

LAWA

**Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser**

Ständiger Ausschuss „Grundwasser und Wasserversorgung (AG)“



**Konzept zur Beurteilung der Grundwassergüte  
anhand weiterer Stoffgehalte  
unter Berücksichtigung eines  
möglichen Nitratabbaus**

Stand 06. Februar 2018

beschlossen auf der 155. LAWA-Vollversammlung am 14./15.03.2018

**Kleingruppe „Nitrat“**

**Mitglieder**

Wolfgang Feuerstein (BW)

Lars Germershausen (NI)

Ulrich Hauschild (TH)

Gaby Burucker (MV)

Jörg Neumann (BY)

Peter Neumann (NW)

Wolfgang Plaul (RP)

Harald Rückert (HE)

Frank Steinmann (SH)

Rüdiger Wolter (UBA)

# **Konzept zur Beurteilung der Grundwassergüte anhand weiterer Stoffgehalte unter Berücksichtigung eines möglichen Nitratabbaus**

## **1 Veranlassung und Zielsetzung**

## **2 Fachliche Grundlagen**

- 2.1 Nitratabbauemechanismen und deren Auswirkungen auf die Grundwasserbeschaffenheit (incl. Mechanismen, die die Freisetzung und Mobilisierung von Schwermetallen incl. Uran und andere Schwermetalle berücksichtigen)
- 2.2 Auswahl von Parametern, die näher betrachtet werden sollten
- 2.3 Datenbasis
- 2.4 Zusammenhänge zwischen Einzelparametern (Korrelationsberechnung)

## **3 Methodik zur Identifizierung von Messstellen, an denen ein Nitratabbau wahrscheinlich ist**

- 3.1 Klassifizierung der Messstellen (Festlegung von Grenzkonzentrationen für Sauerstoff und Eisen)
- 3.2 Abschätzung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit (Umsetzung und Ergebnisse der Bewertung – Häufigkeitsverteilung, Karte)
- 3.3 Ergänzende Auswertungen – Verifizierung durch N<sub>2</sub>/Ar Untersuchungen. Prüfung der Bewertungsergebnisse anhand der Ergebnisse von N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen

## **4 Beurteilung der Grundwassergüte**

- 4.1 Gemeinsame Bewertung von Stoffen, deren Konzentration im Grundwasser durch den Nitratabbau beeinflusst wird
- 4.2 Einbeziehung von Trends in die Bewertung der Grundwassergüte
- 4.3 Offene Fragen bei der Beurteilung der Grundwassergüte

## **5 Zusammenfassung und Empfehlungen**

## **6 Literatur**

### **Anhänge I und II**

## 1 Veranlassung und Zielsetzung

Die 85. Umweltministerkonferenz hat die LAWA gebeten, „eine Auswahl und erste Auswertung von im Grundwasser messbaren Parametern vorzunehmen, die im Zuge des Nitratabbaus im Boden und im Grundwasser Konzentrationsänderungen erfahren.“ Die Umweltministerinnen, -minister und Senatoren der Länder halten es für die Beurteilung der Grundwassergüte für erforderlich, nicht nur den Nitratgehalt, sondern auch Sulfatkonzentrationen sowie weitere Stoffgehalte, zum Beispiel von Ammonium und Uran, in die Beurteilung einzubeziehen. Die LAWA VV hat in ihrer 152. Sitzung im September 2016 die Bitte der UMK an den LAWA AG weitergegeben, der die Kleingruppe (KG) „Nitrat“ um die Bearbeitung dieser Thematik gebeten hat.

Bereits vor dem Arbeitsauftrag der UMK, wurde bei der Vorbereitung des EU-Nitratberichts 2016 die mögliche Bedeutung des Nitratabbaus für die Bewertung der Grundwasserbeschaffenheit diskutiert. Um die Bedeutung des Nitratabbaus für die Nitratbelastung des Grundwassers in Deutschland besser beurteilen zu können, wurden die Bundesländer bereits 2015 gebeten, neben den Nitratgehalten die Untersuchungsergebnisse für die Parametern Ammonium, Sulfat, Chlorid, Sauerstoff, Eisen und Mangan für den Zeitraum von 2008 bis 2014 zur Verfügung zu stellen.

Die KG „Nitrat“ hat auf der Basis verfügbarer Daten, Literaturangaben (siehe Literaturverzeichnis) und eigener Messungen in einem ersten Arbeitsschritt einige wichtige Stoffe identifiziert, die im Zuge des Nitratabbaus im Grundwasser Konzentrationsveränderungen erfahren. Die von den Ländern bereitgestellten Daten für die Parameter Ammonium, Sulfat, Chlorid, Sauerstoff, Eisen und Mangan aus dem neuen EU-Nitratmessnetz (Teilmessnetz Landwirtschaft des neuen EUA-Messnetzes) bildeten die Basis für die weiteren Arbeiten. Bereits bei den ersten Auswertungen wurde deutlich, dass ein Nitratabbau nur an einem Teil der Messstellen stattfindet und erhöhte Konzentrationen von Sulfat oder Ammonium nicht immer in Zusammenhang mit Nitratabbauprozessen stehen müssen. Ob im Grundwasser tatsächlich Nitratabbauprozesse stattfinden, kann mit den bisher üblichen Grundwasseruntersuchungsprogrammen in der Regel nicht direkt festgestellt werden. Die erste Arbeitsaufgabe bestand deswegen darin, mit Hilfe statistischer Methoden für jede Messstelle zu bewerten, ob die Voraussetzungen für einen Nitratabbau gegeben sind oder nicht. Erst in den darauf folgenden Arbeitsschritten konnte dann ermittelt werden, welche Auswirkungen der Nitratabbau auf Stoffe haben kann, deren Konzentration im Grundwasser maßgeblich durch Nitratabbauprozesse beeinflusst wird.

## 2 Fachliche Grundlagen

### 2.1 Nitratabbaumechanismen und deren Auswirkungen auf die Grundwasserbeschaffenheit

Unter Denitrifikation (Nitratabbau) versteht man die mikrobiell katalysierte Reduktion des im Nitrat bzw. Nitrit gebundenen Stickstoffs zu gasförmigen Verbindungen wie NO, N<sub>2</sub>O (Lachgas) und N<sub>2</sub> (Abbildung 1). Voraussetzung für den erst unter weitgehend anaeroben (sauerstoffarmen) Verhältnissen ablaufenden Denitrifikationsprozess ist das Zusammentreffen von Nitrat und geeigneten Reduktionsmitteln (**Elektronendonatoren**), die als Substrate (Nährstoffe) für Wachstum und Energiestoffwechsel der beteiligten Bakterien dienen.

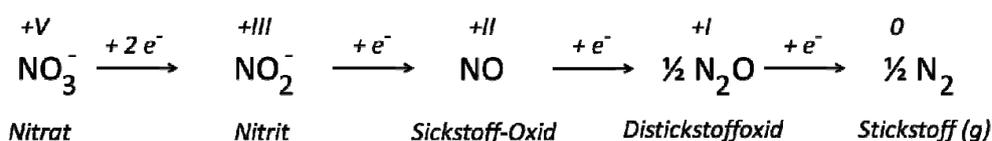
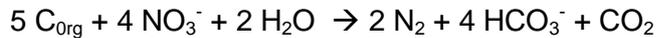


Abbildung 1: Denitrifikations-Reaktionskette, römische Ziffern geben die Oxidationsstufe des Stickstoffs im Molekül an, Quelle: DWA (2015)

Die für die Reduktion des Stickstoffs erforderlichen Elektronen können grundsätzlich durch zwei unterschiedliche Abbaumechanismen zur Verfügung gestellt werden:

- **Chemo-organotrophe Denitrifikation**

Als Elektronenlieferant dient organisch gebundener Kohlenstoff ( $C_xH_yO_z$ ). Schematisch verläuft der mikrobielle Abbau durch Denitrifikanten wie folgt:



Es entsteht u.a. Hydrogencarbonat, das aus der analytisch bestimmtem Säurekapazität bis pH 4,3 ( $K_{S4,3}$ ) berechnet werden kann (siehe Anhang II).

- **Chemo-lithotrophe Denitrifikation**

Als Elektronenlieferant dienen anorganische Verbindungen, vor allem reduzierte Schwefelverbindungen wie Pyrit ( $FeS_2$ ). Diese werden durch Schwefelbakterien oxidiert und es entsteht u.a. Sulfat:



Bei der autotrophen chemo-lithotropen Denitrifikation müssen ausreichende Mengen an Sulfiden – in der Regel Pyrit oder Markasit – für den Ablauf der Reaktion zur Verfügung stehen. Bei der heterotropen chemo-organotropen Denitrifikation ist eine organische Kohlenstoffquelle erforderlich. Mit zunehmender Erschöpfung der Sulfide oder der Kohlenstoffvorräte im Grundwasserleiter wird auch die Denitrifikationskapazität aufgezehrt und mit einem Durchbruch der Nitratkonzentration im Abstrom gelegener Grundwassermessstellen ist zu rechnen. Die chemo-organotrophe Nitratreduktion ist zwar energetisch günstiger, zahlreiche Studien [DWA 2015] haben aber gezeigt, dass die Umsetzung des Pyrits in der Regel schneller erfolgt (z.B. APPELO & POSTMA, D (1996) sowie DWA (2015), Wisotzky, F. (1994))

Beide Reaktionen können je nach Verfügbarkeit von organischem oder anorganischem Substrat in einem Grundwasserleiter auch parallel ablaufen.

Umfassende Hinweise über die beim Nitratabbau stattfindenden Prozesse sind in [DWA 2015] beschrieben.

## **2.2 Auswahl von Parametern, die näher betrachtet werden sollten**

Zur Feststellung, ob ein Grundwasser reduzierend oder teilreduzierend ist, so dass die theoretischen Voraussetzungen für einen Nitratabbau gegeben sind, wurden im ersten Schritt die Konzentrationen von Sauerstoff, Eisen und Mangan, ggf. auch das Redoxpotenzial, Nitrit und Ammonium betrachtet. Weitere Parameter wie Eisensulfide, gelöster organischer Kohlenstoff (DOC), Phosphat, Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC), pH-Wert, Temperatur, Leitfähigkeit oder Metalle wie Nickel, Kobalt, Cadmium, Uran sowie auch das Metalloid (Halbmetall) Arsen oder Aluminium können zur Beurteilung der jeweiligen, stickstoffinduzierten Abbau- bzw. Folgeprozesse in Abhängigkeit vom jeweiligen Grundwassermilieu beitragen. Chlorid und Kalium können Hinweise auf die Eintragungssituation von Nitrat geben, da sie als Düngemittelbestandteil oft gleichzeitig ins Grundwasser gelangen.

In welchem Umfang die beschriebenen Denitrifikationsprozesse ablaufen, kann anhand einer einzelnen Analyse der oben genannten Parameter jedoch nicht beurteilt werden. Hierfür sind Konzentrationsverläufe über möglichst lange Zeiträume erforderlich. Bei der Beurteilung der Konzentrationsveränderungen sind auch immer die natürlichen Hintergrundgehalte der relevanten Parameter zu berücksichtigen.

