechenden N₂-Exzesskonzentrationen wieder. D.h. die Sulfatkonzentrationen rechts von der roten Gerade sind nicht alleine auf die chemo-lithotrophe Denitrifikation zurückzuführen. Hierzu sind die Sulfatkonzentrationen zu hoch. Weitere Sulfatquellen können geogen (z.B. aus der Auflösung sulfathaltiger Minerale wie z.B. Gips) oder anthropogenen (z.B. Mineraldünger oder Schwefeloxide aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe) Ursprungs sein.

Bei Sulfatgehalten < 50 mg/l fand überwiegend keine Denitrifikation statt. Die N₂-Exzesskonzentrationen lagen hier bei 62 % der Proben unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 14). Bei Sulfatgehalten < 50 mg/l und einer N₂-Exzesskonzentration oberhalb der Bestimmungsgrenze, fielen die N₂-Exzesskonzentrationen vergleichsweise gering aus. So wiesen 67 % der Proben eine N₂-Exzesskonzentration von unter 25 mg NO₃/l auf (Abb. 12).

Tab. 14: Anzahl der N₂-Exzessmesswerte von Grundwassermessstellen in Niedersachsen mit und ohne Nitratabbau bei unterschiedlichen Sulfatgehalten im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 958)

	N ₂ -Exzess Anzahl [n]	Nitratabbau (N ₂ -Exzess > BG)		Kein Nitratabbau (N ₂ -Exzess < BG)	
		Anzahl [n]	Anteil [%]	Anzahl [n]	Anteil [%]
SO ₄ < 50 mg/l	460	175	38	285	62
SO ₄ > 50 mg/l	498	357	72	141	28

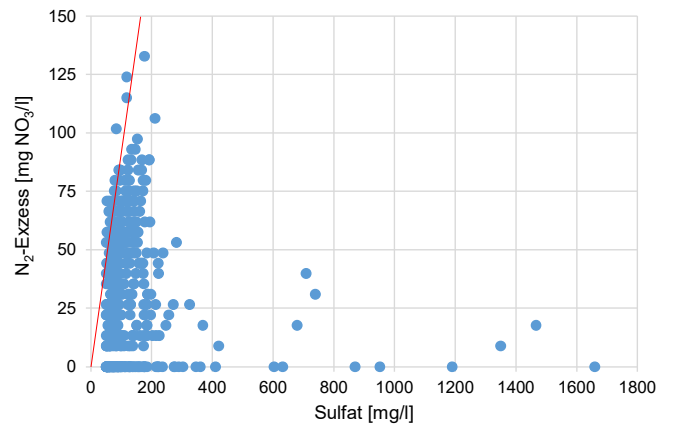


Abb. 11: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Sulfatgehalten > 50 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 498)

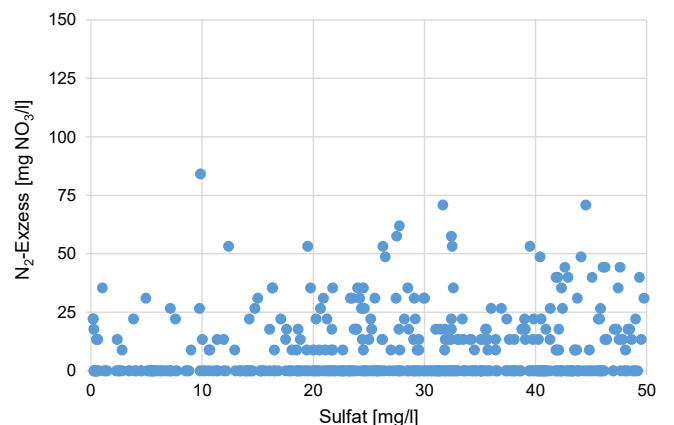


Abb. 12: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Sulfatgehalten < 50 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 460)

N₂-Exzess in Abhängigkeit der Nitratkonzentration

Geringe Nitratkonzentrationen im Grundwasser sprechen entweder für einen geringen Nitratreintrag oder einen hohen Nitratabbau. Bei hohen Nitratkonzentrationen war der Nitratabbau dagegen in der Regel gering.

Von den 962 hinsichtlich des N₂-Exzesses als belastbar eingestuften Proben, wiesen 500 Proben geringe Nitratkonzentrationen in Höhe von < 5 mg/l und 192 Proben hohe Nitratkonzentrationen in Höhe von > 50 mg/l auf (Tab. 15).

Bei 72 % der Proben mit Nitratkonzentrationen < 5 mg/l konnte Nitratabbau nachgewiesen werden. Hier war der Nitratreintrag hoch, so dass Nitratabbau nachgewiesen werden konnte. Bei 28 % der Proben fand dagegen kein nachweisbarer Nitratabbau statt. Hier war der Nitratreintrag gering, so dass aufgrund des fehlenden Nitrates kein Nitratabbau stattfinden konnte (Tab. 15). Von den Proben mit Nitratkonzentrationen < 5 mg/l wiesen 77 % eine Nitratkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Die mittleren N₂-Exzesskonzentrationen unterschieden sich nicht zwischen den Proben mit Nitratkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze und Proben mit Nitratkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze und unterhalb von 5 mg/l (Abb. 13).

Bei Proben mit Nitratkonzentrationen > 50 mg/l fand überwiegend kein Nitratabbau statt. So wiesen 67 % dieser Proben N₂-Exzesskonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze auf. Hier waren die Voraussetzungen für den Nitratabbau nicht gegeben. In den übrigen 33 % der Proben mit Nitratkonzentrationen von > 50 mg/l fand Nitratabbau statt (Tab. 15). Hier fielen die N₂-Exzesskonzentrationen vergleichsweise gering aus. So wiesen 57 % dieser Proben N₂-Exzesskonzentrationen von unter 25 mg NO₃/l auf (Abb. 14).

