



N₂/Ar-Untersuchungen an Grundwassermessstellen in Sachsen-Anhalt



- Endbericht zur Messkampagne 2021 -



Impressum

Auftraggeber: Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft

Willi-Brundert-Straße 14

06132 Halle (Saale)

Auftragnehmer: GeoDienste GmbH

Nienburger Straße 2, 31515 Wunstorf

über GEO-data, Dienstleistungsgesellschaft für Geologie,

Hydrogeologie und Umweltanalytik mbH

Carl-Zeiss-Str. 2, 30827 Garbsen

Projekt: 0132211

Berichtsname: N2Ar_ST_0132211.docx

Seitenanzahl: 45 Abbildungen: 23 Tabellen: 5

Datum: 08.11.2021

GeoDienste GmbH

Projektleitung Projektbearbeitung

Dr. Axel Rogge, Dipl.-Geol. (GF)

Vincent Bremer, M.Sc. Geow.



I Inhaltsverzeichnis Seite

1	Einleitung 5
2	Untersuchungskampagne 20219
2.1	
2.2	
2.3	3 Messnetz und Messstellenwahl11
2.4	Probenahme, Parameterumfang und Analytik12
2.5	5 Statistische Auswertung15
3	Ergebnisse16
3.1	1 Gemessene und initiale Nitratkonzentrationen18
3.2	Nitratabbauvermögen30
3.3	3 Chemisches Milieu34
3.4	4 Risikomessstellen37
3.5	5 Parameterentwicklung41
4	Zusammenfassung und Ausblick43
5	Verwendete Projektunterlagen und Datengrundlage45
II A	Abbildungsverzeichnis Seite
Abb	. 1: Abschätzung des Nitratabbauvermögens anhand des Aquifertyps und der
	Redoxbedingungen
Abb	. 2: Quantitative (Erst-)Abschätzung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Milieubedingungen
Abb	. 3: MIMS Methode zur Messung der gelösten N ₂ - und Ar-Gase14
Abb	. 4: Statistische Auswertung mittels Box-Plot-Darstellung
Abb	. 5: Übersichtslageplan der insgesamt 478 in 2018 bis 2021 beprobten MST17
Abb	. 6: Gegenüberstellung der initialen und gemessenen Nitratkonzentrationen18
Abb	. 7: Vergleich zwischen gemessenen (links) und initialen Nitratkonzentrationen (rechts) der Messkampagnen 2018 – 2021 in Abhängigkeit der hydrogeologischen Bezugseinheiten
Abb	. 8: Gemessene Nitratkonzentrationen in den verschiedenen geologischen Einheiten21
	. 9: Nitratkonzentrationen in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe22
	. 10 : Schematische Darstellung des Einzugsgebietes einer MST (Cremer, 2015) 823



Abb.	11: Vergleich zwischen gemessenen (links) und initialen Nitratkonzentrationen (rechts) der Messkampagnen 2018 – 2020 in Abhängigkeit der Landnutzung (Corine Land Cover 2018)24
Abb.	12: Einfluss der Landnutzung auf Nitratkonzentrationen im Grundwasser26
Abb.	13: Klassenverteilung des Nitratabbauvermögens anhand der N ₂ /Ar-Methode30
Abb.	14 : Nitratabbauvermögen in Abhängigkeit der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts)
Abb.	15: Exzess-N ₂ und gemessene Nitratkonzentration der beprobten MST32
Abb.	16: Nitratabbauvermögen in den verschiedenen geologischen Einheiten33
Abb.	17: Nitratabbauvermögen im Kontext des chemischen Milieus im Lockergestein (oben) und Festgestein (unten)
Abb.	18: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe36
Abb.	19: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts)
Abb.	20: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Landnutzung39
Abb.	21: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie39
Abb.	22: Gegenüberstellung von 2018/2019 gemessenen Parametern mit 2021 gemessener
Abb.	23: Entwicklung der Risiko-MST zwischen 2018/2019 und 2021
III 7	Tabellenverzeichnis Seite
Tab.	1: Klassifizierung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Parameter Redoxpotential und Sauerstoff (nach HYDOR [4])10
Tab.	2: Klassifizierung des Nitratabbauvermögens auf Grundlage der N ₂ /Ar-Methode1
Tab.	3: Mittelwerte und Mediane der statistischen Auswertung in Abb. 1227
Tab.	4: Primäre Landnutzungskategorie "Siedlungs- / Verkehrsflächen" mit Einbeziehung der sekundären Landnutzung28
Tab.	5 : Primäre Landnutzungskategorie "Wald / Gehölz" mit Einbeziehung der sekundären Landnutzung28

IV Anhangsverzeichnis

Anhang 1: Probenahmeprotokolle

Anhang 2: Laborprüfberichte

Anhang 3: Ergebnistabelle



1 Einleitung

Die Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie im Bereich Nährstoffe erfolgt im Land Sachsen-Anhalt auf Basis des Nährstoffkonzeptes 2015 – 2021¹. Unter den umzusetzenden Maßnahmen ist in den Eckpunkten des Konzeptes das "Erfassen und Bewerten von Einflussfaktoren des Nitratabbaus mittels Pyrit oder organisch gebundenem Kohlenstoff als Grundlage der Bewertung eines möglicherweise nachlassenden Nitratabbauvermögens in sauerstofffreien Grundwasserleitern" enthalten.

Erste Ergebnisse zur Abschätzung eines Nitratabbauvermögens im Grundwasser sind im Ergebnisbericht zur Nährstoffmodellierung mittels Modellkombination GROWA-WEKU/DENUZ-MEPhos (April 2014) enthalten². Darin findet sich eine grobe Einteilung des Abbauvermögens unter Verwendung der hydrogeologischen Bedingungen, wobei der Aquifertyp und die Redoxbedingungen besonders relevant sind. Für die Validierung der Modellergebnisse standen 459 repräsentative Grundwassermessstellen zur Verfügung. Im Wesentlichen wird das Land in Lockergesteinsgrundwasserleiter mit mehrheitlich reduzierten Milieubedingungen und Festgesteinsgrundwasserleiter (Kluft- und Karstgrundwasserleiter) mit mehrheitlich oxidierten Milieubedingungen unterteilt. Die Ergebnisse des v. g. Berichts sind in Abb. 1 einzusehen.