## **2.3 Datengrundlagen**

Von den Bundesländern wurden für insgesamt 661 Messstellen vollständige Datensätze für die Parameter Nitrat, Ammonium, Sulfat, Chlorid, Sauerstoff, Eisen und Mangan bereitgestellt. Da zum Zeitpunkt der Datenabfrage der Arbeitsauftrag der UMK noch nicht bekannt war, wurden Angaben zu den Konzentrationen von Hydrogencarbonat, Uran und anderen Metallen, die für eine Bewertung der Grundwassergüte zusätzlich von Bedeutung sein könnten, nicht abgefragt.

## **2.4 Zusammenhänge zwischen Einzelparametern (Korrelationsberechnung)**

Mit Hilfe der klassischen hydrochemischen Untersuchungen kann nicht unmittelbar gemessen werden, ob an einer Messstelle Nitratabbau stattfindet. Es war deswegen das erste Ziel der KG, mit Hilfe von statistischen Methoden die Messstellen zu identifizieren, an denen mit einem Nitratabbau und damit einer Veränderung der Grundwassergüte zu rechnen ist.

Die Einzugsgebiete aller hier betrachteten Messstellen werden von landwirtschaftlichen Nutzungen dominiert (EU-Nitratmessnetz). Es ist deswegen davon auszugehen, dass an allen Messstellen ein mehr oder weniger großer Stickstoffeintrag erfolgt, der jedoch jeweils zu sehr unterschiedlichen Nitratkonzentrationen im Grundwasser führt. Grundsätzlich sollte die Höhe der Nitratgehalte umgekehrt proportional zur Höhe des Nitratabbaus sein. Untersuchungen des LLUR in Schleswig-Holstein (Steinmann 2016) haben gezeigt, dass die Höhe der Nitratgehalte des Grundwassers in hohem Maße von der Denitrifikationsleistung des Grundwasserleiters abhängig ist.

Es wurde deswegen zunächst geprüft, für welche Parameter ein statistischer Zusammenhang mit den beobachteten Nitratgehalten besteht. Insgesamt sind Zusammenhänge zwischen dem Nitratgehalt der Proben und den Parametern Eisen und Sauerstoff zu erkennen. Allerdings sind die Korrelationen von Eisen zu Nitrat bzw. Sauerstoff zu Nitrat zwar statistisch signifikant, jedoch mit einem Bestimmtheitsmaß ( $r^2$ ) von etwa 0,6 relativ schwach. Die ebenfalls untersuchten Korrelationen zu Mangan und Sulfat sind im untersuchten Datensatz nicht signifikant und wurden deswegen für die folgenden Abschätzungen zum Nitratabbau nicht weiter verwendet.

## **3 Methodik zur Identifizierung von Messstellen, an denen ein Nitratabbau wahrscheinlich ist**

### **3.1 Klassifizierung der Messstellen**

Allein anhand der Nitratgehalte im Grundwasser einer Messstelle kann keine Aussage zu einem potentiellen Nitratabbau getätigt werden. Berechnungen der Korrelationen zwischen den verschiedenen Parametern und den Nitratkonzentrationen ergaben, dass die Zusammenhänge zwischen Sauerstoff- ( $O_2$ ) und Nitratgehalten ( $NO_3^-$ ) sowie zwischen Eisen- (Fe) und Nitratgehalten zwar erkennbar sind, von anderen Einflussfaktoren jedoch stark überlagert werden können. Da andere Parameter, wie z.B. Sulfat, Mangan und Ammonium nur in geringem Umfang mit den Nitratgehalten korreliert sind, wurde der Fokus zur Einstufung der Messstellen auf die beiden Parameter  $O_2$  und Fe gelegt.

Die KG hat nach Kriterien gesucht, mit deren Hilfe auf Basis vorhandener Messwerte Messstellen identifiziert werden können, an denen ein Nitratabbau zu erwarten ist. Aus verschiedenen Literaturangaben (siehe Literaturliste), ergänzt durch statistische Auswertungen der Messergebnisse aus dem neuen EU-Nitratmessnetz, wurden Konzentrationsbereiche für

die Parameter O<sub>2</sub> und Fe abgeleitet, die eine Zuordnung der Messstellen in Nitratabbauwahrscheinlichkeitsklassen (geringe, mittlere und hohe Abbauwahrscheinlichkeit) ermöglichen sollen. Mit Hilfe der Parameterkombination O<sub>2</sub> und Fe werden Hinweise auf reduzierende Verhältnisse im Grundwasserleiter gegeben.

Angelehnt u.a. an HLUG 2015 wurden folgende Konzentrationsbereiche festgelegt:

Hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit:

O<sub>2</sub>: ≤ 1,5 mg/l

Fe: > 0,1 mg/l

Mittlere Nitratabbauwahrscheinlichkeit:

O<sub>2</sub>: > 1,5 - 5 mg/l

Fe: ≤ 0,1 – 0,005 mg/l

Geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit:

O<sub>2</sub>: > 5 mg/l

Fe: ≤ 0,005 mg/l

Für die Zuordnung der Messstellen in die Nitratabbauwahrscheinlichkeitsklassen wurden verschiedene Methoden getestet. Im Folgenden werden stellvertretend zwei Methoden vorgestellt.

Bei der ersten Methode („Parameter-Verknüpfung“) erfolgt die Klassifizierung der Messstellen, indem die Parameter O<sub>2</sub> und Fe durch eine UND-Verknüpfung selektiert und anhand der Konzentrationsbereiche in die drei Abbauwahrscheinlichkeitsklassen eingeteilt werden.

Ein gravierender Nachteil dieser Methode ist, dass nur 376 der ursprünglich 661 Messstellen bewertet werden können, da bestimmte Konzentrationen in der UND-Kombination nicht erfasst werden können. Dies ist z.B. dann der Fall, wenn die Sauerstoffkonzentration kleiner als 1,5 mg/l ist (hohe Abbauwahrscheinlichkeit) und die Eisenkonzentration gleichzeitig zwischen 0,1 und 0,005 mg/l liegt (mittlere Abbauwahrscheinlichkeit). Eine derartige Probe kann keiner der drei Kategorien eindeutig zugeordnet werden.

In den Abbildungen 3.1 und 3.2 sind die Ergebnisse dieser „Parameter-Verknüpfung“ dargestellt. Die Konzentrationsklasse 0-25 mg NO<sub>3</sub>/l enthält im Vergleich zu den übrigen Konzentrationsklassen die größte Anzahl von Messstellen mit einer hohen „Nitratabbauwahrscheinlichkeit“ (Abb. 3.1).

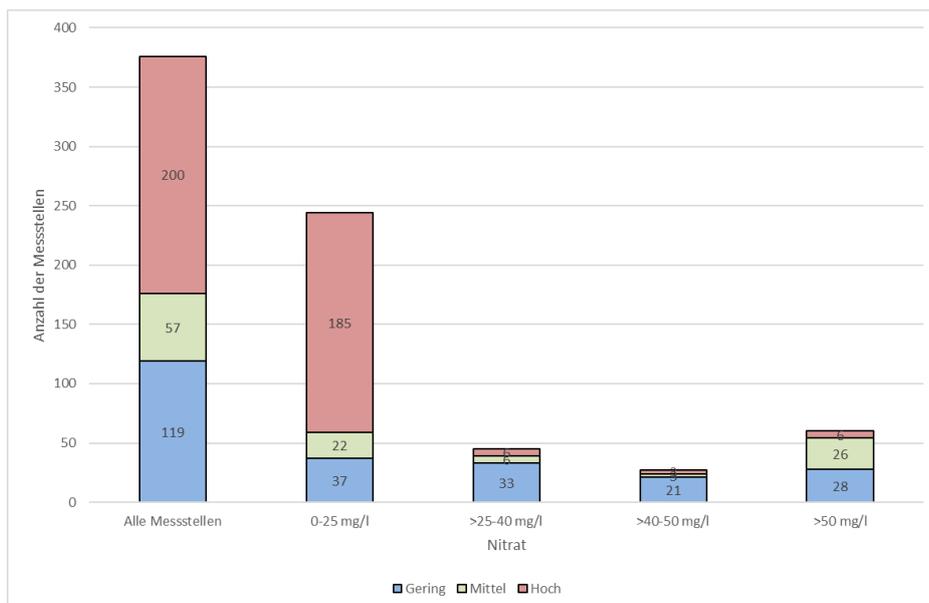


Abb. 3.1: Anzahl von Grundwassermessstellen, mit einer geringen, mittleren bzw. hohen Nitratabbauwahrscheinlichkeit (Klassifikationsschema siehe oben) für alle Messstellen des EU-Nitratmessnetzes (erste Säule von links) und jeweils separat für die einzelnen

*Nitratkonzentrationsklassen des EU-Nitratberichts. Ergebnisse der Klassifikation mit Hilfe der „Parameter-Verknüpfung“ von O<sub>2</sub> und Fe.*

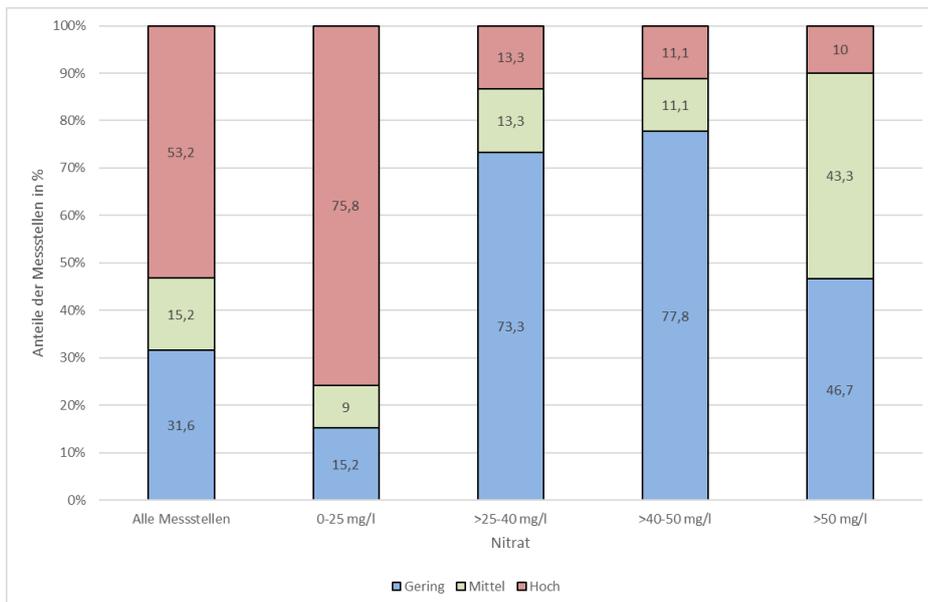


Abb. 3.2: Wie Abbildung 3.1 jedoch für jede Klasse normiert auf jeweils 100 %.

Der prozentuale Anteil der Messstellen mit einer hohen Nitratabbauwahrscheinlichkeit ist in der Nitratkonzentrationsklasse 0-25 mg/l mit ca. 76 % wesentlich größer als in den anderen Klassen, bei denen die Anteile lediglich zwischen 10 % und ca. 13 % liegen (Abb. 3.2). In den beiden Konzentrationsklassen >25-40 mg NO<sub>3</sub>/l und >40-50 mg NO<sub>3</sub>/l dominiert der Anteil der Messstellen mit geringer Abbauwahrscheinlichkeit (73,3 bzw. 77,8%). 46,7 % der Messstellen, deren Nitratkonzentration den Grenzwert von 50 mg/l übersteigt, weisen eine geringe und 43,3 % eine mittlere Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf.