Bei Proben mit Nitratgehalten zwischen 5 und 50 mg/l kann die Nitratabbauwahrscheinlichkeit weder als hoch noch als gering bezeichnet werden. Hier lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei 58 % der Proben unterhalb und bei 42 % der Proben oberhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 15).

Tab. 15: Anzahl der N₂-Exzessmesswerte von Grundwassermessstellen in Niedersachsen mit und ohne Nitratabbau bei unterschiedlichen Nitratkonzentrationen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

	N ₂ -Exzess Anzahl [n]	Nitratabbau (N ₂ -Exzess > BG)		Kein Nitratabbau (N ₂ -Exzess < BG)	
		Anzahl [n]	Anteil [%]	Anzahl [n]	Anteil [%]
NO ₃ < 5 mg/l	500	358	72	142	28
NO ₃ 5-50 mg/l	270	114	42	156	58
NO ₃ > 50 mg/l	192	60	33	129	67

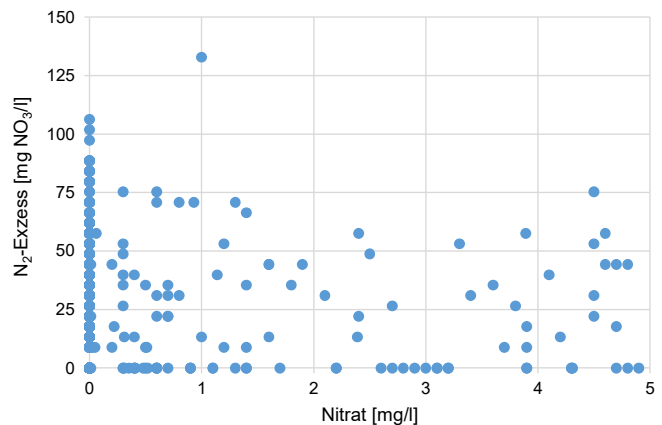


Abb. 13: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Nitratkonzentrationen < 5 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 500)

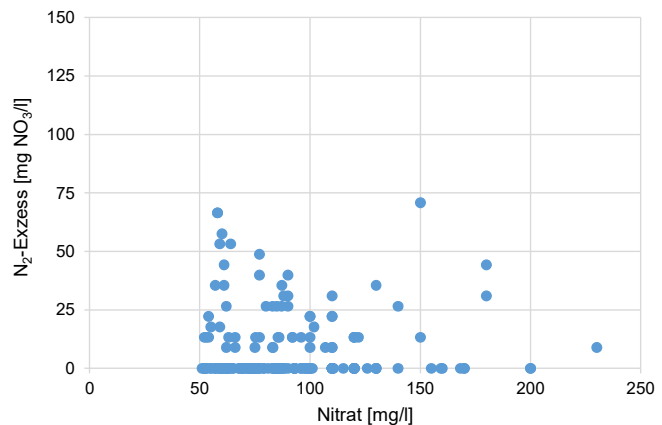


Abb. 14: N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen Niedersachsens mit Nitratkonzentrationen > 50 mg/l im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 192)

Zusammenfassung: N₂-Exzess in Abhängigkeit einzelner Parameter und Parameterkombinationen:

Für die Bestimmung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit wurden in den vorangegangenen Abschnitten mehrere Parameter untersucht, die in Tabelle 16 zusammengefasst sind. Hierbei sind sowohl Einzelparameter als auch Parameterkombinationen aufgeführt. Bezüglich der Kombinationen wird unterschieden, ob beispielsweise Parameter 1 oder Parameter 2 auf Nitratabbau bzw. nicht auf Nitratabbau schließen lassen, oder ob beispielsweise Parameter 1 und Parameter 2 auf Nitratabbau bzw. nicht auf Nitratabbau schließen lassen. Hinsichtlich der Sauerstoffgehalte konnten 750 Proben bzw. 78 % der 962 Proben korrekt eingestuft werden. Von diesen 750 Proben lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei 448 Proben bzw. 47 % über der Bestimmungsgrenze und diese Proben wiesen Sauerstoffgehalte < 2 mg/l und somit eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf. In der Abbildung 15 sind diese Proben mit einem orangenen Kreis dargestellt. Bei 302 bzw. 31 % der 750 korrekt eingestuften Proben lagen die N₂-Exzesskonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze und die Nitratabbauwahrscheinlichkeit wurde aufgrund der Sauerstoffgehalte in Höhe von ≥ 2 mg/l ebenfalls als gering eingestuft. Diese Proben sind in Abbildung 15 mit einem grünen Kreis dargestellt. Bei 212 bzw. 22 % der insgesamt 962 Proben stimmte der N₂-Exzess nicht mit der Nitratabbauwahrscheinlichkeit überein. Hier lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei 87 Proben bzw. 9 % über der Bestimmungsgrenze und die Nitratabbauwahrscheinlichkeit wurde als gering eingestuft. In der Abbildung 15 sind diese Proben mit einem orange-grünen Kreis (orange links, grün rechts) dargestellt. Bei 125 Proben bzw. 13 % lagen die N₂-Exzesskonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze und

die Nitratabbauwahrscheinlichkeit wurde als hoch eingestuft. Diese Proben sind in Abbildung 15 mit einem grün-orangenem Kreis (grün links, orange rechts) dargestellt. Eine Abhängigkeit nach Regionen ist bezüglich der Übereinstimmung bzw. der Nichtübereinstimmung der N₂-Exzesskonzentrationen und der Nitratabbauwahrscheinlichkeit nicht zu erkennen (Abb. 15).

Die Kombination „Sauerstoff oder Eisen“ lieferte nahezu gleiche Ergebnisse als der alleinige Parameter „Sauerstoff“. Während bei dem Parameter Sauerstoff 750 Proben korrekt eingestuft wurden, wurden bei der Kombination aus „Sauerstoff oder Eisen“ 755 Proben korrekt eingestuft. Alle anderen Parameter oder Parameterkombinationen lieferten schlechtere Gesamtergebnisse (Tab. 16).