In den folgenden Jahren wurde das Grundwasserüberwachungsmessnetz Sachsen-Anhalts stufenweise durch die Erweiterung um Ermittlungs- und Milieumessstellen verdichtet. Im Jahr 2017 standen Analyseergebnisse von 530 Grundwassermessstellen zur Verfügung. Unter Verwendung dieses Messstellenumfanges wurde im Jahr 2017 eine "Charakterisierung der Milieubedingungen im Grundwasser als Voraussetzung für die Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in Sachsen-Anhalt" durchgeführt³. Im Ergebnis der Prozessbeschreibung mittels Indikatorparametern in den Zustromgebieten der Messstellen wurde eine Beschreibung und Abschätzung des Nitratabbaupotenzials vorgenommen.

Der für das Grundwasser in Sachsen-Anhalt wesentliche Stickstoff-Umsetzungsprozess ist die chemo-lithotrophe (bzw. autolithotrophe) Denitrifikation. Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen konnte eine Klassifizierung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit in die Klassen "sicherer Nitratabbau", "potenzieller Nitratabbau", "unsicherer Nitratabbau", "kein Nitratabbau" und "vorläufig nicht einschätzbar" vorgenommen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass für ca. 50% der beurteilten Messstellen ein Nitratabbaupotenzial abgeleitet wurde.

¹ Einzusehen unter: https://saubereswasser.sachsen-anhalt.de/bewirtschaftungsplanung/naehrstoffkonzept

² Endbericht veröffentlicht: https://lhw.sachsen-anhalt.de/untersuchen-bewerten/weitere-themen

³ Studie veröffentlicht: https://lhw.sachsen-anhalt.de/untersuchen-bewerten/weitere-themen



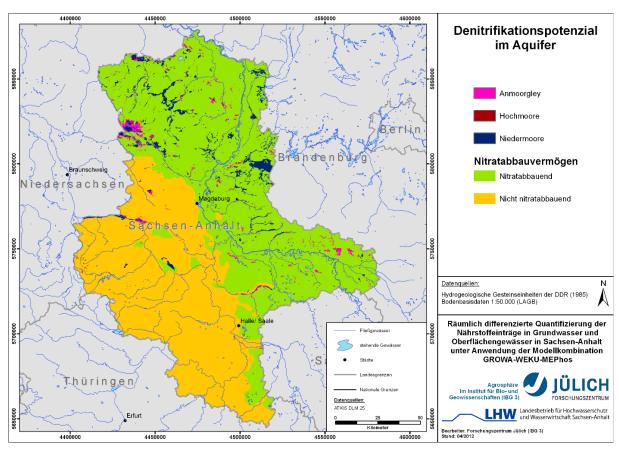


Abb. 1: Abschätzung des Nitratabbauvermögens anhand des Aquifertyps und der Redoxbedingungen

Für weitere 16% der Messstellen konnte aufgrund der geringen Datenlage noch keine Abschätzung vorgenommen werden. Damit liegen diese vorläufigen Ergebnisse in der Nähe der von Knoll et al. (2020)⁴ deutschlandweit abgeleiteten **Nitratreduktionsraten** von durchschnittlich 57 %. Dieser Wert ergibt sich aus vergleichsweise hohen Abbauwerten im Norden Deutschlands und niedrigeren Abbauwerten im Süden. <u>Hierbei handelt es sich um eine</u> quantitative (Erst-)Abschätzung auf Basis der Milieubedingungen.

Abb. 2 zeigt eine Karte mit vorläufigen Ergebnissen aus dem Landesbericht zur Charakterisierung der Milieubedingungen im Grundwasser.

⁴ Knoll et al. (2020), Räumliche Verteilung der integrierten Nitratreduktion über die ungesättigte Zone und den Grundwasserkörper in Deutschland, Water



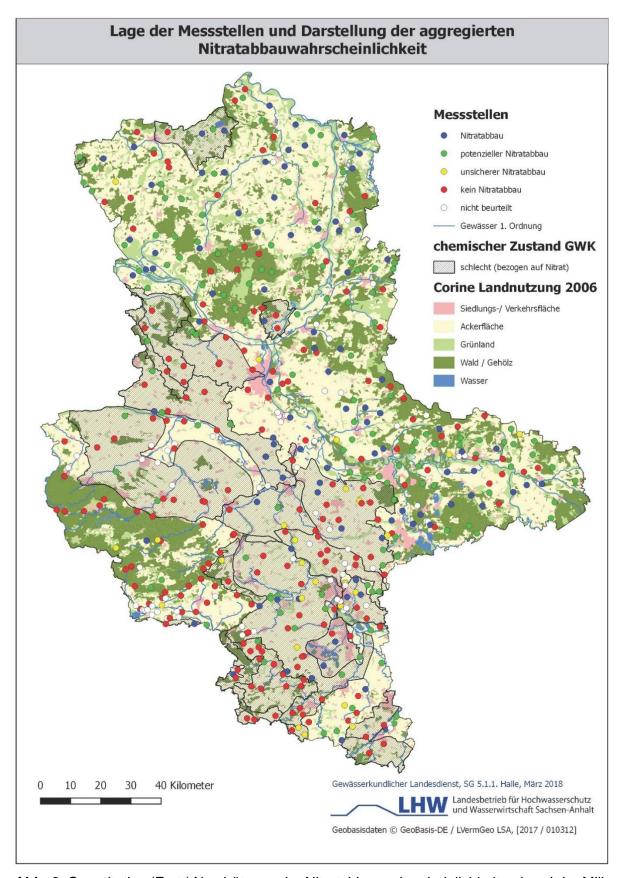


Abb. 2: Quantitative (Erst-)Abschätzung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Milieubedingungen



In diesem Bericht findet unter Verwendung der Stickstoff/Argon-Methode (N₂/Ar-Methode) eine Quantifizierung des Nitratabbauvermögens im Aquifer statt. Berücksichtigt werden dabei in Summe 471 Proben und MST. Neben den Untersuchungsergebnissen von 209 diesjährig (2021) beprobten MST werden ebenfalls die Analyseergebnisse der Messkampagnen 2020 (206 MST) sowie teilweise 2018 und 2019 (253 MST) berücksichtigt. Im Zuge der diesjährigen Probenahmekampagne fand eine erneute Beprobung von 194 bereits 2018 und 2019 beprobten MST statt, 17 MST fanden erstmals bei einer N₂/Ar-Untersuchung Berücksichtigung. Eine Auswertung der 2018 – 2020 beprobten MST fand bereits durch die GeoDienste GmbH statt [1], eine detaillierte Betrachtung der 2018 und 2019 beprobten MST durch die HYDOR Consult GmbH [2][3].