Bei der zweiten Methode basiert die Abschätzung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit auf einem Punktesystem. Dabei werden pro Messstelle den Parametern O<sub>2</sub> und Fe jeweils Punkte zugeordnet. Erfüllt ein Parameter (O<sub>2</sub> oder Fe) die Vorgaben für die hohe Abbauwahrscheinlichkeit wird ihm der Wert 2 zugeordnet. Bei der mittleren Abbauwahrscheinlichkeit bekommt er den Wert 1 und bei geringer Abbauwahrscheinlichkeit den Wert 0. Die zugeordneten Werte der beiden Parameter werden dann für jede Messstelle addiert und ergeben einen Endwert zwischen 4 und 0. Die Nitratabbauwahrscheinlichkeiten für die einzelnen Messstellen werden dann anhand der Endwerte zugeordnet:

- 4 Punkte: hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit
- 3-2 Punkte: mittlere Nitratabbauwahrscheinlichkeit
- < 2 Punkte: geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit.

Gegenüber der Methode „Parameter-Verknüpfung“ bietet ein „Punktesystem“ den Vorteil, dass alle 661 Messstellen in die Bewertung einbezogen werden. Ein Nachteil ergibt sich aber durch die Höhe der Punktzahl, die den Parametern bei bestimmter Konzentration zugewiesen wird. Es wird vorausgesetzt, dass beide Parameter (O<sub>2</sub> und Fe) gleichwertige Indikatoren für reduzierende Verhältnisse sind. In der Literatur (u.a. Mattheß 1990, Kölle 2001) wird dem Sauerstoffgehalt meist eine höhere Bedeutung für den Ablauf von Nitratabbaureaktionen beigemessen. Dies bestätigt sich auch bei den aktuellen Auswertungen der Länder (NI, SH, NW). Eine sinnvolle Wichtung der beiden Parameter konnte aus den Literaturstudien bisher nicht abgeleitet werden. Möglicherweise wird hier dem Parameter Fe durch die Gleichsetzung mit O<sub>2</sub> in der Bewertung eine zu hohe Bedeutung zugeschrieben. Die Abbildungen 3.3 und 3.4 zeigen die Ergebnisse der Klassifikationsmethode nach dem Punktesystem für die 661 Messstellen des EU-Nitratmessnetzes, an denen Messdaten zu Fe

und O<sub>2</sub> vorlagen. Die Ergebnisse sind wiederum den Nitratkonzentrationsklassen des EU-Nitratberichts zugeordnet.

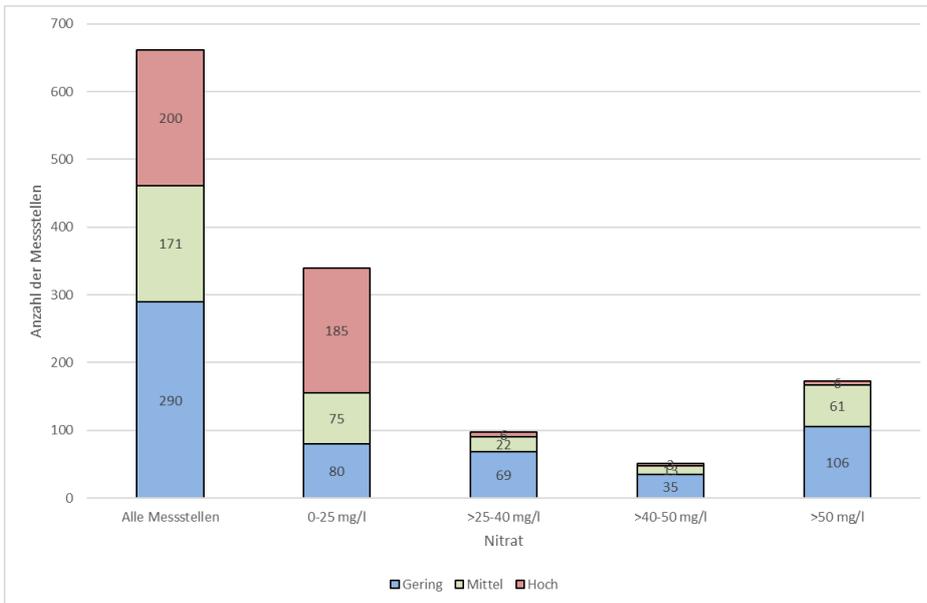


Abb. 3.3: Anzahl von Grundwassermessstellen, mit geringen, mittleren bzw. hohen Nitratabbauwahrscheinlichkeiten (Klassifikationsschema siehe oben) für alle Messstellen des EU-Nitratmessnetzes (erste Säule von links) und jeweils separat für die einzelnen Nitratkonzentrationsklassen des EU-Nitratberichts. Ergebnisse der Klassifikation mit Hilfe des „Punktsystems“ für die Parameter O<sub>2</sub> und Fe.

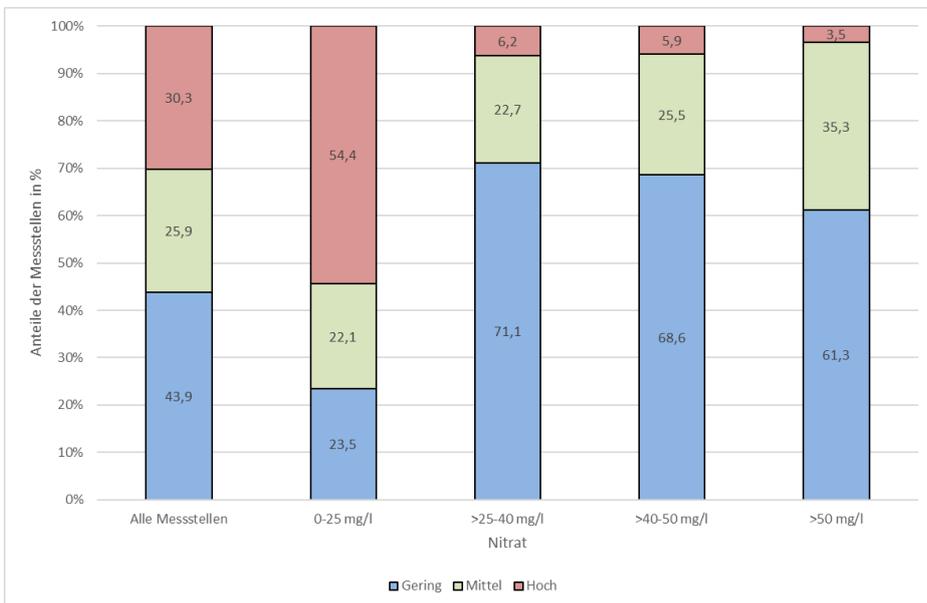


Abb. 3.4: Wie Abbildung 3.3 jedoch für jede Klasse normiert auf jeweils 100 %.

In der Abbildung 3.5 sind die Ergebnisse der Bewertungen nach der „Parameter-Verknüpfung“ und dem „Punktesystem“ gegenübergestellt.

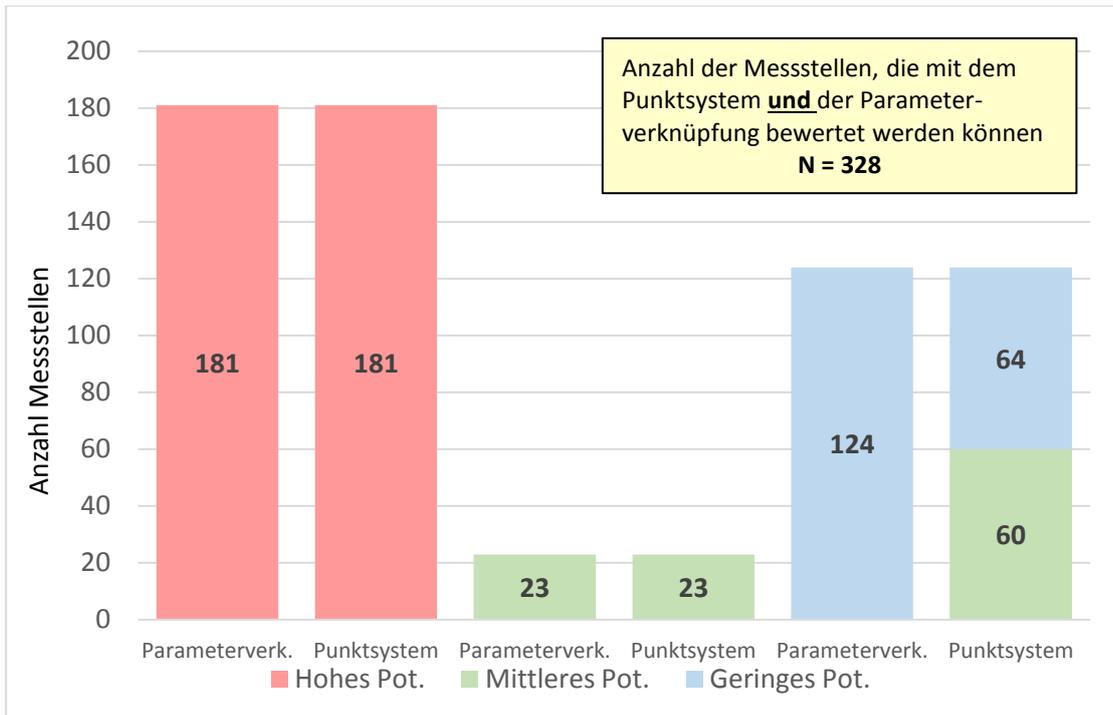


Abb. 3.5: Vergleich der Messstellenwertung mit Hilfe der „Parameter-Verknüpfung“ bzw. des „Punktsystems“ für alle Messstellen, die mit beiden Methoden bewertet werden konnten (N = 328).

Messstellen, für die mit Hilfe der Parameterverknüpfung eine hohe bzw. mittlere Nitratabbauwahrscheinlichkeit abgeleitet wurde, werden durch die Punktbewertung in gleicher Weise bewertet. Unterschiede gibt es lediglich für Messstellen, denen nach der Parameterverknüpfung eine geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit zugeordnet wird. Nach der Bewertung mit dem Punktsystem wird für etwa der Hälfte dieser Messstellen eine mittlere Abbauwahrscheinlichkeit angenommen. Daraus ergibt sich auch, dass die Anteile der Messstellen mit mittlerer und geringerer Abbauwahrscheinlichkeit in der Nitratkonzentrationsklasse 0-25 mg/l bei der Punktebewertung größer sind. Aber auch hier dominiert der Anteil der Messstellen mit hoher Abbauwahrscheinlichkeit (Abb. 3.3 und 3.4). In den drei weiteren Nitratkonzentrationsklassen sind die Anteile der Messstellen mit hoher Abbauwahrscheinlichkeit deutlich geringer als die Anteile der Messstellen mit geringer oder mittlerer Abbauwahrscheinlichkeit.

Für alle getesteten Methoden gilt, dass mit den zur Verfügung stehenden Daten lediglich eine erste grobe Einschätzung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit möglich ist. Um die Zuverlässigkeit der Bewertung weiter zu verbessern, müssten deutlich mehr Messstellen in die Untersuchung einbezogen werden, mit denen idealerweise auch regionale bzw. gruppierte Untersuchungen möglich sind. Dabei sollten auch Zeitreihenbetrachtungen verschiedener Parameter und ergänzende Untersuchungen (siehe Kapitel 3.2) durchgeführt werden.