Neben den bisher aufgeführten Parametern wurde noch geprüft, ob die N₂-Exzesskonzentrationen von der Filterlage abhängig waren. Dies war nicht der Fall. Die mittlere N₂-Exzesskonzentration war zwar bei einer mittleren Filterlage von < 5 m unter Geländeoberkante mit 13 mg NO₃/l deutlich geringer als bei einer mittleren Filterlage von 5 - 20 m unter Geländeoberkante, wo die mittlere N₂-Exzesskonzentration 25 mg NO₃/l betrug. Bei einer mittleren Filterlage von > 20 m unter Geländeoberkante war die mittlere N₂-Exzesskonzentration mit 23 mg NO₃/l jedoch wieder geringer als bei der mittleren Filterlage in Höhe von 5 - 20 m unter Geländeoberkante. Ähnlich verhielt es sich mit dem Anteil der N₂-Exzesskonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze in Abhängigkeit von der Filterlage. Dieser Anteil war bei einer mittleren Filterlage von < 5 m unter Geländeoberkante mit 54 % am größten und bei einer mittleren Filterlage von 5 - 20 m mit 40 % am geringsten. Bei einer mittleren Filterlage von > 20 m unter Geländeoberkante lag dieser Anteil bei 43 %.

Ergebnisse von Stickstoff-Argon-Untersuchungen im Grundwasser Niedersachsens

Tab. 16: Anzahl der N₂-Exzessmesswerte von Grundwassermessstellen in Niedersachsen mit und ohne Nitratabbau bei unterschiedlichen Sauerstoff-, Eisen-, Sulfat- und Nitratkonzentrationen sowie deren Kombinationen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962; hiervon 535 Proben bzw. 56 % mit einer N₂-Exzesskonzentration > BG und 427 Proben bzw. 44 % mit einer N₂-Exzesskonzentration < BG)

	Hohe Nitrat-abbau-wahrsch.	Davon Nitratabbau (N ₂ -Exzess > BG)		Geringe Nitrat-abbau-wahrsch.	Davon kein Nitratabbau (N ₂ -Exzess < BG)		Hohe/geringe Nitrat-abbau-wahrsch.	Davon Nitratabbau / kein Nitratabbau (N ₂ -Exzess > / < BG)	
	[n] ⁽¹⁾	[n]	[%]	[n] ⁽²⁾	[n]	[%]	[n] ^(1,2)	[n]	[%]
O ₂	573	448	78	389	302	78	962	750	78
Fe	384	305	79	418	283	68	802	588	61
SO ₄	498	357	72	460	285	62	958	642	67
NO ₃	500	358	72	192	129	67	692	487	51
O ₂ oder Fe	596	462	78	366	293	80	962	755	78
O ₂ oder SO ₄	739	505	68	223	193	87	962	698	73
O ₂ oder NO ₃	631	466	74	331	262	79	962	728	76
Fe oder SO ₄	663	465	70	299	229	77	962	694	72
Fe oder NO ₃	532	383	72	430	278	65	962	661	69
SO ₄ oder NO ₃	734	481	66	228	174	76	962	655	68
O ₂ , Fe oder SO ₄	751	511	68	211	187	89	962	698	73
O ₂ , Fe, SO ₄ o. NO ₃	782	514	66	180	159	88	962	673	70
O ₂ und Fe	361	291	81	601	357	59	962	648	67
O ₂ und SO ₄	332	300	90	630	395	63	962	695	72
O ₂ und NO ₃	442	340	77	520	325	63	962	665	69
Fe und SO ₄	219	197	90	743	405	55	962	602	63
Fe und NO ₃	352	280	80	610	355	58	962	635	66
SO ₄ und NO ₃	264	234	89	698	397	57	962	631	66
O ₂ , Fe und SO ₄	208	189	91	754	408	54	962	597	62
O ₂ , Fe, SO ₄ u. NO ₃	190	173	91	772	410	53	962	583	61

⁽¹⁾ Hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit: O₂ < 2, Fe > 1, SO₄ > 50 und NO₃ < 5 mg/l;

⁽²⁾ Geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit: O₂ ≥ 2, Fe < 0,1, SO₄ < 50 und NO₃ > 50 mg/l