Landesweit wurden MST berücksichtigt, an denen in einem vorangegangenen Arbeitsschritt ein Nitratabbaupotenzial anhand der Milieubedingungen ermittelt werden konnte. In der Auswertung wird der Einfluss von Geologie und Landnutzung auf die gemessene Nitrat- und die initiale Nitratkonzentration betrachtet. Dabei berechnet sich die initiale Nitratkonzentration (= Nitratkonzentration am Ort des Eintrags in das Grundwasser) als Summe der gemessenen Nitratkonzentration an der MST und dem abgebauten Nitrat (N₂-Exzess). Aus den N₂/Ar-Analyseergebnissen wird ein Nitratabbauvermögen abgeleitet und klassifiziert. Dieses Abbauvermögen wird mit den anhand des chemischen Milieus abgeschätzten Nitratabbauwahrscheinlichkeiten verglichen. Mit Blick auf die endliche Verfügbarkeit von Reduktionsmitteln werden MST mit hohem Gefährdungspotential hinsichtlich zukünftig steigender Nitratkonzentrationen im Grundwasser, sog. Risiko-MST (gemessene Nitratkonzentration ≤ 50 mg/l und gemessene Nitratkonzentration > 50 mg/l), betrachtet.

In der Fortführung und Weiterentwicklung der Nährstoffmodellierung sollen zukünftig über die Höhe des Nitrat-Abbauvermögens Rückschlüsse auf die im Einzugsgebiet der MST erfolgten Stickstoffverluste gezogen werden. Im Zusammenspiel mit einer berechneten Verweilzeit des Sickerwassers im Boden bis zum "Ort der Beurteilung", dem Aquifer, können die Maßnahmenwirksamkeiten zur Erreichung des guten Zustandes im Grundwasser nach WRRL zeitlich abgeschätzt werden.



2 Untersuchungskampagne 2021

2.1 Methodischer Hintergrund zur Nitratabbau-Bestimmung

Aufgrund des möglichen Nitratabbaus durch Denitrifikation ist die Quantifizierung der Nitrateinträge in das Grundwasser, beispielsweise durch diffuse landwirtschaftliche Emissionen, anhand des Parameters Nitrat nur eingeschränkt möglich.

Unter Denitrifikation wird die Reduktion von Nitrat (NO₃⁻) über die Zwischenstufen Nitrit (NO₂⁻), Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N₂O) zu molekularem Stickstoff (N₂) unter anaeroben Bedingungen verstanden. Das produzierte N₂ als Endprodukt der Denitrifikation reichert sich dabei im Grundwasser an und wird als gelöstes Gas mit dem Grundwasserstrom im Aquifer transportiert (vgl. NLWKN, 2012)⁵.

Für den Ablauf der Denitrifikation müssen neben Nitrat im Grundwasserleiter u. a. hydraulisch und biologisch verfügbare Reduktionsmittel (Eisensulfide/-disulfide bei der chemo-lithotrophen oder organischer Kohlenstoff bei der chemo-organotrophen Denitrifikation), das Vorhandensein von Bakterien (Denitrifikanten), vorwiegend reduzierende Milieubedingungen sowie ein pH-Wert > 3,5 vorliegen. Je nach Art der Reduktionsmittel kann die Konzentration des Sulfats (SO₄²⁻) und des gelösten Eisens (Fe²⁺) als Produkt einer chemo-lithotrophen Denitrifikation bzw. die des Hydrogenkarbonats (HCO₃⁻) in Abhängigkeit des pH-Wertes als Produkt einer chemo-organotrophen Denitrifikation ansteigen. Oftmals ist auch ein Anstieg des pH-Wertes zu verzeichnen (KÖLLE, 2001)⁶. Da die Konzentration der genannten Wasserinhaltsstoffe auch durch andere Vorgänge beeinflusst werden kann, liefern die Informationen genannter Parameter zur Grundwasserbeschaffenheit nur Hinweise für einen möglichen Nitratumsatz durch Denitrifikation.

Eine Klassifizierung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Parameter Redoxpotential und Sauerstoff wurde im Jahr 2017 durch HYDOR [4] vorgenommen (**Tab. 1**).

⁵ NLWKN (2012): Messungen des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz. Reihe Grundwasser Nr. 15, Hrsg. Niedersächs. Landesbetr. f. Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Norden.

⁶ KÖLLE, W. (2001): Wasseranalysen richtig beurteilt. - Wiley-VCH, Weinheim



Redoxpotential [mV]	Sauerstoff [mg/l]	Denitrifikationspotential
> 250	> 2	kein Nitratabbau
> 200	< 2	Nitratabbau
< 200	< 2	starker Nitratabbau

Tab. 1: Klassifizierung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Parameter Redoxpotential und Sauerstoff (nach HYDOR [4])

2.2 Bestimmung des Nitratabbaus durch Gasmessungen von N2 und Ar

Messungen der in Grundwasserproben gelöst vorliegenden Gase N₂ und Ar bieten über die Ermittlung des N₂-Überschusses (Exzess-N₂) die Möglichkeit, den Nitratabbau direkt zu identifizieren und zu quantifizieren. Niederschlagswasser bzw. neu gebildetes Grundwasser hat ein bestimmtes N₂/Ar-Verhältnis. Entsteht durch Denitrifikation N₂, so erhöht sich das N₂/Ar-Verhältnis, da die Konzentration des Edelgases Ar im Grundwasser nicht wesentlich verändert wird. Ein gegenüber dem temperaturabhängigen Gleichgewicht erhöhtes N₂/Ar-Verhältnis im Grundwasser gilt als ein direkter Nachweis für den Ablauf einer Denitrifikation im Zustrombereich des beprobten Messpunktes (KONRAD, 2006)⁷.