In der Abbildung 3.6 sind die 661 von insgesamt 697 Grundwassermessstellen des neuen EU-Nitratmessnetzes dargestellt, für die alle erforderlichen Parameterwerte vorlagen, um mit Hilfe des Punktsystems eine Nitratabbauwahrscheinlichkeit ableiten zu können.

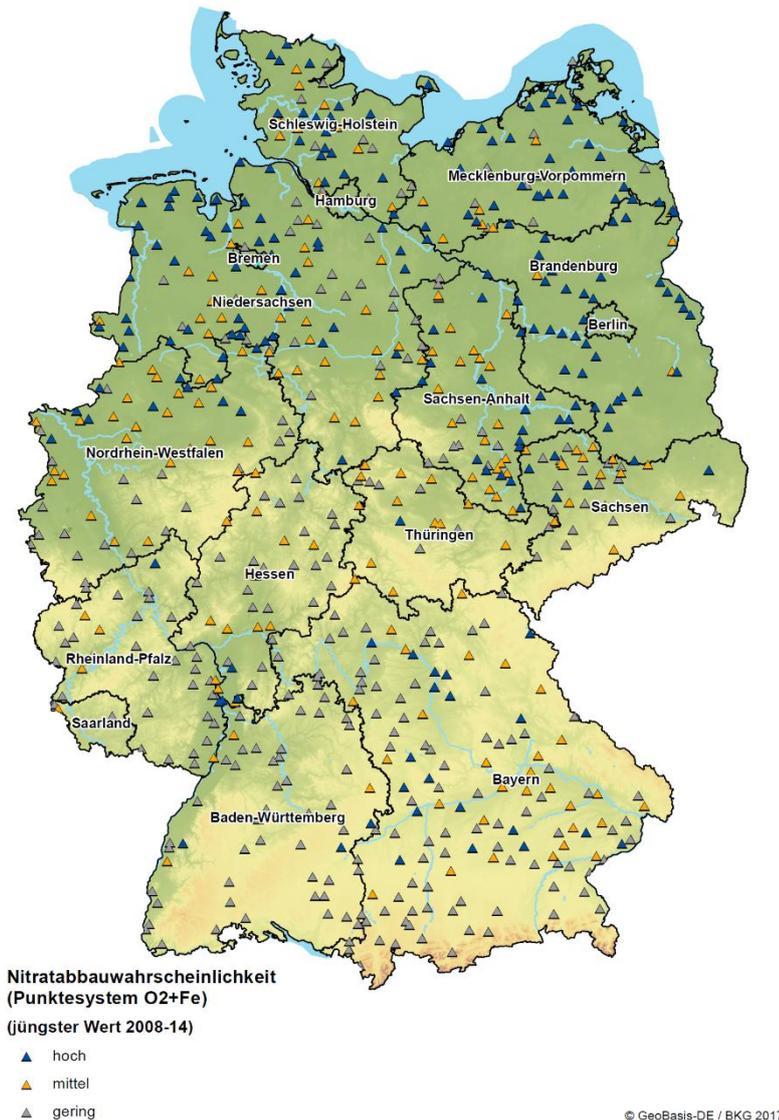


Abb. 3.6: Karte mit 661 von insgesamt 697 Grundwassermessstellen des neuen EU-Nitratmessnetzes, für die alle erforderlichen Parameterwerte vorlagen, um mit Hilfe des Punktesystems eine Nitratabbauwahrscheinlichkeit ableiten zu können.

Messstellen mit einer hohen Nitrat-Abbauwahrscheinlichkeit finden sich grundsätzlich in vielen Regionen Deutschlands. Schwerpunktmäßig liegen sie dabei aber in nord- und nordostdeutschen Porengrundwasserleitern. In Mittel- und Süddeutschland überwiegen demgegenüber Messstellen mit einer mittleren oder geringen Nitratabbauwahrscheinlichkeit. Das deutschlandweite Gesamtbild erscheint grundsätzlich plausibel.

### 3.2 Ergänzende Auswertung – Prüfung der Bewertungsergebnisse anhand vorläufiger Ergebnisse aus N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen

Die in Kapitel 3.1 vorgenommene Klassifizierung der Nitratabbauwahrscheinlichkeiten in die Klassen gering, mittel und hoch ist eine rein qualitative Ersteinschätzung, die weiter validiert und –soweit möglich – auch näher quantifiziert werden müsste. Hierfür bieten sich Stickstoff/Argon-Untersuchungen im Grundwasser an. Durch Messungen der N<sub>2</sub>- und Argon-Konzentrationen im Grundwasser kann der Umfang des Nitratabbaus durch Denitrifikation im Grundwasserleiter identifiziert und quantitativ bestimmt werden (NLWKN 2012). N<sub>2</sub> und Ar liegen in gelöster Form im Grundwasser vor. Die Gleichgewichtskonzentrationen von N<sub>2</sub> und Ar im Sicker- und Grundwasser sind abhängig vom Luftdruck, der Temperatur und dem Salzgehalt des Wassers sowie der Zusammensetzung der Bodenluft. Während Ar keinen biochemischen

Umsetzungsprozessen unterliegt und somit nicht in seiner Konzentration verändert wird, ist die Konzentration von  $N_2$  potentiellen Schwankungen, beispielsweise durch Denitrifikationsprozesse, unterworfen. Bei einem Nitratabbau im Grundwasser würde sich daher das Verhältnis von  $N_2$  zu Ar verändern. Der bei der Denitrifikation entstehende und im Grundwasser gelöste molekulare Stickstoff wird als Exzess- $N_2$  bezeichnet und kann mit Hilfe der  $N_2$ /Ar-Methode berechnet werden.

Mit der Methode kann allerdings nur der Nitratabbau im beprobten Grundwasserleiter selbst erfasst werden. Bei einem Nitratabbau, der bereits im Boden abläuft, entweicht ein Teil des Stickstoffs teilweise bereits als Lachgas (welches von einer hohen Klimarelevanz ist) oder aber als elementarer Stickstoff und ist dann im Grundwasser nicht mehr nachweisbar. Die Methode unterschätzt daher den Einfluss der Denitrifikation. Man kann davon ausgehen, dass der Einfluss der Denitrifikation tatsächlich noch größer ist. Auch unter Berücksichtigung dieser Beeinflussungen bietet die  $N_2$ /Ar-Methode dennoch ein gutes Instrument zur Bestimmung der tatsächlichen Nitratimmissionen.

In Niedersachsen und Schleswig-Holstein wurden mittlerweile für einige hundert Messstellen  $N_2$ /Ar-Untersuchungen durchgeführt. Für die folgenden Auswertungen wurden die aktuellen qualitätsgesicherten  $N_2$ /Ar-Untersuchungen für die 73 Messstellen ausgewählt, die Bestandteil des neuen EU-Nitratmessnetzes sind. In weiteren Bundesländern werden gegenwärtig entsprechende Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse aber noch nicht verfügbar waren.

Die folgenden Auswertungen und Darstellungen beziehen sich also ausschließlich auf die 73 Messstellen des neuen EU-Nitratmessnetzes. Nach den vorläufigen Ergebnissen der  $N_2$ /Ar-Untersuchungen findet an 35 Messstellen ein Nitratabbau von mehr als 10 mg/l statt. An den restlichen 38 Messstellen zeigen die Ergebnisse der  $N_2$ /Ar-Untersuchungen keine Hinweise auf einen Nitratabbau bzw. einen nur geringen Nitratabbau, der weniger als 10 mg/l beträgt. Die Grenze von 10 mg/l wurde gewählt, weil die Nachweisgrenze für  $N_2$ /Ar-Untersuchungen bei umgerechnet ca. 9 mg/l Nitrat liegt.

Klassifiziert man die 73 Messstellen, zu denen  $N_2$ /Ar-Untersuchungen vorliegen mit Hilfe des Punktsystems, so ist die Nitratabbauwahrscheinlichkeit bei 26 Messstellen hoch, bei 18 Messstellen mittel und bei 29 Messstellen gering (siehe Abbildungen 3.7 und 3.8). Inwieweit diese modellbasierte Klassifizierung der Messstellen den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht, kann Anhand der Ergebnisse der  $N_2$ /Ar-Untersuchungen geprüft werden. Die Ergebnisse der  $N_2$ /Ar-Untersuchungen geben nicht nur darüber Aufschluss, ob ein Nitratabbau stattfindet, sondern erlauben auch eine Aussage darüber, wie viel Nitrat abgebaut worden ist. In den Abbildungen 3.7 und 3.8 wird deswegen zusätzlich angegeben, in welcher Größenordnung der Nitratabbau liegt. Zur Klassifizierung wurden zunächst einmal frei die Klassengrenzen <BG (Bestimmungsgrenze) bis 10 mg/l, >10 bis 20 mg/l, >20 bis 30 mg/l, >30 bis 40 mg/l und >40 mg/l gewählt.

An 20 (76,9%) von 26 Messstellen mit einer gemäß Punktesystem hohen Nitratabbauwahrscheinlichkeit wird tatsächlich mehr als 10 mg/l Nitrat im Grundwasser abgebaut. An lediglich 6 (23,1%) Messstellen ließ sich kein oder nur ein geringer Nitratabbau (<10 mg/l) nachweisen.

In der Messstellengruppe mit einer mittleren Nitratabbauwahrscheinlichkeit findet an 10 (55,6%) Messstellen ein Nitratabbau von mehr als 10 mg/l statt. An 8 (44,4%) Messstellen lässt sich hingegen kein oder nur ein geringer Nitratabbau feststellen.

An 24 (82,8%) Messstellen, denen aufgrund niedriger Eisen- und hoher Sauerstoffgehalte eine geringe Nitratabbauwahrscheinlichkeit zugeordnet wurde, findet nach den Ergebnissen der  $N_2$ /Ar-Untersuchungen tatsächlich kein oder nur ein geringer Nitratabbau statt. Lediglich an 5 (17,2%) Messstellen dieser Gruppe wird mehr als 10 mg/l Nitrat im Grundwasser abgebaut (siehe Abb. 3.7 und 3.8).

Auch hier gilt, dass mit der  $N_2$ /Ar-Untersuchung nur der Umfang des Nitratabbaus im Grundwasser angegeben werden kann. Ob und in welchem Umfang bereits ein Nitratabbau im Boden oder Sickerwasser stattgefunden hat, lässt sich nicht eindeutig feststellen.