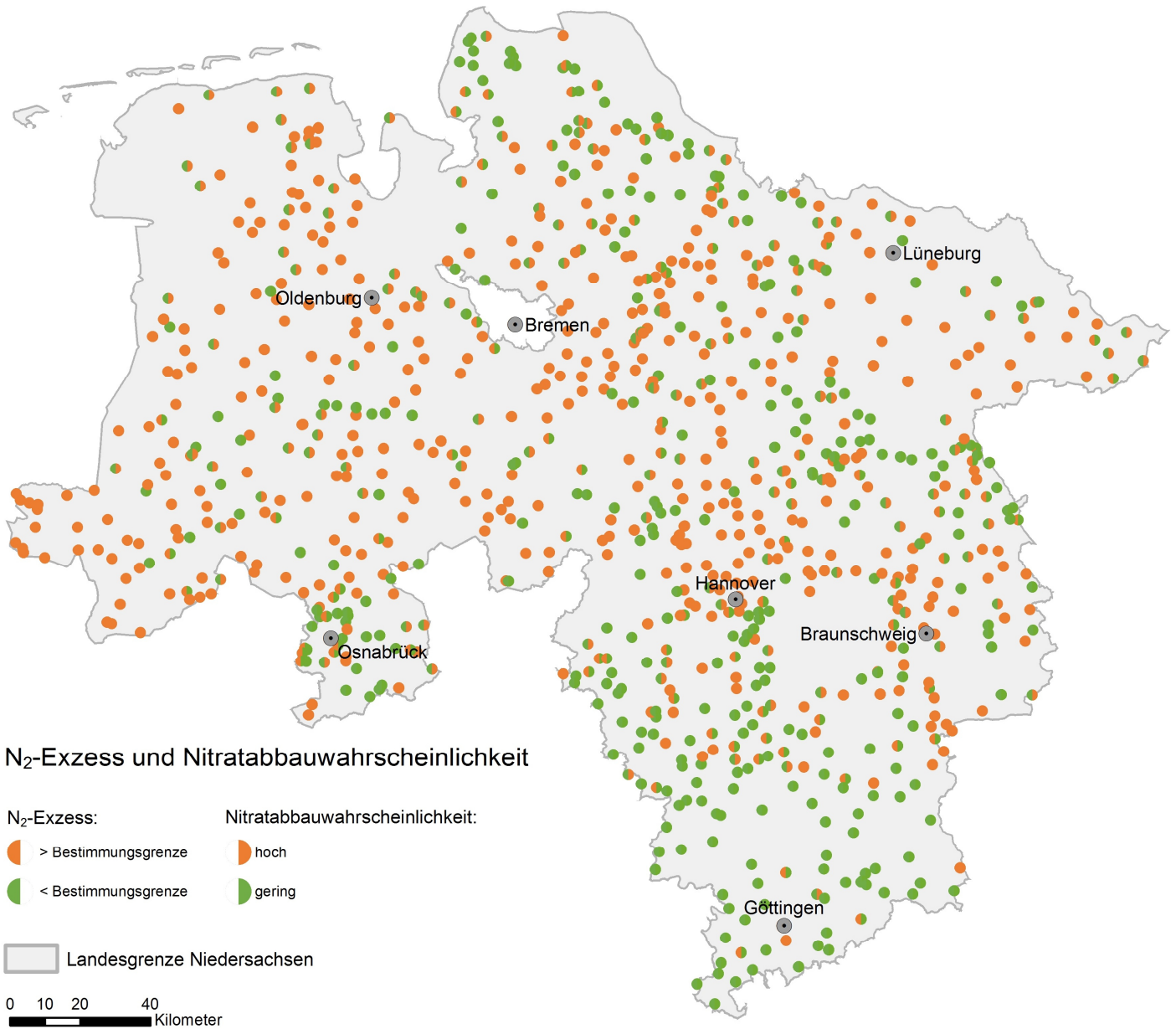


Abb. 15: N₂-Exzesskonzentration und Nitratabbauwahrscheinlichkeit (abgeleitet anhand der Sauerstoffgehalte) von Grundwassermessstellen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 962)

7. Nitratabbauwahrscheinlichkeit der Erfolgskontrollmessstellen und Förderbrunnen des Niedersächsischen Kooperationsmodells

Nitratabbauwahrscheinlichkeit der Erfolgskontrollmessstellen des Niedersächsischen Kooperationsmodells

Für die Erfolgskontrollmessstellen des Niedersächsischen Kooperationsmodells wurde die Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Grundwasser anhand der Sauerstoffgehalte abgeleitet (Abb. 16). Hierbei wurde die Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei Sauerstoffgehalten < 2 mg/l als hoch und bei Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l als gering eingestuft. Diese Einstufung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit gilt nur für die einzelnen Messstellen und kann nicht auf den gesamten Grundwasserleiter übertragen werden. Darüber hinaus lässt sich aus der Nitratabbauwahrscheinlichkeit keine Ableitung über das noch zur Verfügung stehende Nitratabbauvermögen treffen.

Für 1.260 Erfolgskontrollmessstellen des Niedersächsischen Kooperationsmodells lagen Sauerstoffgehalte der Jahre 2013 bis 2018 vor, so dass für diese Messstellen die Nitratabbauwahrscheinlichkeit abgeleitet werden konnte. Die Nitratabbauwahrscheinlichkeit war bei 51 % dieser Grundwassermessstellen gering und bei 49 % hoch. Am höchsten war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit in den Trinkwassergewinnungsgebieten des Lockergesteinsgebietes westlich der Weser. Hier wiesen 57 % der Erfolgskontrollmessstellen eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf. Innerhalb des Lockergesteinsgebietes westlich der Weser war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit vor allem in den Trinkwassergewinnungsgebieten Ostfrieslands und des Emslands hoch. Einzelne Trinkwassergewinnungsgebiete wiesen hier ausschließlich Erfolgskontrollmessstellen mit hoher Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf (Abb. 16). Bei Nitratkonzentrationen < 5 mg/l war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser überwiegend hoch und bei hohen Nitratkonzentrationen von > 50 mg/l war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit dagegen überwiegend gering (Tab. 17).

In den Trinkwassergewinnungsgebieten des Lockergesteinsgebietes östlich der Weser wiesen 45 % der Erfolgskontrollmessstellen eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf. Das Fuhrberger Feld nördlich von Hannover, das für seine Untersuchungen zur Denitrifikation bekannt ist (DVGW 2013, ESCHENBACH 2011, KÖLLE et. al. 1985), wies bei 35 von 39 Erfolgskontrollmessstellen eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf. Ähnlich wie im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser war die

Nitratabbauwahrscheinlichkeit auch im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser bei geringen Nitratkonzentrationen überwiegend hoch und bei hohen Nitratkonzentrationen überwiegend gering (Tab. 17).

In den Trinkwassergewinnungsgebieten des Festgesteinsgebietes war der Anteil an Erfolgskontrollmessstellen mit einer hohen Nitratabbauwahrscheinlichkeit mit 35 % am geringsten. Viele Trinkwassergewinnungsgebiete wiesen hier ausschließlich Erfolgskontrollmessstellen mit geringer Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf (Abb. 16). Rund 70 % der Erfolgskontrollmessstellen wiesen im Festgesteinsgebiet Nitratkonzentrationen zwischen 5 und 50 mg/l auf und bei rund 70 % dieser Messstellen war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit gering (Tab. 17).