Die Denitrifikation kann anhand des überschüssigen N₂ quantifiziert und über eine N-Summierung der Eintrag an NO₃⁻ bestimmt werden. So kann zur gemessenen Nitratkonzentration einer Grundwasserprobe auch der über Denitrifikation abgebaute, quasi "maskiert" vorliegende Nitratgehalt zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung bestimmt werden.

Zur vollständigen Ermittlung des durch Denitrifikation umgesetzten Nitrats müssten prinzipiell auch die Abbauzwischenprodukte Nitrit (NO₂⁻), Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N₂O, "Lachgas") analysiert werden, da in diesen Verbindungen ebenfalls ein aus dem Abbau hervorgegangener Stickstoff gebunden ist. Ein sich aus diesen Komponenten ergebender Nitratumsatz ist aber häufig aufgrund der bilanziell geringen Anteile vernachlässigbar (vgl. KONRAD, 2006).

Die Berechnung des Exzess-N₂ ist generell dem NLWKN Bericht (NLWKN, 2012) zu entnehmen. In 2016 wurde sich im Rahmen eines fachspezifischen Arbeitskreises auf folgende Rahmenbedingungen geeinigt:

⁷ KONRAD, C. (2006): Methoden zur Bestimmung des Umsatzes von Stickstoff, dargestellt für drei pleistozäne Grundwasserleiter Norddeutschland. – Dissertation TU Dresden, unveröffentl.



- Eine Bestimmungsgrenze für Exzess-N₂ von 2 mg N/I (bei einem rechnerischen Exzess-N₂ Ergebnis von < 2 mg/I wurde daher der Wert auf 0 korrigiert),
- eine Rundung der Ergebniswerte auf ganze Zahlen, und
- der Exzess-N₂, der sich aus Ar-Werten < 12,5 μmol/l (0,5 mg/l) berechnet, gilt als nicht belastbar.

Das Nitratabbauvermögen wurde in Absprache mit dem AG in fünf Klassen unterteilt. Eine derartige Unterteilung wurde auch bereits von HYDOR [2] vorgenommen. Das Kriterium für die Klassenvergabe bildet dabei das Verhältnis zwischen Exzess-N₂ und der initiale Nitratkonzentration, vgl. **Tab. 2**.

Verhältnis N₂-Exzess zur ini-	Abgebautes Nitrat [%]	Klassifikation des Nit-	
tialen Nitratkonzentration		ratabbauvermögens	
≥ 0,9	≥ 90 %	starker Nitratabbau	
≥ 0,5 bis < 0,9	≥ 50 % bis < 90 %	moderater Nitratabbau	
> 0 bis < 0,5	> 0 % bis < 50 %	geringer Nitratabbau	
0	0 %	kein Nitratabbau	
-	-	kein Nitrateintrag	

Tab. 2: Klassifizierung des Nitratabbauvermögens auf Grundlage der N₂/Ar-Methode

2.3 Messnetz und Messstellenwahl

Aus dem landesweiten Messnetz wurden seitens des LHW insgesamt 478 MST, bestehend aus 451 GWM, 26 Quellen und einem Stollen, ausgewählt und für die Messkampagne vorgegeben. Auswahlkriterien waren primär die Parameter Sauerstoff und die Leitfähigkeit, ermittelt in vorangegangenen Untersuchungen. In den Jahren 2018 und 2019 wurden 253 MST untersucht, 2020 umfasste die Untersuchungskampagne 208 MST. Davon waren zwei MST trocken, so dass eine Beprobung für 206 MST durchgeführt werden konnte.

Die diesjährige Untersuchungskampagne (2021) umfasste 211 MST (202 GWM, 8 Quellen, 1 Stollen). Da zwei MST trocken waren, wurde an 209 MST eine Beprobung durchgeführt. Von den 211 MST aus 2021 wurden 194 bereits in den Jahren 2018 und 2019 beprobt. 17 MST wurden in diesem Zuge erstmals in die N₂/Ar-Probenahmekampagnen einbezogen.



2.4 Probenahme, Parameterumfang und Analytik

Die Beprobung erfolgte nach Maßgabe des Merkblattes Grundwasserprobenahme⁸ sowie der Ausschreibungsvorgaben. Zur Beprobung der GWM wurde eine Tauchpumpe vom Typ Grundfoss MP1 eingesetzt. Das Grundwasser im Bereich der MST kann durch verschiedene Prozesse in seiner Beschaffenheit verändert werden. Um derartige Einflussfaktoren im Rahmen der Probenahme auszuschließen wurden die beprobten MST zunächst abgepumpt. Dabei wurden sowohl das hydraulische Kriterium als auch das Beschaffenheitskriterium nach LHW (2004)⁴ eingehalten.

Nach Erfüllen der o. g. Kriterien wurden die Proben über einen Bypass-Teilstrom entnommen. Dazu wurde der Probenahmeschlauch am Flaschenboden positioniert und die Probenflasche bis zum Überlaufen mit Grundwasser befüllt. Die Befüllung der Stickstoff/Argon Proben erfolgte im Überlauf bis zum 2- bis 3-fachen Volumenaustausch, um Veränderungen der Gelöstgaskonzentrationen in der Grundwasserprobe durch atmosphärischen Kontakt zu minimieren. Es wurde luftblasenfrei befüllt. Die speziellen Probenflaschen wurden mit konischen Gummistopfen (Septum) verschlossen, die das im Flaschenhals befindliche Wasser nach außen verdrängen und eine luftblasenfreie Befüllung gewährleisten. Das Septum wurde dann zugleich mit Aluminiummanschetten versiegelt. Die Proben wurden umgehend in eine mitgeführte Kühlbox eingelagert.