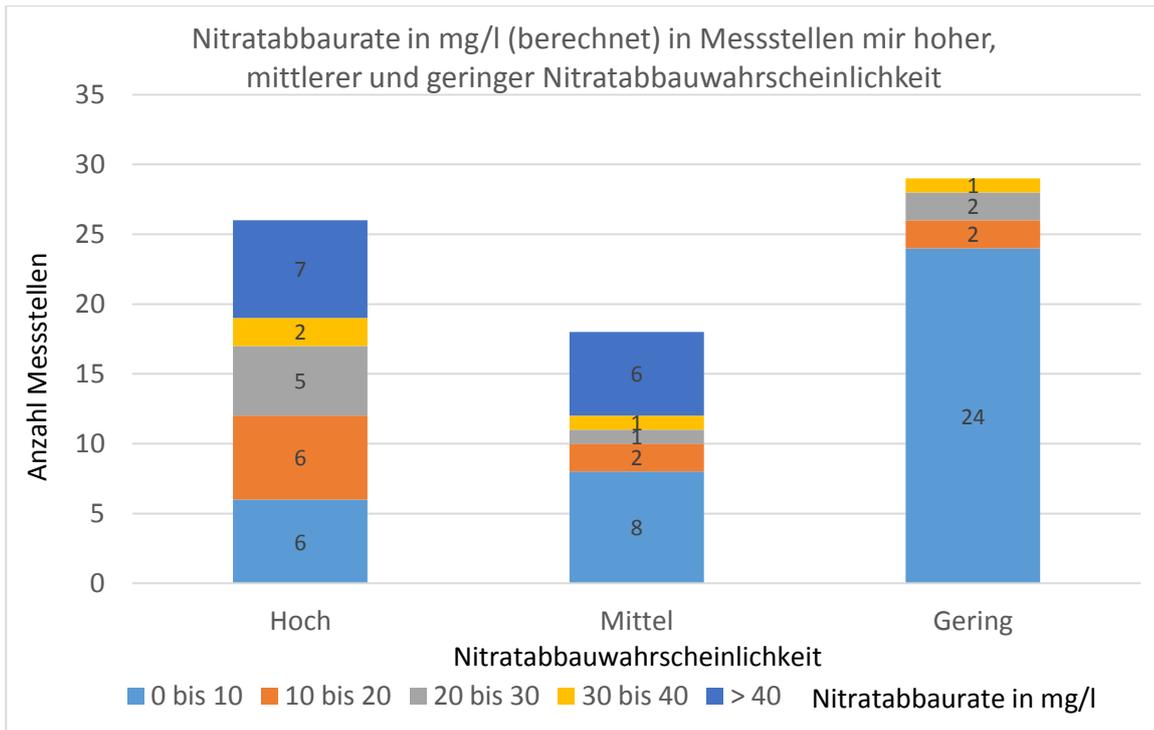


Abb. 3.7: Vergleich der mit dem Punktsystem abgeleiteten Abbauwahrscheinlichkeiten (hoch, mittel, gering) mit den Ergebnissen von N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen gegliedert nach verschiedenen Nitratabbauraten.

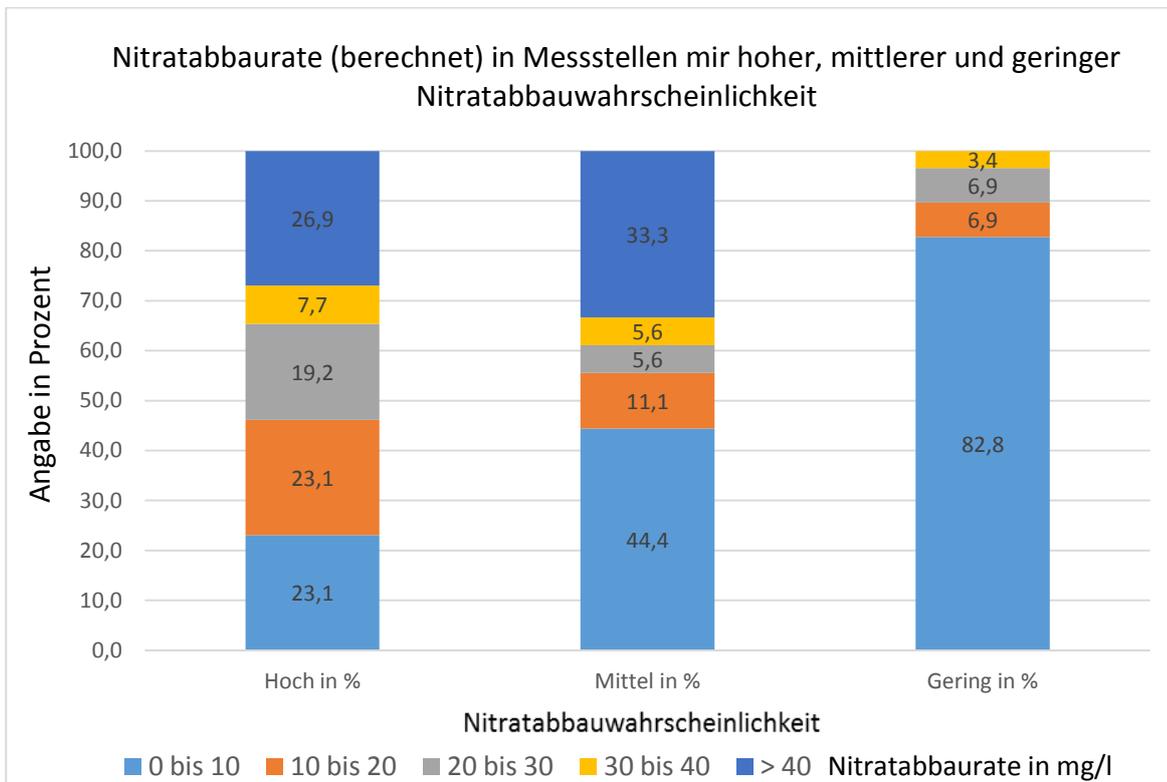


Abb. 3.8: Wie Abbildung 3.7 jedoch mit Angaben in Prozent.

Insgesamt ist festzustellen, dass an ca. 80 % aller Messstellen, für die eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit angenommen wird, der tatsächlich gemessene Nitratabbau mehr als 10 mg/l beträgt. Umgekehrt wird an ca. 80 % aller Messstellen mit einer geringen Nitratabbauwahrscheinlichkeit weniger als 10 mg/l Nitrat im Grundwasser abgebaut. Die Messergebnisse der N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen bestätigen tendenziell die Einstufung der

Nitratabbauwahrscheinlichkeit, die sich aus der Messstellenbewertung mit Hilfe der Parameterverknüpfung bzw. mit Hilfe des Punktesystems ergeben. Keine der beiden Methoden ist jedoch in der Lage eindeutig festzustellen, ob an einzelnen Messstellen tatsächlich ein Nitratabbau stattfindet oder nicht. Ob und in welchem Umfang im Grundwasser ein Nitratabbau stattfindet, lässt sich gegenwärtig nur mit Hilfe der N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchung feststellen. Allerdings ist auch diese Untersuchungsmethode noch mit einigen Unsicherheiten behaftet.

In der Abbildung 3.9 ist die Nitratverteilung für die 73 Messstellen dargestellt, für die gegenwärtig auch belastbare Ergebnisse aus N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen vorliegen. Blau dargestellt (jeweils in der linken Säule = mit Nitratabbau) sind die aktuellen Nitratgehalte an den Messstellen. Wie die Ergebnisse der N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen zeigen, wird ein mehr oder weniger großer Anteil des Nitrats im Grundwasser abgebaut. Wie groß dieser Anteil ist, ergibt sich aus den Untersuchungsergebnissen. In den roten Säulen (rechte Säule = ohne Nitratabbau) wird dargestellt, wie sich die Verteilung der Nitratgehalte ändern würde, wenn kein Nitrat im Grundwasser mehr abgebaut werden würde. Dies wäre z.B. dann der Fall, wenn sich die Nitratabbaukapazität erschöpft und der Stickstoffeintrag auf dem gleichen Niveau bleiben würde. Für die hier ausgewerteten Messstellen würde dies bedeuten, dass der Anteil der Messstellen mit weniger als 25 mg/l Nitrat von 39,7 % auf 24,7 % zurückgehen. Der Anteil der Messstellen mit Nitratgehalten von mehr als 50 mg/l würde hingegen von 42,5 % auf 58,9 % steigen.

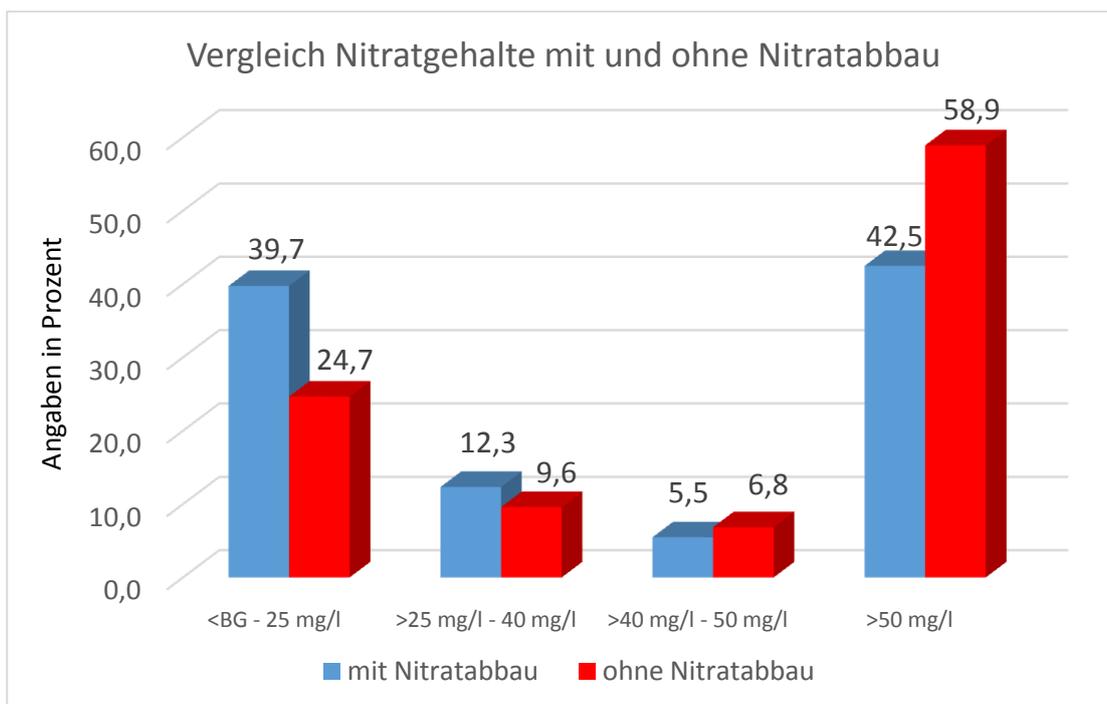


Abb. 3.9: Vergleich der Verteilung der gemessenen Nitratgehalte (blau) an den 73 Messstellen mit N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen mit der theoretischen Verteilung der Nitratgehalte ohne den Einfluss eines Nitratabbaus (rot), gegliedert nach den Konzentrationsklassen des EU-Nitratberichts.

#### 4. Beurteilung der Grundwassergüte

Die in Kapitel 4.1 dargestellten Überlegungen und Auswertungsbeispiele sind als Einstieg in die Bewertung der Grundwasserbeschaffenheit unter Berücksichtigung der komplexen Nitratabbauprozesse zu verstehen. Sie stellen keine abschließende Bewertung der Grundwasserbeschaffenheit dar, sondern sollen einige konkrete Hinweise darauf geben, welche Faktoren bei der sachgerechten Bewertung von Grundwasserbeschaffenheitsveränderung zu berücksichtigen sind (siehe Kapitel 4.2 und 4.3).