Tab. 17: Nitratabbauwahrscheinlichkeit (abgeleitet anhand der Sauerstoffgehalte der Jahre 2013 - 2018) sowie Nitratklassen (2018) der Erfolgskontrollmessstellen des Niedersächsischen Kooperationsmodells (n = 1.260)

Großraum	Nitrat-	Hohe Nitrat-	Geringe Nitrat-
	klasse	abbauwahrscheinlichkeit	abbauwahrscheinlichkeit
		(O ₂ -Gehalte	(O ₂ -Gehalte
		< 2 mg/l)	≥ 2 mg/l)
	[mg/l]	[%]	[%]
Lockergestein westlich der Weser	< 5	29	2
	5 - 50	14	13
	> 50	13	28
	Gesamt	57	43
Lockergestein östlich der Weser	< 5	24	5
	5 - 50	13	19
	> 50	7	32
	Gesamt	45	55
Festgestein	< 5	13	2
	5 - 50	19	49
	> 50	3	14
	Gesamt	35	65
Gesamt	< 5	25	3
	5 - 50	15	20
	> 50	9	28
	Gesamt	49	51

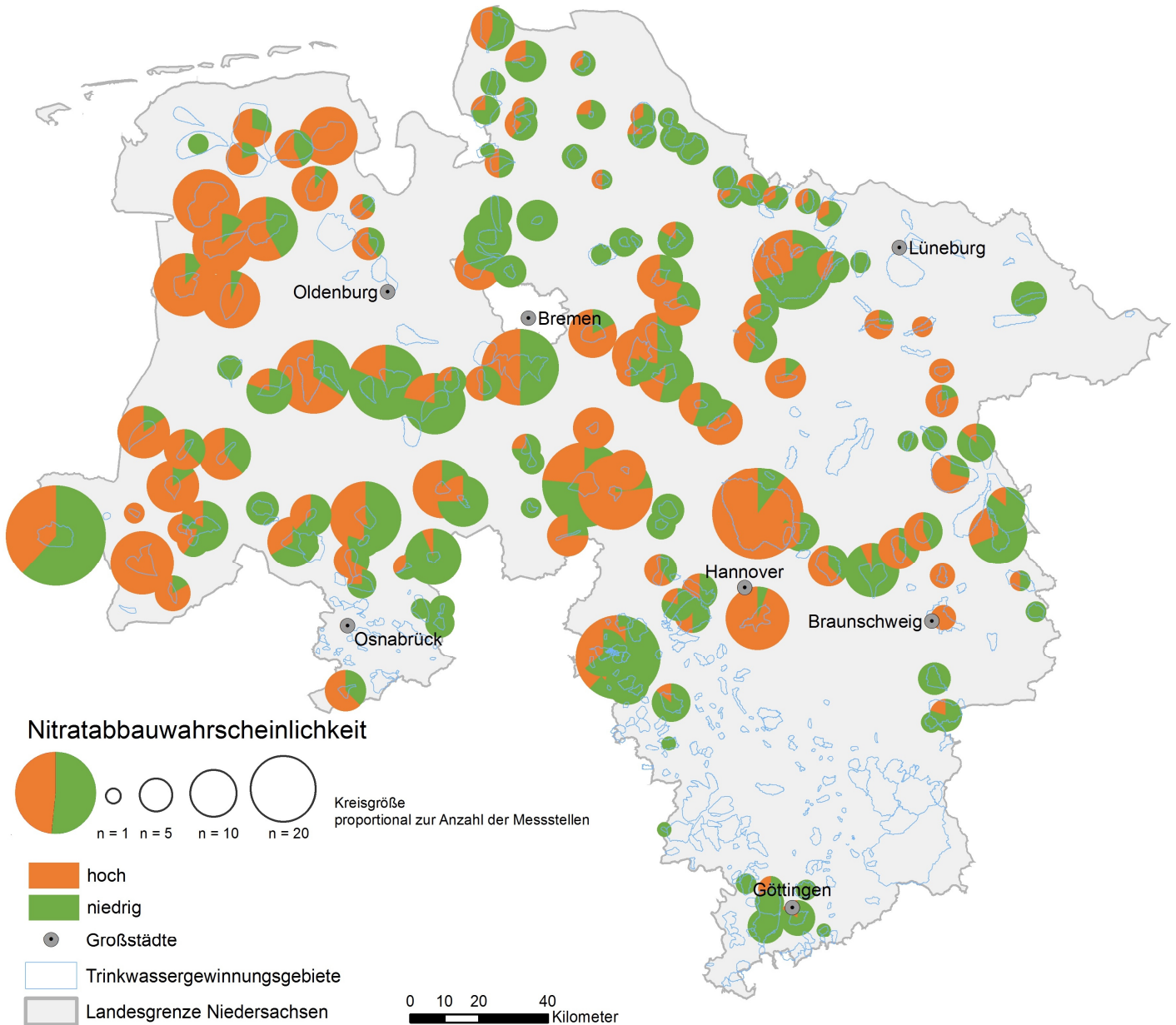


Abb. 16: Nitratabbauwahrscheinlichkeit der Erfolgskontrollmessstellen in den einzelnen Trinkwassergewinnungsgebieten des Niedersächsischen Kooperationsmodells, abgeleitet anhand der Sauerstoffgehalte der Jahre 2013 - 2018 (n = 1.260; hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei Sauerstoffgehalten < 2 mg/l, geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l)

Nitratabbauwahrscheinlichkeit der Förderbrunnen des Niedersächsischen Kooperationsmodells

In den Trinkwassergewinnungsgebieten des Niedersächsischen Kooperationsmodells wurden im Jahr 2018 rund 621 Mio. Kubikmeter Rohwasser gefördert. Hiervon stammten rund 85 % aus Grundwasser, rund 14 % aus Talsperren und rund 1 % aus Quellen.