Die Vor-Ort-Parameter wurden in einem Durchflussbehältnis mittels HACH-LANGER-Messgeräte erfasst und protokolliert. Ebenfalls über den Teilstrom wurden Kontrollgefäße befüllt, an denen die qualitativen (visuellen/organoleptischen) Befunde Trübung, Farbe, Absetzstoffe erfasst werden konnten. Der Geruch wurde in dem Durchflussbehältnis bestimmt. Zudem sind die Standrohrspiegelhöhen mittels Licht-/Akustiklot erfasst worden.

⁸ Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (2004), Merkblatt Grundwasserprobenahme



Der einheitliche Parameterumfang je MST umfasste:

Vor-Ort-Parameter:

- Ruhe-Grundwasserstand
- Farbe
- Trübung
- Geruch
- Bodensatz
- Leitfähigkeit
- o pH-Wert
- Sauerstoffgehalt
- Redoxpotential
- Temperatur

Laborseitige Analyse:

- Dissolved organic carbon (DOC)
- o Hauptkationen (Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium)
- Hauptanionen (Chlorid, Sulfat, Ammonium, Hydrogencarbonat)
- Eisen und Mangan
- Stickstoff, Argon, Exzess-Stickstoff (N₂/Ar-Methode),
 Nitrateintragskonz. (berechnet)
- Nitrat, Nitrit
- Orthophosphat

Im **Anhang 1** befinden sich die Probenahmeprotokolle, in **Anhang 2** die Laborprüfberichte. Wesentliche Daten daraus sind zu Übersichtszwecken in **Anhang 3** als Ergebnistabelle übernommen worden.

Die diesjährige Probenahmekampagne erfolgte im Zeitraum vom 15.03. bis 21.06.2021. Die laborseitige Analytik wurde im akkreditierten Labor der GEO-data Dienstleistungsgesellschaft für Geologie, Hydrogeologie und Umweltanalytik mbH in Garbsen durchgeführt.



Die Konzentration der gelösten N₂ und Ar Gase wurde mittels der MIMS (engl. "membrane inlet mass-spectroscopy"; Kana et al. 1994)⁹ Methode gemessen. Das MIMS (**Abb. 3**) setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen (Pumpe, Membraneinlass, temperiertes Wasserbad, Kühlfalle, Quadrupol-Massenspektrometer). Zur Kalibration dient standardmäßig destilliertes Wasser mit einer festgelegten Wassertemperatur (mit der Luft äquilibriert). Mit Hilfe des Henry-Gesetzes können aus der Wassertemperatur und den Partialdrücken von Argon und molekularem Stickstoff in der Luft die theoretischen Argon- und Stickstoffkonzentrationen im Standardwasser berechnet werden (NLWKN 2012)¹⁰.

Über eine Schlauchpumpe wird die Probe anschließend zu der semipermeablen Membran des Inlets transportiert, wo die gelösten Gase in das Quadrupol-Massenspektrometer eintreten. Die Gase werden im Hochvakuumbereich als Ionenströme gemessen.

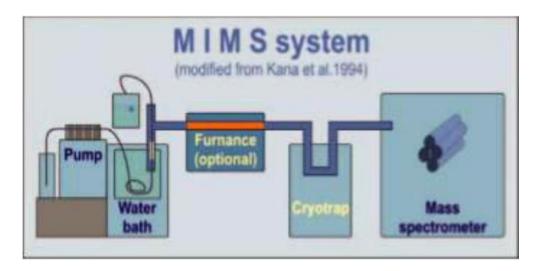


Abb. 3: MIMS Methode zur Messung der gelösten N2- und Ar-Gase

⁹ Kana, T.M., Darkangelo, C., Hunt, M.D., Oldham, J.B., Bennett, G.E. & Cornwell, J. C. (1994). Membrane inlet mass-spectrometer for rapid high precision determination of N₂, O₂ and Ar in environmental water samples. Anal. Chem., 66, 4166-4170.

¹⁰ NLWKN (2012): Messung des Exzess-N2 im Grundwasser mit der N2/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz.- Herausgeber: Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN), Band 15, Hannover.



2.5 Statistische Auswertung

Eine Auswertung auf der Flächenskala eines Bundeslandes stößt mit der Kartendarstellung schnell an ihre Grenzen. Für weiterführende Auswertungen werden die erhobenen Daten in diesem Bericht daher zusätzlich einer statistischen Auswertung unterzogen. Verwendet werden dabei u. a. Box-Plots, die anhand **Abb. 4** im folgenden Textabschnitt kurz erläutert werden. Median und Mittelwert werden im Box-Plot jeweils aus der Gesamtheit der Daten ermittelt. Das 25%- bzw. 75%-Quartil (Q1 bzw. Q3) entspricht dem Median der unteren bzw. oberen Datenhälfte. Der Interquartilsabstand (IQR) beschreibt den Abstand zwischen dem 25%-und 75%-Quartil. Als Ausreißer werden Datenpunkte definiert, die das 25%- bzw. 75%-Quartil um mehr als das 1,5-fache des Interquartilsabstand unter- bzw. überschreiten. Minimum und Maximum bildet der kleinste bzw. der größte Datenpunkt. Die in diesem Bericht ausgewerteten Daten weisen teilweise eine große Häufung von Werten nahe null sowie Nullwerten auf (z. B. gemessene Nitratkonzentration). Aufgrund dieser ungleichen Verteilung der Daten können Median, 25%- Quartil sowie Minimum nahezu zusammenfallen. Der Mittelwert hingegen kann durch die Anwesenheit weniger Extremwerte oberhalb des Interquartilsabstandes liegen.