#### 4.1 Gemeinsame Bewertung von Stoffen, deren Konzentration im Grundwasser durch den Nitratabbau beeinflusst wird

Nachdem im ersten Arbeitsschritt alle Messstellen des EU-Nitratmessnetzes im Hinblick auf ihre Nitratabbauwahrscheinlichkeit klassifiziert worden sind, soll im Folgenden eine weitergehende Bewertung des Stickstoffeintrages (incl. der Folgeprozesse) auf die Grundwasserbeschaffenheit erfolgen. Anders als bei bisherigen Bewertungen der Grundwasserbeschaffenheit, bei der jeder Parameter separat bewertet wird, sollen jetzt alle relevanten Parameter in die Bewertung einbezogen werden, die im Zuge des Nitratabbaus im Boden und im Grundwasser Konzentrationsänderungen erfahren. Ausdrücklich genannt wurden durch die UMK neben Nitrat die Parameter Sulfat, Ammonium und Uran. Darüber hinaus müssten auch weitere Stoffe, wie z.B. Nitrit, Eisen, Mangan, Hydrogencarbonat und ggf. weitere Metalle und Metalloide mit betrachtet werden, da auch deren Konzentration im Grundwasser durch Nitratabbauprozesse beeinflusst werden kann.

Für eine umfassende Beurteilung der Grundwassergüte hinsichtlich anorganischer Stoffe und Spurenstoffe ist u.a. die Kenntnis der hydrochemischen Hintergrundwerte wichtig. Die hier zu betrachtenden Parameter sind im Jahr 2014 von einer gemeinsamen Arbeitsgruppe der LAWA und der SGD bundesweit für 190 hydrogeochemische Einheiten auf Basis der HÜK200 ausgewertet worden ([www.bgr.de](http://www.bgr.de)). Wird der jeweilige Hintergrundwert überschritten, ist eine Bewertung des anthropogenen Einflusses möglich, wenn es für die einzelnen Parameter festgelegte Gütekriterien, wie z.B. Schwellenwerte, Umweltqualitätsnormen, Grenzwerte oder Geringfügigkeitsschwellenwerte gibt. Folgende Schwellen- oder Grenzwerte, die in der Grundwasser- (GrwV) bzw. Trinkwasserverordnung (TrinkwV) genannt werden, können als Bewertungsmaßstab für die Beurteilung der Grundwassergüte herangezogen werden:

Stoff	Schwellenwerte der GrwV	Grenzwerte der TrinkwV
Nitrat	50 mg/l	50 mg/l
Sulfat	250 mg/l	250 mg/l
Ammonium	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Nitrit	0,5 mg/l	0,5 mg/l
Uran		10 µg/l
Blei	10 µg/l	10 µg/l
Cadmium	0,5 µg/l	3 µg/l
Nickel		20 µg/l

*Tabelle 4.1: Schwellenwerte der Grund- oder Trinkwasserverordnung (nicht abschließende Liste)*

Wie eine Gesamtbewertung erfolgen könnte, soll beispielhaft für die Parameter Nitrat, Ammonium und Sulfat dargestellt werden. Bereits an dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass es für Sulfat und Ammonium auch natürliche Eintragsquellen geben kann. Ob erhöhte Ammonium bzw. Sulfatkonzentrationen im Grundwasser auf natürliche Ursachen oder auf anthropogene Einträge bzw. Nitratabbauprozesse zurückzuführen sind, muss jeweils im Einzelfall geklärt werden (siehe auch Kapitel 4.3).

Datengrundlage für die folgende Bewertung sind die Daten des neuen EU-Nitratmessnetzes, das aus ca. 700 Messstellen besteht. Im Zusammenhang mit der Erstellung des Nitratberichts wurden außer den Angaben zur Nitratkonzentration auch Messergebnisse zu den Sulfat-, Sauerstoff-, Eisen-, Mangan-, Chlorid- und Ammoniumkonzentrationen von den Ländern erbeten (siehe Kapitel 2.3). Vollständige Datensätze liegen für insgesamt 661 Messstellen vor.

Als Bewertungsmaßstab für die Grundwassergüte wurden die oben genannten Schwellen- bzw. Grenzwerte für Nitrat (50 mg/l), Sulfat (250 mg/l) und Ammonium (0,5 mg/l) verwendet.

Die Einzelbewertung der drei Parameter ergibt, dass der Grenzwert für Nitrat an 26,2 % aller Messstellen überschritten wird. Der Grenzwert für Sulfat wird an 9,1 % und der Grenzwert von Ammonium an 9,8 % aller Messstellen überschritten.

Geht man von der Hypothese aus, dass die Überschreitung der Grenzwerte entweder direkt durch den Stickstoffeintrag verursacht wird oder eine Folge der Nitratabbaureaktionen ist und damit in direktem Zusammenhang mit den Nitrateinträgen steht (siehe Vorbemerkung), dann ist bei der Bewertung der Grundwassergüte die Gesamtheit der Grenzwertüberschreitungen zu betrachten. Für das angeführte Beispiel bedeutet dies, dass an 41 % aller Messstellen zumindest für einen der drei hier betrachteten Stoffe eine Grenzwertüberschreitung vorliegt. Mehrfachüberschreitungen sind dabei bereits berücksichtigt.

	Nitratüberschreitungen	Sulfatüberschreitungen	Ammoniumüberschreitungen	Überschreitung für mind. 1 Parameter
Anzahl der Messstellen	173	60	65	271
in %	<b>26,2</b>	<b>9,1</b>	<b>9,8</b>	<b>41,0</b>

*Tabelle 4.2: Schwellenwertüberschreitungen für die Parameter Nitrat, Sulfat und Ammonium an dem hier betrachteten Teil der Messstellen des neuen EU-Nitratmessnetzes (Daten des Zeitraums 2012-2014, 661 Messstellen).*

Dieses Vorgehen kann durch die Einbeziehung weiterer Parameter, wie z.B. Nitrit, Uran, Cadmium, Ko, Al, As usw. beliebig erweitert werden. Für alle Parameter ist aber im Einzelfall immer zu prüfen, ob die Auswirkungen des Nitratabbaus oder andere natürliche oder anthropogen induzierte Prozesse für die beobachteten Konzentrationsänderungen bzw. Grenzwertüberschreitungen verantwortlich sind (siehe Kapitel 4.3). Eine Bewertung der meisten, der in Tabelle 4.1 oben genannten Stoffe ist in der Regel möglich, da diese Stoffe aufgrund der Anforderungen der EG-WRRL (bzw. GrwV) in allen Grundwasserkörpern bzw. WRRL-Messstellen und somit auch an den Messstellen des EU-Nitratmessnetzes regelmäßig untersucht werden. Soll zukünftig eine umfassende Bewertung des Grundwasserzustands im Hinblick auf die Stickstoffbelastung und deren Auswirkungen – ähnlich wie im Zuge der GWK-Bewertung aufgrund der Anforderungen der Grundwasserrichtlinie (bzw. EG-WRRL und GrwV) auch auf der Grundlage des Nitrat-Messnetzes durchgeführt werden, sind diese Daten auch bundesweit systematisch zu erfassen und auszuwerten. Eine statistische Analyse kann die Daten zu Fallgruppen sortieren, bei denen Schwellenwertüberschreitungen auf Nitrateinträge zurückzuführen sind. Diese Daten sind dann messstellenspezifisch auszuwerten.

#### **4.2 Einbeziehung von Trends in die Bewertung der Grundwassergüte**

Nitrateinträge und Nitratabbaureaktionen führen bei weitem nicht immer dazu, dass Schwellenwerte im Grundwasser unmittelbar überschritten werden. In der Regel laufen Abbauprozesse relativ langsam und über lange Zeiträume ab. Sie führen häufig zu einer langsamen Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit. Derartige Veränderungen sind häufig nur durch die Betrachtung längerer Zeitreihen erkennbar. Bekannt sind viele Beispiele, bei denen die Nitratgehalte des Grundwassers über Jahre oder Jahrzehnte nahezu unverändert bleiben, sich aber gleichzeitig die Sulfatgehalte oder die Konzentration anderer Stoffe, die am Nitratabbau beteiligt sind, langsam verändern.

Die Betrachtung von Zeitreihen ist damit ein wichtiges Instrument, mit dem man erkennen kann, ob Nitratabbauprozesse ablaufen oder nicht. Die Auswertung von Zeitreihen liefert Informationen über die Entwicklung der Grundwasserbeschaffenheit (Trends), die entsprechend den Vorgaben der EG-Grundwasserrichtlinie „Richtlinie zum Schutz des Grundwassers vor Verschmutzung und Verschlechterung“ (bzw. aufgrund der WRRL-Anforderungen und gemäß GrwV) als ein eigenständiges Kriterium für die Beurteilung der Grundwassergüte genutzt und ausgewertet werden. Insofern lassen sich weitergehende Informationen dazu auch den vorhandenen (z.T. ebenfalls berichtspflichtigen) Ergebnissen der Bestandsaufnahmen, Bewirtschaftungsplänen und Wasserkörpersteckbriefen sowie ggf. den Informationsportalen der Länder und Flussgebietsgemeinschaften entnehmen.

Hier bietet sich zusätzlich zur Betrachtung von Sulfat und Hydrogencarbonat an, die Chloridkonzentration mit einzubeziehen. Durch geeignete Verfahren (Quotientenbildung mit Chlorid) lassen sich so ggf. Trends in der Sulfatkonzentration zeigen, die aufgrund der natürlichen Variabilität nicht erkennbar sind. Mit dem Datenbestand, der der KG zur Verfügung stand, waren derartige Betrachtungen allerdings noch nicht möglich.

#### **4.3 Offene Fragen bei der Beurteilung der Grundwassergüte**

Sollen bei der Bewertung der Grundwassergüte im Zuge der „Nitratberichterstattung“, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, alle relevanten Stoffe einbezogen werden, deren Konzentration durch Nitratabbauprozesse im Grundwasser verändert werden können, so ist zu berücksichtigen, dass deren Konzentration im Grundwasser auch durch andere Faktoren beeinflusst werden kann. Dies wird im Rahmen der Zustandsbewertungen gemäß EG-WRRL weitergehend bewertet und dargestellt (vgl. WRRL-Berichte). So können erhöhte Sulfatgehalte nicht nur Folge eines Nitratabbaus im Grundwasser sein, sondern auch auf Salzwasserintrusionen in Küstenregionen oder auf die Lösung von Salzen (Gips) aus Salzlagerstätten oder gipsführenden Gesteine, auf die Auslaugung von Baustoffen oder auch auf Bergbau- bzw. Kippenwasser-bedingte Pyritoxidationsprozesse zurückzuführen sein. Umgekehrt kann es unter stark reduzierenden Bedingungen auch dazu kommen, dass bei der Denitrifikation freigesetztes Sulfat durch die Desulfurikation zu Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff umgewandelt wird und Sulfat damit kaum oder gar nicht mehr im Grundwasser nachgewiesen werden kann.

Auch zur Beantwortung der Frage, ob erhöhte Sulfatgehalte einer Messstelle eine Folge des Nitratabbaus sind, können die Ergebnisse von N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen einen wichtigen Beitrag leisten. Aus den Ergebnissen der N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen lässt sich u.a. auch die Sulfatmenge berechnen, die beim Nitratabbau freigesetzt werden kann (DWA 2015). Für die 73 Messstellen, für die entsprechende Untersuchungen vorliegen, liegen die resultierenden Sulfatgehalte zwischen 0 und 78,9 mg/l. Zumindest für die hier untersuchten Messstellen ist es also unwahrscheinlich, dass alleine der Nitratabbau zu einer Überschreitung des Grundwasserschwellenwertes von 250 mg/l geführt hat. In Regionen, in denen die natürlichen Sulfatgehalte nahe am Grundwasserschwellenwert liegen, wäre es allerdings durchaus möglich, dass die durch den Nitratabbau verursachten zusätzlichen Sulfateinträge/-freisetzungen für eine Überschreitung der Schwellenwerte verantwortlich sind. Die Abbildung 4.1 zeigt die Auswirkungen des Nitratabbaus auf die Verteilung der Sulfatgehalte an den 73 Messstellen des EU-Nitratmessnetzes, für die N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen vorliegen. Die blauen Säulen (mit Nitratabbau) zeigen die aktuelle Verteilung der Sulfatgehalte. Die roten Säulen (ohne Nitratabbau) beschreiben die Sulfatverteilung, die sich ergeben würde, wenn kein Nitratabbau erfolgen würde. Verschiebungen in der Sulfatverteilung ergeben sich im Wesentlichen für Sulfatgehalte von >BG bis 150 mg/l. Ohne Nitratabbau wäre die Zahl der Messstellen mit Sulfatgehalten <50 mg/ deutlich größer als aktuell.