Die Nitratabbauwahrscheinlichkeit des geförderten Grundwassers wurde für die Förderbrunnen des Nieder-

sächsischen Kooperationsmodells anhand der Sauerstoffgehalte abgeleitet (Abb. 17). Analog zu den Erfolgskontrollmessstellen wurde die Nitratabbauwahrscheinlichkeit der Förderbrunnen bei Sauerstoffgehalten < 2 mg/l als hoch und bei Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l als gering eingestuft. Für die Talsperren und Quellwässer kann die Nitratabbauwahrscheinlichkeit dagegen nicht anhand der Sauerstoffgehalte eingestuft werden. Selbst wenn es in einzelnen Talsperren tiefere Bereiche gibt, in denen Denitrifikation stattfindet, würde die Vermischung mit sauer-

stoffreichem Oberflächenwasser dazu führen, dass ein eventueller Nitratabbau in den Talsperren nicht anhand der Sauerstoffgehalte abgeschätzt werden kann. In Quellwässern kann in unterirdischen Einzugsgebieten ebenfalls Denitrifikation stattfinden. Hier geht der Aufstieg und vor allem der Austritt des Quellwassers in der Regel mit einer Sauerstoffanreicherung einher, so dass ein eventueller Nitratabbau im Quellwasser ebenfalls nicht anhand der Sauerstoffgehalte abgeschätzt werden kann. In den Trinkwassergewinnungsgebieten des Niedersächsischen Kooperationsmodells war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei rund 70 % des geförderten Rohwassers hoch. Somit war dieser Anteil im Rohwasser rund 20 % höher als im Grundwasser (Tab. 17 und 18). Die höhere Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Rohwasser beschränkte sich auf die beiden Lockergesteinsgebiete. So war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Rohwasser des Lockergesteinsgebietes westlich der Weser mit 81 % um 24 % höher als im Grundwasser. Im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Rohwasser mit 78 % um 33 % höher als im Grundwasser. Die höhere Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Rohwasser der beiden Lockergesteinsgebiete geht vor allem auf die größere Filtertiefe der Förderbrunnen und die damit verbundenen geringeren Sauerstoffgehalte zurück. Im Festgesteinsgebiet spielte der Nitratabbau im Rohwasser keine große Rolle. Nur 16 % des geförderten Rohwassers wies eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf (Tab. 18). Im Grundwasser betrug dieser Anteil 35 % (Tab. 17). Im Festgesteinsgebiet wird das Rohwasser vor allem aus Karst- und Kluftgrundwasserleitern gefördert. Hier sind die Sauerstoffgehalte generell höher und damit die Nitratabbauwahrscheinlichkeit generell niedriger als in den Porengrundwasserleitern der Lockergesteinsgebiete.

In den beiden Lockergesteinsgebieten wiesen 58 % der Trinkwassergewinnungsgebiete eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit des geförderten Rohwassers auf, 14 % eine geringe, und in 28 % der Trinkwassergewinnungsgebiete war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit des Rohwassers zum Teil hoch und zum Teil gering (Abb. 17). Die Nitratkonzentrationen lagen im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei 75 % der Fördermenge unter 5 mg/l. Hiervon war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei 69 % der Fördermenge hoch und bei 6 % gering. Im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser wiesen sogar 92 % der Fördermenge, Nitratkonzentrationen von unter 5 mg/l

auf. Hiervon war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei 75 % der Fördermenge hoch und bei 17 % gering. Im Festgesteinsgebiet lagen die Nitratkonzentrationen dagegen bei 85 % der Fördermenge zwischen 5 und 50 mg/l. Hiervon war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit lediglich bei 6 % hoch, während 79 % der Fördermenge eine geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit aufwies. Rohwasser mit Nitratkonzentrationen von über 50 mg/l wurde in Niedersachsen weder in den beiden Lockergesteinsgebieten noch im Festgesteinsgebiet in nennenswertem Umfang gefördert und wenn doch, dann war die Nitratabbauwahrscheinlichkeit gering (Tab. 18).

Tab. 18: Nitratabbauwahrscheinlichkeit (abgeleitet anhand der Sauerstoffgehalte der Jahre 2013 - 2018) sowie Nitratklassen (2018) der Rohwassermenge der Förderbrunnen des Niedersächsischen Kooperationsmodells (Rohwasserförderung der Brunnen im Jahr 2018 = 530 Mio. m³)

Großraum	Nitrat-	Hohe Nitrat-	Geringe Nitrat-
	klasse	abbauwahrscheinlichkeit	abbauwahrscheinlichkeit
		(O ₂ -Gehalte < 2 mg/l)	(O ₂ -Gehalte ≥ 2 mg/l)
	[mg/l]	[%]	[%]
Lockergestein westlich der Weser	< 5	69	6
	5 - 50	12	12
	> 50	0	1
	Gesamt	81	19
Lockergestein östlich der Weser	< 5	75	17
	5 - 50	3	4
	> 50	0	0
	Gesamt	78	22
Festgestein	< 5	10	4
	5 - 50	6	79
	> 50	0	1
	Gesamt	16	84
Gesamt	< 5	62	11
	5 - 50	7	19
	> 50	0	1
	Gesamt	70	30