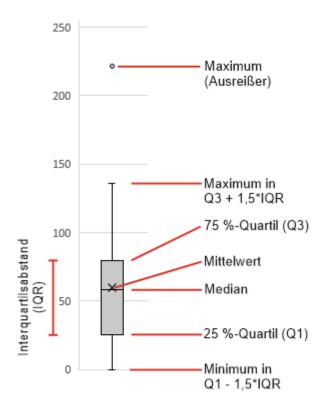


Abb. 4: Statistische Auswertung mittels Box-Plot-Darstellung



3 Ergebnisse

Im Folgenden werden 471 Analyseergebnisse der N₂/Ar-Beprobungen ausgewertet und dargestellt. Berücksichtigt werden 205 von 209 in 2021 beprobten MST sowie die 206 MST der Messkampagne 2021 und 60 MST der Messkampagnen 2018 und 2019, welche im Rahmen der diesjährigen Probenahme nicht erneut beprobt wurden. Eine Übersicht aller beprobten MST ist in **Abb. 5** zu sehen. Mit der 2021 durchgeführten Messkampagne wird die Messpunktdichte im südlichen und zentralen Teil Sachsen-Anhalts leicht erhöht. Mit Ausnahme des Nordens werden die in 2018 und 2019 erhobenen Daten fast vollständig landesweit aktualisiert.

Bei der Auswertung werden insbesondere die Einflüsse der Geologie und der Landnutzung auf den Nitratabbau untersucht. Das chemische Milieu sowie sog. Risiko-MST werden betrachtet.

Die Analyseergebnisse der N₂/Ar-Methode wurden zunächst mit dem QS-Tool N₂/Ar Check (Version: V1.20.beta) ausgewertet. Diese Plausibilitätskontrolle der diesjährig erhobenen Daten ist der Ergebnistabelle in Anhang 3 zu entnehmen. Bei der Auswertung ergaben sich bei 47 der insgesamt 209 Proben Auffälligkeiten. 28 Proben sind entgast, was zu einer Unterschätzung von Exzess-N2 führt. 26 der 28 Ergebnisse wurden dennoch als belastbar eingestuft. Bei 16 Proben sind die gemessenen Sauerstoffkonzentration für den errechneten N2-Exzess-Wert zu hoch. Insbesondere bei flach verfilterten MST können Mischwässer zur Messung höherer Sauerstoffgehalte führen. Ein ähnliches Verhalten zeigen MST, die nur teilweise in der gesättigten Zone verfiltert sind. Auch diese Proben liefern belastbare Ergebnisse. Für eine Probe (MST "Heilandsbrunnen") treffen beide zuvor genannten Auffälligkeiten zu, sie wird dennoch als belastbar eingestuft. Die Probe der MST "Aseleben OP" fiel durch hohe Leitfähigkeiten auf (19.700 µS/cm), die zur Abweichung der Gas-Löslichkeiten führen können. Nach manueller Prüfung wurde diese Probe als nicht belastbar eingestuft. Die Probe der MST "Teutschenthal, Westhalde" weist einen hohen Salzgehalt (32.000 mg Cl/l) sowie hohe Leitfähigkeiten (71.800 µS/cm) auf. Die Probe ist vermutlich entgast und wird ebenfalls als nicht belastbar eingestuft.



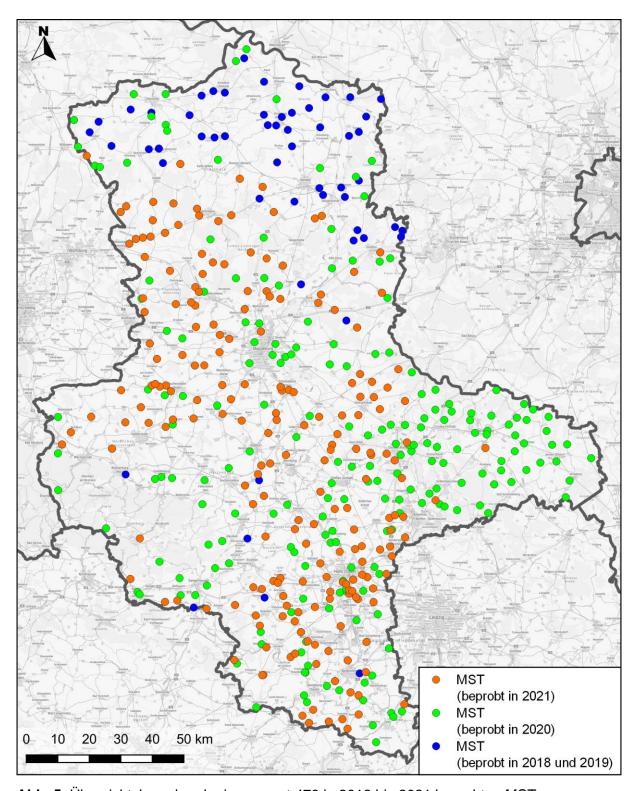


Abb. 5: Übersichtslageplan der insgesamt 478 in 2018 bis 2021 beprobten MST



3.1 Gemessene und initiale Nitratkonzentrationen

Eine Gegenüberstellung der gemessenen mit den initialen Nitratkonzentrationen aller 471 Analyseergebnisse ist in **Abb. 6** dargestellt. Es wurden verschiedene Bereiche gekennzeichnet (kein Nitratabbau, vollständiger Nitratabbau, kein Nitrateintrag) und zusätzlich die einzelnen Datenpunkte entsprechend der Plausibilitätsprüfung (N₂/Ar-Check-Tool) gekennzeichnet. Entspricht die gemessene der initialen Nitratkonzentration wurde kein Nitrat abgebaut.

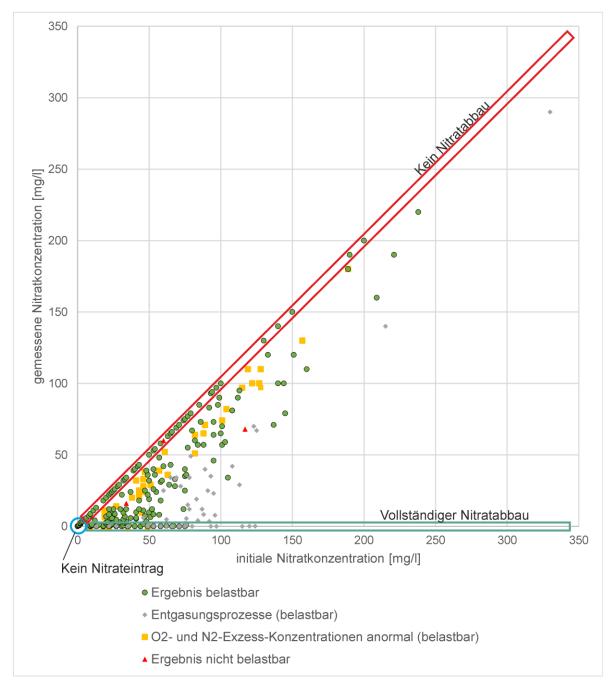


Abb. 6: Gegenüberstellung der initialen und gemessenen Nitratkonzentrationen



Je kleiner das Verhältnis zwischen den Messgrößen, desto ausgeprägter der Abbau. Die Abbildung zeigt weiterhin, dass Entgasungsprozesse vermehrt in Bereichen mit höherem Nitratabbau festgestellt wurden.