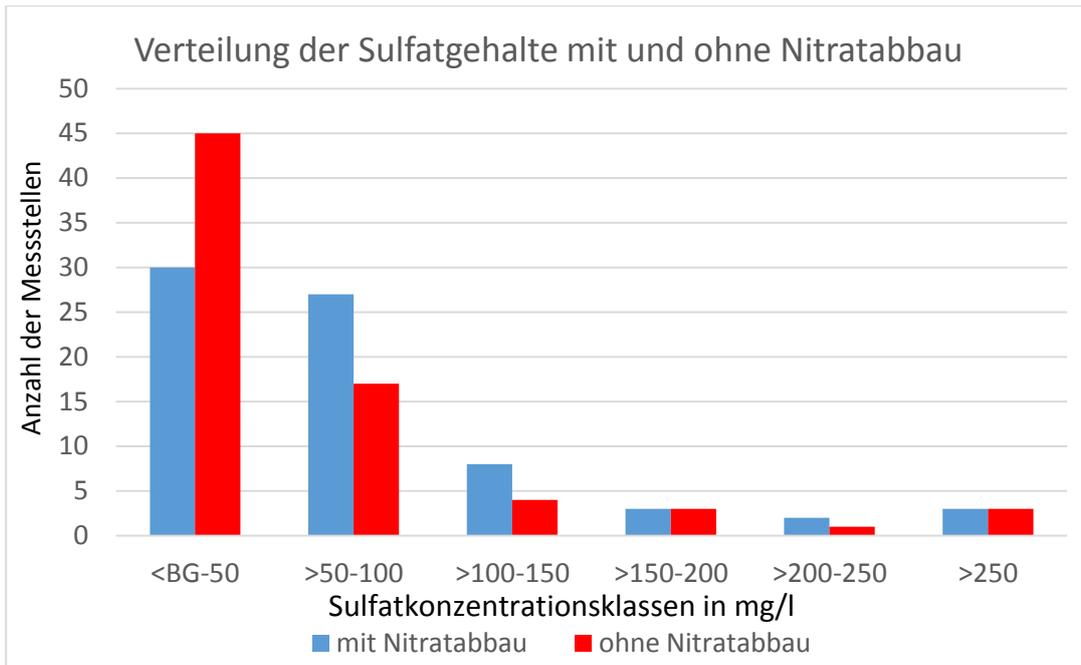


Abb. 4.1: Einfluss des Nitratabbaus auf die Verteilung der Sulfatgehalte in den 73 Messstellen des EU-Nitratmessnetzes, für die bislang  $N_2/Ar$ -Untersuchungen vorliegen (blaue Säulen = gemessene Sulfatgehalte = mit Nitratabbau und damit Freisetzung von Sulfat; rote Säulen = berechnete Sulfatgehalte – gemessene Sulfatgehalte vermindert um den Sulfateintrag durch den Nitratabbau).

Erhöhte Schwermetallgehalte können auch auf natürliche Anreicherungen im Boden oder anthropogene Verunreinigungen im Grundwasserleiter zurückzuführen sein und müssen nicht immer im Zusammenhang mit Nitratabbaureaktionen (Sulfidabbau) in Verbindung stehen. Um die Auswirkungen der Stickstoffeinträge auf die Grundwassergüte zuverlässig bewerten zu können, müssen daher die lokalen Gegebenheiten (insbesondere auch die natürliche Hintergrundkonzentration und deren Anomalien, potentielle weitere Eintragsquellen) mit berücksichtigt werden (z.B. über Quotientenbildung mit Chlorid s.o.). Neben der bereits oben erwähnten Betrachtung von Trends sind zusätzlich die hydrologischen und hydrogeologischen Gegebenheiten im jeweiligen Grundwasserleiter zu betrachten. Dies erfolgt aufgrund der Vorgaben der Grundwasserverordnung jeweils bei der Bewertung des Grundwassers auf Ebene der Messstellen und Grundwasserkörper im Rahmen des WRRL-Monitorings, ist aber bei der Auswertung des (regional nicht auflösenden) EU-Nitratmessnetzes nicht oder nur bedingt möglich.

## 5. Zusammenfassung und Empfehlungen

Wie bereits in Kapitel 4.1 beschrieben, können Nitratabbauprozesse die Konzentrationen von Metallen (Eisen, Mangan u.a.) im Grundwasser und darüber hinaus insbesondere die Parameter Sulfat- und Hydrogenkarbonat verändern.

Zusätzlich kann es zu einer Mobilisierung von Stoffen kommen, die in sulfidischen Verbindungen festgelegt oder an organische Substanzen gebunden sind und durch die Nitratabbauprozesse freigesetzt werden. Wie stark sich die Konzentrationen dieser Stoffe verändern, hängt von der Höhe des Nitratumsatzes, der biologischen Aktivität, den verfügbaren Sulfiden bzw. der organischen Substanz sowie dem Anteil an Stoffen ab, die an diese Substanzen gebunden sind. Ob aber tatsächlich Nitratabbauprozesse ablaufen, hängt nicht zuletzt von den Sauerstoffgehalten des Grundwassers ab. Sind die Sauerstoffgehalte im Grundwasser hoch, laufen Nitratabbauprozesse – wenn überhaupt – nur in geringem Umfang ab.

Grundwasserleiter sind nur selten homogen aufgebaut. Innerhalb eines Grundwasserleiters kann es Bereiche mit hohen und niedrigen Sauerstoffgehalten geben. Denitrifikationsprozesse laufen dann vorwiegend in den sauerstoffarmen Bereichen des Grundwasserleiters ab. Es ist also durchaus möglich, dass auch in Grundwässern, die Sauerstoff enthalten, gleichzeitig ein Nitratabbau beobachtet werden kann.

Sind die Sauerstoffgehalte gering bis sehr gering (anaerobe Verhältnisse), so kann anstelle einer Denitrifikation auch eine Nitratassimilation (Ammonifikation) eintreten. Sollen die Auswirkungen von Nitratbauprozessen auf die Grundwassergüte bewertet werden, so wird man zunächst die Konzentrationen der Stoffe betrachten, die am stärksten durch Nitratbauprozesse verändert werden können. Dies sind in erster Linie Eisen, Mangan, Sulfat, Hydrogenkarbonat und Calcium. Ammonium wird zwar häufiger in diesem Zusammenhang genannt, ist aber kein Ion, das beim Nitratabbau entsteht.

Bewertet man die Grundwasserbeschaffenheit an den Messstellen des neuen EU-Nitratmessnetzes nur für den Parameter Nitrat, so ergeben sich für ca. 28 % der Messstellen Schwellenwertüberschreitungen nach GrwV. Bezieht man in die Bewertung die Parameter Ammonium und Nitrit und ggf. auch den Exzess-N<sub>2</sub> (umgerechnet in Nitrat) als Indikator für das eingetragene Nitrat, welches im Grundwasser abgebaut worden ist und ggf. dort weitere z.T. irreversible Folgeprozesse ausgelöst haben kann, mit ein, so könnte sich der Anteil der betroffenen Messstellen des EU-Nitratmessnetzes deutlich erhöhen.

Bei einer weitergehenden Bewertung (Begleitparameter und Folgeprodukte des Nitratabbaus) ist auch zu berücksichtigen, dass beispielsweise hohe Sulfatgehalte nicht immer durch Nitratbauprozesse verursacht werden. Auch Einträge durch salzhaltige Tiefenwässer, Meerwasserintrusionen oder natürliche Salz-/Gipsanreicherungen im Untergrund, Pyritoxidation durch Grundwasserabsenkung, Auslaugung aus Baustoffen etc. können Ursachen hoher Sulfatkonzentrationen sein.

Um Zusammenhänge zwischen der Grundwassergüte und den Auswirkungen von Nitratbauprozessen besser herausarbeiten zu können, wurde versucht, die Messstellen zu identifizieren, an denen tatsächlich ein Nitratabbau stattfindet. Hierfür wurden zwei einfache Bewertungsverfahren entwickelt, mit denen Messstellen eine „Nitratabbauwahrscheinlichkeit“ zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 3). Die Ergebnisse dieser Klassifizierung (Punktsystem) wurden mit den Ergebnissen von N<sub>2</sub>/Ar-Messungen verglichen. Es lässt sich zeigen, dass der Anteil der Messstellen mit einer hohen Nitratabbauwahrscheinlichkeit innerhalb der Konzentrationsklasse 0 bis 25 mg/l Nitrat dominant ist. In den Nitratkonzentrationsklassen >25-40; >40-50 und >50 mg/l liegt der Anteil von Messstellen mit hoher Nitratabbauwahrscheinlichkeit je nach Abschätzungsverfahren zumeist im einstelligen Prozentbereich. Weitere Auswertungen zeigen darüber hinaus, dass die Sulfatgehalte von Messstellen, die eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit besitzen, im Mittel höher sind als an Messstellen mit mittlerer oder niedriger Abbauwahrscheinlichkeit. Als Faustformel gilt, dass die Reduktion von 100 mg/l Nitrat durch reduzierte Schwefelverbindungen wie Pyrit zu einer Sulfatfreisetzung von ebenfalls rund 100 mg/l führt – exakt sind es 111 mg/l (DWA 2015). Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass es als Folge eines intensiven Nitratabbaus tatsächlich zu einer Erhöhung der Sulfatgehalte im Grundwasser gekommen ist.

Insgesamt sind jedoch die Unsicherheiten bei der Klassifizierung der hier verwendeten Messstellen zu groß, um die Einflüsse von Nitratbauprozessen auf die Grundwassergüte zuverlässig beurteilen zu können.