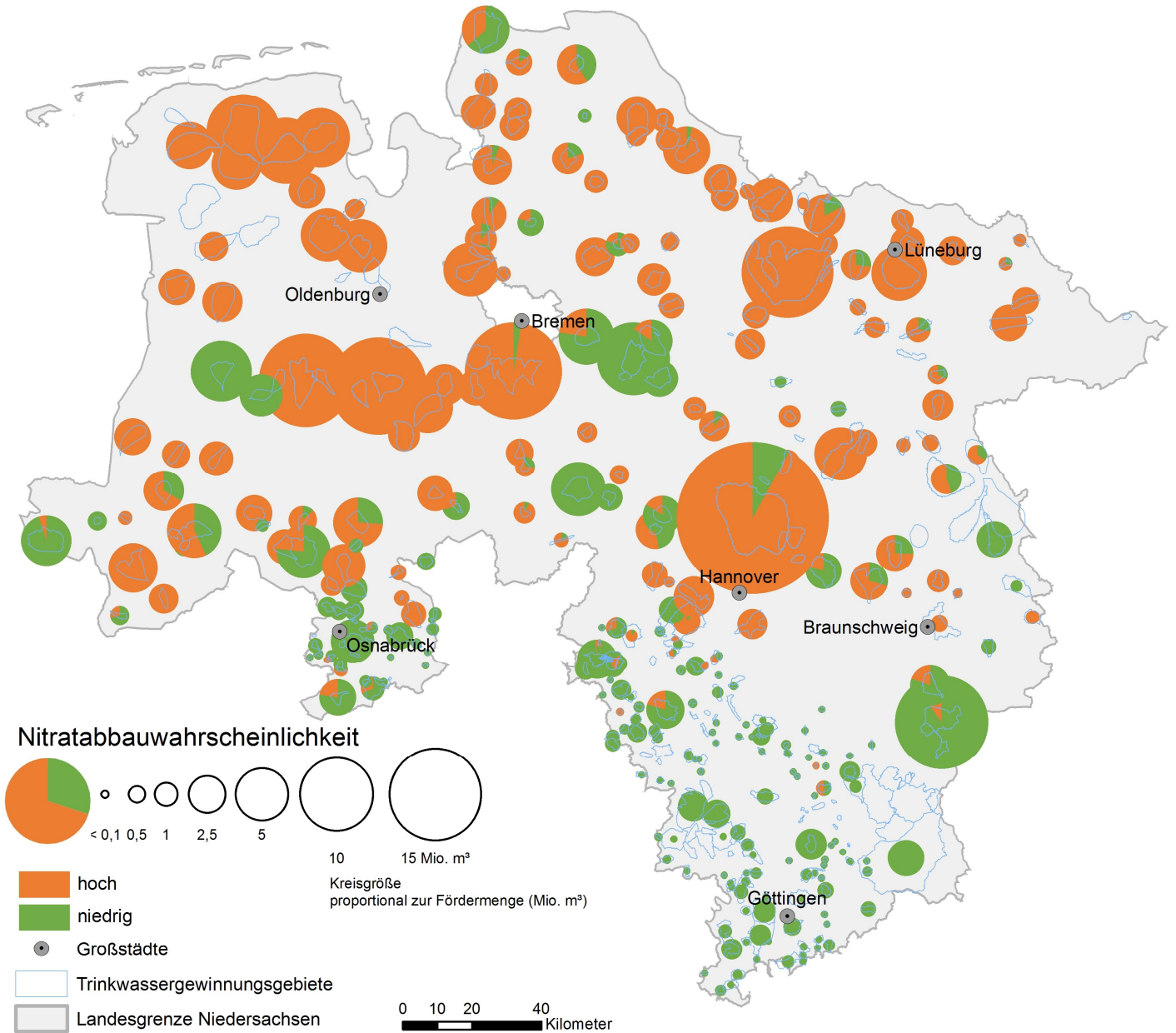


Abb. 17: Nitratabbauwahrscheinlichkeit der Rohwasserförderung in den einzelnen Trinkwassergewinnungsgebieten des Niedersächsischen Kooperationsmodells, abgeleitet anhand der Sauerstoffgehalte der Jahre 2013 - 2018 (Rohwasserförderung der Brunnen im Jahr 2018 = 530 Mio. m³; hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei Sauerstoffgehalten < 2 mg/l, geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l)

8. Fazit und Ausblick

Der vorliegende Bericht bietet einen Überblick über die Ergebnisse von 962 als belastbar eingestuften Stickstoff-Argon-Untersuchungen von Grundwassermessstellen in Niedersachsen im Zeitraum 2016 bis 2019. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die Nitratabbauwahrscheinlichkeit im Grund- und Rohwasser für die Trinkwassergewinnungsgebiete des Niedersächsischen Kooperationsmodells anhand der gemessenen Sauerstoffgehalte abgeschätzt.

Bei der Stickstoff-Argon-Methode werden die Gase Stickstoff und Argon gemessen. Aus diesen gemessenen Werten wird ein oberer und ein unterer Wert des N₂-Exzesses berechnet (vgl. Gl. 3.1 und Gl. 3.2, Kapitel 3), wobei der Mittelwert dieser beiden Berechnungen dem Ergebnis der Stickstoff-Argon-Methode entspricht. Aus dieser Mittelwertberechnung ergibt sich eine Unsicherheit des N₂-Exzesses, die gemäß Gleichung 3.3 berechnet werden kann (vgl. Kapitel 3).

Die Stickstoff-Argon-Methode erlaubt die Quantifizierung des Nitratabbaus im Grundwasser und zusammen mit der gemessenen Nitratkonzentration kann die Nitratreintragskonzentration bestimmt werden. Vor allem in den Fällen, in denen das gesamte eingetragene Nitrat denitrifiziert wird, liefern die Ergebnisse der Stickstoff-Argon-Methode wichtige Informationen zum Nitratreintrag und zur Wirkung von Grundwasserschutzmaßnahmen. Die Stickstoff-Argon-Methode liefert dagegen keine Aussagen darüber, wie lange noch von einem Nitratabbau auszugehen ist. Die Dauer des Nitratabbauvermögens ist abhängig von der Menge an reaktivem Material (z.B. organisch gebundener Kohlenstoff oder Pyrit), der Erreichbarkeit des reaktiven Materials durch die Bakterien (hydraulischer Zugang), der Oberflächengröße des reaktiven Materials, das für die Bakterien zugänglich ist (biochemische Verfügbarkeit) und nicht zuletzt von der Höhe des Nitratreintrages (DWA 2015).