Zur detaillierteren Betrachtung mit Blick auf Einflussfaktoren auf die gemessenen und initialen Nitratkonzentrationen bietet sich eine am geologischen Bau Sachsen-Anhalts orientierte Beschreibung an, grob aufgeteilt in Lockergestein (Norden und Osten) und Festgestein (Süden und Westen). Darüber hinaus ist eine von der Landnutzung abhängige Betrachtung sinnvoll.

Geologie

In die Kategorie Lockergestein entfallen die fünf hydrogeologischen Bezugseinheiten [5] "Flussauen und Niederungen", "Flussauen mit Auelehmdecke", "Pleistozäne Hochflächen, unbedeckter GWL", "Pleistozäne Hochflächen, bedeckter GWL" und "Tertiär". Die lithologischen Einheiten "Keuper, Jura, Kreide", "Muschelkalk", "Buntsandstein", "Permokarbon", "Altpaläozoikum" und "Saure Magmatite" werden dem Festgestein zugeordnet.

Eine landesweite Übersicht der im Grundwasser gemessenen und initialen Nitratkonzentrationen ist in **Abb. 7** gegeben. In Absprache mit dem AG wurden die 471 Nitratkonzentrationen vier Klassen zugeordnet und farblich gekennzeichnet: < BG (grün), > BG – 37.5 mg/l (gelb), 37.5 – 50 mg/l (orange) und > 50 mg/l (rot).

Die Gegenüberstellung gemessener zu initialen Nitratkonzentrationen in **Abb. 7** zeigt deutlich höhere initiale als gemessene Nitratkonzentrationen und damit insgesamt einen hohen Nitratabbau. Im Festgestein sind tendenziell höhere gemessene Nitratkonzentrationen als im Lockergestein zu verzeichnen. Dies ist auf geringeren Nitratabbau im Festgestein zurückzuführen.

An 17 % der 471 MST wurde der in der deutschen Trinkwasserverordnung¹¹ (TrinkwV) festgelegte Grenzwert von 50 mg Nitrat/I überschritten. Die initialen Nitratkonzentrationen liegen deutlich höher. So wurde für 38 % aller MST eine Initialkonzentration > 50 mg Nitrat/I ermittelt. Weiterhin gilt zu beachten, dass die anhand der N₂/Ar-Methode ermittelten Initialkonzentrationen nur Nitrateinträge in das Grundwasser berücksichtigen. Daher ist davon auszugehen, dass der tatsächliche Nitrateintrag in den Boden höher ist.

¹¹ Trinkwasserverordnung in der Fassung der Bekanntmachung vom 10. März 2016 (BGBI. I S. 459), die zuletzt durch Artikel 99 der Verordnung vom 19. Juni 2020 (BGBI. I S. 1328) geändert worden ist

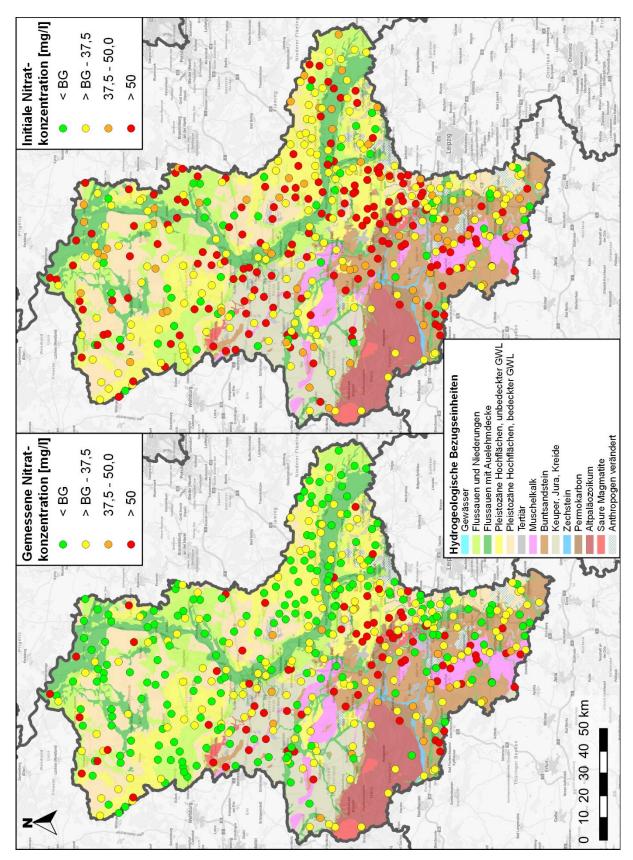


Abb. 7: Vergleich zwischen gemessenen (links) und initialen Nitratkonzentrationen (rechts) der Messkampagnen 2018 – 2021 in Abhängigkeit der hydrogeologischen Bezugseinheiten



Die statistische Auswertung in **Abb. 8** zeigt, dass in rd. der Hälfte aller im Lockergestein verfilterten MST die gemessene Nitratkonzentration unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) liegt. Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 37,5 mg/l werden seltener beobachtet. Mehr als 37,5 bis maximal 50 mg Nitrat/l werden im Lockergestein nur sporadisch angetroffen (2 % der MST im Lockergestein). Hohe Nitratkonzentrationen mit Messwerten jenseits der 50 mg/l sind in den verschiedenen lithologischen Einheiten des Lockergesteins mit ca. 11 – 21 % vertreten.