### **Empfehlungen:**

Klassische hydrochemische Analysen der Grundwasserbeschaffenheit geben nur sehr beschränkte Hinweise auf den tatsächlichen Stoffeintrag. Für eine ausreichende Beurteilung von Stoffeinträgen und Stoffabbau sind eine Reihe weiterer Informationen, wie z.B. Angaben über die Pedologie, Geologie, die Beschaffenheit des Grundwasserleiters und der Nutzungen im Einzugsgebiet der einzelnen Messstellen erforderlich. Dies hat zur Folge, dass

Auswertungen in einem regionalen Kontext zu deutlich anderen Ergebnissen führen können als deutschlandweite Untersuchungen wie im hier betrachteten Fall. Wie bei jeder anderen Methode ist auch die Filterlage der jeweiligen Messstelle(n) zu berücksichtigen. **Um den Umfang des Nitratabbaus, der im Grundwasserleiter selbst stattfindet, ermitteln zu können, wird empfohlen, N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen an ausgewählten Messstellen, z.B. an Messstellen des EUA-Messnetzes, durchzuführen.** N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen sind eine zielführende Untersuchungsmethode, die es ermöglicht einzuschätzen, wie viel Nitrat durch Nitratabbauprozesse aus dem Grundwasser bereits entfernt worden ist und wie viel Nitrat im Zustrom zum Filterbereich einer Grundwassermessstelle abgebaut wird. Angaben darüber, wie groß der Nitratabbau im Boden oder in der ungesättigten Zone, geschweige denn im ganzen Grundwasserleiter ist, sind mit dieser Methode nicht möglich. Die N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen unterschätzen in der Regel den Umfang des Nitratabbaus. Die Ergebnisse der N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen müssen jeweils kritisch geprüft und validiert werden. **Um die N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen zukünftig verstärkt in der Praxis anwenden zu können, sollte das Verfahren möglichst schnell standardisiert werden.**

Nitratabbauprozesse laufen häufig über lange Zeiträume – viele Jahrzehnte - ab. In der Regel verändert sich dadurch die Grundwasserbeschaffenheit nur langsam. Um anhand der Grundwasserbeschaffenheit feststellen zu können, ob ein Nitratabbau stattfindet, müssen ausreichend lange Zeitreihen betrachtet werden. Häufig zeigt erst die **Auswertung von Zeitreihen**, dass Nitratabbauprozesse ablaufen und dass sich dadurch die Grundwasserbeschaffenheit verändert, obwohl die Nitratgehalte selbst nahezu unverändert bleiben. Überdies können Zeitreihen wichtige Hinweise darauf geben, dass sich das Nitratabbaupotential im Grundwasser verringert und das Risiko von Nitratdurchbrüchen steigt. Die absolute Größe des Abbaupotentials, d.h. die Zeitspanne bis das Nitratabbaupotential erschöpft ist, kann jedoch durch N<sub>2</sub>/Ar-Untersuchungen nicht bestimmt werden.

In diesem Zusammenhang ist es in jedem Fall erforderlich, **alle Parameter zu untersuchen und bei den Bewertungen zu berücksichtigen, die durch den Stickstoffeintrag direkt verändert werden (Nitrat, Ammonium, Nitrit; soweit gemessen: Exzess-N<sub>2</sub>) und ergänzend dazu alle Parameter zu untersuchen**, die mit den Abbauprozessen in Verbindung stehen. Dies sind nicht nur die Stoffe, die bei den betreffenden Reaktionsprozessen freigesetzt werden (mindestens Sulfat, Eisen, Mangan, Arsen, Uran, Aluminium und noch festzulegende Schwermetalle usw.), sondern auch die Stoffe, Parameter und Zustände (z.B. Sauerstoffgehalte, pH-Werte und RedOx-Bedingungen, Wasserstände), die für den Ablauf dieser Prozesse von großer Bedeutung sind. **Um eine bundesweit vergleichbare Bewertung sicher zu stellen, sollte eine „Mindestliste“ der zu untersuchenden und zu bewertenden Parameter und Kriterien entwickelt werden.**

Um zukünftig umfassende Auswertungen zum Stand und zur Entwicklung des Nitratabbaus und damit der Entwicklung der Nitratbelastung des Grundwassers anhand des EUA-Messnetzes, insbesondere des EU-Nitratmessnetzes vornehmen zu können, sollten auch diese Daten im **Zusammenhang mit der Nitratberichterstattung zentral gesammelt werden**. Ein Teil dieser Daten wird bereits im Rahmen der EUA-Berichterstattung regelmäßig dem UBA übermittelt.

Eine entscheidende Größe für die Beurteilung des Nitratabbaupotenzials ist die Menge des eingetragenen Stickstoffs bzw. die potenzielle Nitratkonzentration, die sich daraus berechnen lässt. Die Höhe des Stickstoffeintrags entspricht im Wesentlichen dem Stickstoffüberschuss, der sich aus den landwirtschaftlichen N-Salden und den Stickstoffeinträgen über den Luftpfad ergibt. **Diese Daten (Stickstoffeintrag) sollten regelmäßig innerhalb der Länder zusammengestellt und ausgewertet werden**. Dies geschieht aufgrund der Anforderungen der Wasserrahmenrichtlinie (s. DPSIR-Ansatz; WRRL-Reporting und Bestandsaufnahmen) für alle aufgrund landwirtschaftlicher Stickstoffeinträge als gefährdet oder signifikant belasteten Grundwasserkörper. Ein Vergleich zwischen der Höhe des Stickstoffeintrags, den sich daraus theoretisch ergebenden Nitratgehalten im Grundwasser und den tatsächlich gemessenen Nitratkonzentration gibt wichtige Hinweise darauf, an welchen Messstellen sehr wahrscheinlich Nitratabbauprozesse wirksam sind und wo deswegen mit einer Veränderung der Grundwasserbeschaffenheit durch Nitratabbauprozesse zu rechnen ist.

## 6. Literatur

**APPELO, C.A.J. & POSTMA, D (1996):** Geochemistry, Groundwater and Pollution, 3. Auflage, Balkema, Rotterdam.

**DVWK (1992):** Entnahmen und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben, DVWK-Regeln zur Wasserwirtschaft 128/1992, Bonn.

**DVWK (1996):** Hydrogeochemische Stoffsysteme, Teil I, DVWK- Schriftenreihe des DVWK, Band 110/1996, Bonn.

**DWA (2015):** Stickstoffumsatz im Grundwasser, DWA-Themen T2/2015, Hennef.

**Feuerstein, W., Grimm-Strele, J.(1989):** Plausibilitätstests für eine routinemäßige Erfassung von Grundwasserbeschaffenhkeitsdaten, Vom Wasser 73, Wiley-VCH Verlag 375-398, Weinheim.

**HLUG (2015):** Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds und Lokalisierung von Risikogebieten, Grundwasser in Hessen, Heft 1, Wiesbaden.

**KÖLLE, W. (2001):** Wasseranalysen - richtig beurteilt, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

**KUNKEL, R., WENDLAND, F., VOIGT, H.-J., HANNAPPEL, S. (2004):** Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland, Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt, Band 47, Jülich.

**MATTHESS, G. (1990):** Die Beschaffenheit des Grundwassers, Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 2, Verlag Gebr. Bornträger, Berlin und Stuttgart.

**NLWKN (2012):** Messung des Exzess-N<sub>2</sub> im Grundwasser mit der N<sub>2</sub>/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz. Reihe Grundwasser, Band 15, Norden.

**RHEINHEIMER, G., HEGEMANN, W., RAFF, J., SEKOULOV, I. (1988):** Stickstoffkreislauf im Wasser, Oldenbourg Verlag München, Wien.

**ROHMANN, U., SONTHEIMER, H. (1985):** Nitrat im Grundwasser – Ursachen, Bedeutung, Lösungswege, DVGW-Forschungsstellen am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe.

**STEINMANN, F. (2016):** „Aus den Augen, aus dem Sinn. Nitrat im Grundwasser“, Vortrag auf dem 31. BWK Bundeskongresses am 23. September 2016 in Lübeck

**VOIGT, H.-J. (1990):** Hydrogeochemie, Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers, Springer, Berlin.

**WISOTZKY, F. (1994):** Untersuchungen zur Pyritoxidation in Sedimenten des Rheinischen Braunkohlenreviers und deren Auswirkungen auf die Chemie des Grundwassers- Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch, 58, 153 S., Essen.

## Anhang I

LAWA Produkt-Datenblatt: „*Beurteilung der Grundwassergüte anhand weiterer Stoffgehalte*“

<b>Stand:</b> 18.11.2015	<b>Produkt-Datenblatt</b> <b>LAWA-Arbeitsprogramm</b>  <i>Beurteilung der Grundwassergüte anhand weiterer Stoffgehalte</i>
-----------------------------	---

<b>1 Produkt</b>	Bericht – Beurteilung der Grundwassergüte
<b>2 Termin</b> (a) Fertigstellung Produkt (b) Beschlussfassung LAWA (c) Termin EU	August 2016 152. LAWA-VV (September 2016) 87. UMK (November 2016)
<b>3 Verantwortlichkeit</b>	AG
<b>4 Hintergrund</b>	85. UMK, TOP 29, Beschluss Nr. 2:  Die Umweltministerinnen, -minister und -senatoren der Länder halten es für die Beurteilung der Grundwassergüte erforderlich, nicht nur den Nitratgehalt des Grundwassers, sondern auch seine Sulfatkonzentration sowie weitere Stoffgehalte, zum Beispiel von Ammonium und Uran, in die Beurteilung einzubeziehen.  Sie bitten daher die LAWA, zur Herbst-UMK 2016 um eine Auswahl und erste Auswertung von im Grundwasser messbaren Parametern, die im Zuge des Nitratabbaus im Boden und im Grundwasser Konzentrationsänderungen erfahren.
<b>5 Prozess</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Einrichtung einer Kleingruppe aus dem AG</li><li>• Sammlung der vorhandenen Ergebnisse</li><li>• Auswertung und Bewertung der Ergebnisse</li><li>• Vorlage an 152. LAWA-VV 09/2016</li></ul>
<b>6 Abzustimmen mit</b>	
<b>7 Ressourcen</b>	Kleingruppe aus LAWA-AG

## Anhang II

Die Hydrogencarbonat-Konzentration wird berechnet aus der gemessenen Säurekapazität bis pH 4,3 (in mmol/l), abzüglich einer Korrekturgröße  $\Delta m$ , mit der die Dissoziation des Wassers berücksichtigt wird (Gl. 1). Der Wert von  $\Delta m$  hängt davon ab, wie stark das Wasser mineralisiert ist [Sontheimer et.al1980]

$$c_{\text{HCO}_3} = K_{\text{S4,3}} - \Delta m \text{ [mmol/l]} \quad (\text{Gl.1})$$

Das Ausmaß der Mineralisierung wird ausgedrückt die die Ionenstärke I (Gl.2):

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i z_i^2 \text{ [mmol/l]} \quad (\text{Gl.2})$$

mit  $c_i$  = Stoffmengenkonzentration und  
 $z_i$  = Ladung der Hauptinhaltsstoffe

Liegen die Analysenwerte als Massenkonzentrationen  $c_i$  in mg/l vor, gilt:

$$I = 0,5 \cdot (4 \cdot (c_{\text{Ca}}/40,08 + c_{\text{Mg}}/24,312 + c_{\text{SO}_4}/96,06) + c_{\text{Na}}/22,932 + c_{\text{K}}/39,102 + c_{\text{Cl}}/35,453 + c_{\text{NO}_3}/62,004 + K_{\text{S4,3}}) \text{ [mmol/l]} \quad (\text{Gl.3})$$

für höher mineralisierte Wässer mit  $I > 8,3$  mmol/l ist  $\Delta m = 0,06$  mmol/l

für niedrig mineralisierte Wässer mit  $I < 8,3$  mmol/l ist  $\Delta m = 0,05$  mmol/l

Danach erfolgt die Umrechnung der  $\text{HCO}_3$ -Konzentration von mmol/l in mg/l durch Multiplikation mit dem Molekulargewicht 61,017 mg/mmol.

Vereinfacht kann statt der Berechnung der Ionenstärke auch der Messwert der elektrischen Leitfähigkeit herangezogen werden. Als Schwelle zwischen hoch und niedrig mineralisiert ist erfahrungsgemäß ein Wert von 200  $\mu\text{S/cm}$  geeignet.