In den beiden Kapiteln 6 und 7 wurde gezeigt, dass der Nitratabbau im Grundwasserleiter in hohem Maße von den Sauerstoffgehalten im Grundwasser abhängig ist. So ist die Nitratabbauwahrscheinlichkeit in der Regel bei Sauerstoffgehalten < 2 mg/l hoch und bei Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l gering. Bei Sauerstoffgehalten < 2 mg/l

gibt die Stickstoff-Argon-Methode Aufschluss darüber, ob und in welchem Maße Denitrifikation stattfand. Bei Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l haben die Ergebnisse dieses Berichtes gezeigt, dass der N₂-Exzess am ehesten im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei Nitratkonzentrationen < 5 und 5 - 50 mg/l sowie im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser bei Nitratkonzentrationen < 5 mg/l nachzuweisen war. Dagegen lagen die N₂-Exzesskonzentrationen bei Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l im Festgesteinsgebiet sowie im Lockergesteinsgebiet östlich der Weser bei Nitratkonzentrationen über 5 mg/l und im Lockergesteinsgebiet westlich der Weser bei Nitratkonzentrationen > 50 mg/l überwiegend unterhalb der Bestimmungsgrenze (Tab. 19).

Tab. 19: Mittlere N₂-Exzesskonzentrationen von Grundwassermessstellen mit Sauerstoffgehalten ≥ 2 mg/l in Niedersachsen in Abhängigkeit der Nitratkonzentrationen im Zeitraum 2016 - 2019 (n = 389)

	N ₂ -Exzess [mg Nitrat/l]*		
	Locker-gestein westl. der Weser	Locker-gestein östl. der Weser	Fest-gestein
< 5 mg NO ₃ /l	27	15	< BG
5 - 50 mg NO ₃ /l	10	< BG	< BG
> 50 mg NO ₃ /l	< BG	< BG	< BG

* Werte < Bestimmungsgrenze (BG) gingen mit der halben Bestimmungsgrenze in die Mittelwertberechnung ein

In naher Zukunft sollen die Erfolgskontroll- und Referenzmessstellen zum wiederholten Male untersucht werden, da die Analytik von Stickstoff und Argon bei der Erstuntersuchung nicht zufriedenstellend funktionierte und diese ersten Analyseergebnisse verworfen wurden. Darüber hinaus plant der NLWKN die Durchführung weiterer Stickstoff-Argon-Untersuchungen in Niedersachsen. Auch in anderen Bundesländern wird die Stickstoff-Argon-Methode immer häufiger angewendet.

9. Literaturverzeichnis

- DVGW 2013 / DEUTSCHER VEREIN DES GAS- UND WASSERFACHES E. V. (Hrsg.) (2013): Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleitern. Abschlussbericht im DVGW F&E-Vorhaben W1/06/08.
- DWA 2015 / DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL E.V. (Hrsg.) (2015): Stickstoffumsatz im Grundwasser. DWA-Themen T 2/2015. Hennef
- ESCHENBACH 2011 / ESCHENBACH, W. (2011): Bestimmung der langfristigen Denitrifikationskapazität von Lockergesteinsaquiferen anhand von ^{15}N -Tracerexperimenten an Grundwassermessstellen - Entwicklung einer neuen Methode für die Praxis zur Identifizierung denitrifizierender Bereiche. Endbericht zur Vorlage bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt.
- GRÖGER-TRAMPE & HEUMANN 2018 / GRÖGER-TRAMPE, J. & HEUMANN, S. (2018): N_2/Ar Check - Ein Tool zur Auswertung und Qualitätssicherung von Ergebnissen der N_2/Ar -Methode. Poster anlässlich der FH-DGGV Tagung in Bochum vom 21.-24.03.2018
- GRÖGER-TRAMPE 2019 / GRÖGER-TRAMPE, J. (2019): Schriftliche Mitteilung vom 11.07.2019: N_2/Ar -Check (1.20 beta).
- KÖLLE et. al. 1985 / KÖLLE, W., STREBEL, O. & BÖTTCHER, J. (1985): Formation of sulfate by microbial denitrification in a reducing aquifer. *Water Supply*, 3: 35 - 40.
- NLWKN 2019 / NIEDERSÄCHSISCHER LANDESBETRIEB FÜR WASSERWIRTSCHAFT, KÜSTEN- UND NATURSCHUTZ (2019): Trinkwasserschutzkooperationen in Niedersachsen. Grundlagen des Kooperationsmodells und Darstellung der Ergebnisse. Grundwasser Band 34. Norden
- NLWKN 2020 / NIEDERSÄCHSISCHER LANDESBETRIEB FÜR WASSERWIRTSCHAFT, KÜSTEN- UND NATURSCHUTZ (2020): Trinkwasserschutzkooperationen in Niedersachsen. Grundlagen des Kooperationsmodells und Darstellung der Ergebnisse. Grundwasser Band 34. Aktualisierung der Tabellen und Abbildungen. Norden
- OEST et. al. 2019 / OEST, J., ELBRACHT, J., SCHLOEMER, ST., ILLING, C. & BLUMENBERG, M. (2019): Methan im Grundwasser Niedersachsens. *GeoBerichte* 35, Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie. Hannover
- WEISS 1970 / WEISS, R.F. (1970): The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and sea water, *Deep Sea Res.*, 17, 721-735.
- WEYMANN et. al. 2008 / WEYMANN, D., WELL, R., FLESSA, H., VON DER HEIDE, C., DEURER, M., MEYER, K., KONRAD, C. & WALTHER, W. (2008): Groundwater N_2O emission factors of nitrate-contaminated aquifers as derived from denitrification progress and N_2O accumulation, *Biogeosciences*, 5, 1215-1226.