Im Festgestein werden generell höhere Nitratkonzentrationen im Grundwasser gemessen. Aufgrund der geringen MST-Anzahl ist eine weitere Differenzierung, insbesondere für die Einheiten Permokarbon, Altpaläozoikum, Saure Magmatite und Zechstein, mit Unsicherheiten behaftet. Etwa ein Drittel der im Festgestein verfilterten MST zeigt Nitratkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 37,5 mg/l sind mit durchschnittlich 40 % am stärksten vertreten. Im Festgestein wurden Nitratkonzentrationen von mehr als 37,5 bis maximal 50 mg/l in 10 % der MST gemessen. Der zulässige Grenzwert nach TrinkwV wird an rd. einem Viertel der MST im Festgestein überschritten.

Die initiale Nitratkonzentration zeigt erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Geologie.

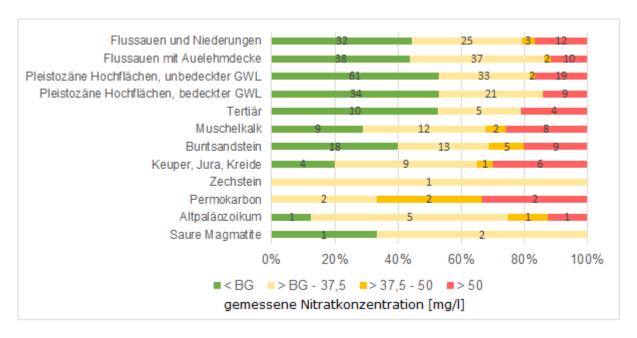


Abb. 8: Gemessene Nitratkonzentrationen in den verschiedenen geologischen Einheiten



Eine tiefendifferenzierte Betrachtung der Nitratkonzentrationen in Locker- und Festgestein (**Abb. 9**) bringt Aufschluss über die Grundwassertiefe, in der das Nitrat gemessen wurde. Dazu wurde die Höhe der Wassersäule über der Filteroberkante (Wassersäule ü. FOK) gegen die gemessene Nitratkonzentration geplottet. Datengrundlage bilden hier 374 MST mit bekannter und plausibler Filterlage aus den Messkampagnen 2018 – 2021.

Die Nitratkonzentrationen nehmen im Locker- und Festgestein mit der Grundwassertiefe deutlich ab. In [1] wurde im Festgestein eine Zunahme der Nitratkonzentration in Grundwassertiefen > 5 m beobachtet. Die diesjährige Auswertung mit mehr MST kann dies nicht bestätigen. Sowohl im Locker- als auch Festgestein wird eine Abnahme der Nitratkonzentration mit Zunahme der Wassersäule ü. FOK festgestellt. Dennoch wurden im Festgestein durchweg höhere Nitratkonzentrationen gemessen, auch in größeren Tiefen. Als Grund für generell höhere Nitratkonzentrationen in allen betrachteten Grundwassertiefen können höhere Fließgeschwindigkeiten im Festgestein (meist Kluft- oder Karstgrundwasserleiter) und das Fehlen von Reduktionsmitteln angesehen werden. Aufgrund der geringen MST-Anzahl im Festgestein (n), sind die Ergebnisse jedoch weiterhin mit Unsicherheiten behaftet.

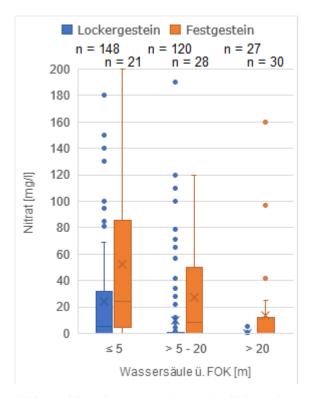


Abb. 9: Nitratkonzentrationen in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe



Landnutzung

Um den Einfluss der Landnutzung auf die gemessenen und initialen Nitratkonzentrationen zu prüfen, wurden besagte Messgrößen in Abhängigkeit von der Landnutzung in Abb. 11 gegenübergestellt. Die Kartendarstellung zeigt hohe initiale Nitratkonzentrationen in Acker- und Siedlungsgebieten und geringe an Wald- und Grünland-Standorten. Detailliertere Aussagen anhand der Kartendarstellung sind aufgrund der landesweiten Darstellungsebene problematisch. Auch hier bietet sich zusätzlich eine statistische Analyse an.

Grundsätzlich ist zu berücksichtigen, dass gemessene Nitratwerte Aufschluss über die punktuellen Nitratverhältnisse im Bereich der Messstelle bzw. deren Filterstrecke geben. Sie sind das Ergebnis der im Zustrom befindlichen Flächennutzung und sind nicht zwangsläufig mit der Flächennutzung am Standort der Messstelle in Verbindung zu bringen. Abb. 10 (Cremer, 2015) 12 verdeutlicht, dass sowohl die Lage der MST als auch die des Filters einen entscheidenden Einfluss auf das gemessene Ergebnis haben. Je nach Lage verschiebt sich der Eintragsort der im Grundwasser gemessenen Konzentration.

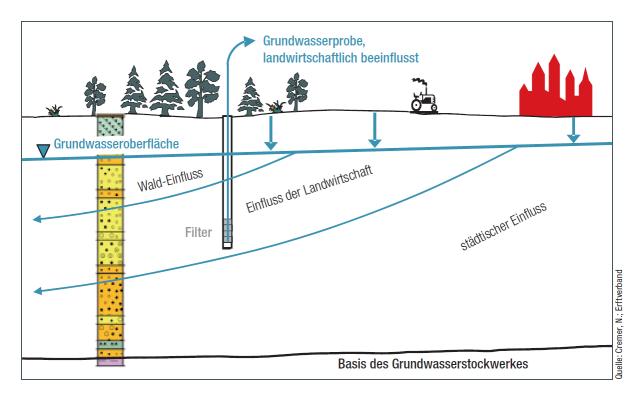


Abb. 10: Schematische Darstellung des Einzugsgebietes einer MST (Cremer, 2015)⁸

¹² Cremer, Dr. N. (2016), Nitratabbauprozesse im Grundwasser – aktuelle Kenntnisse, Untersuchungsmethoden und Abschätzung der "Lebensdauer" des Nitratabbaus, Erftverband



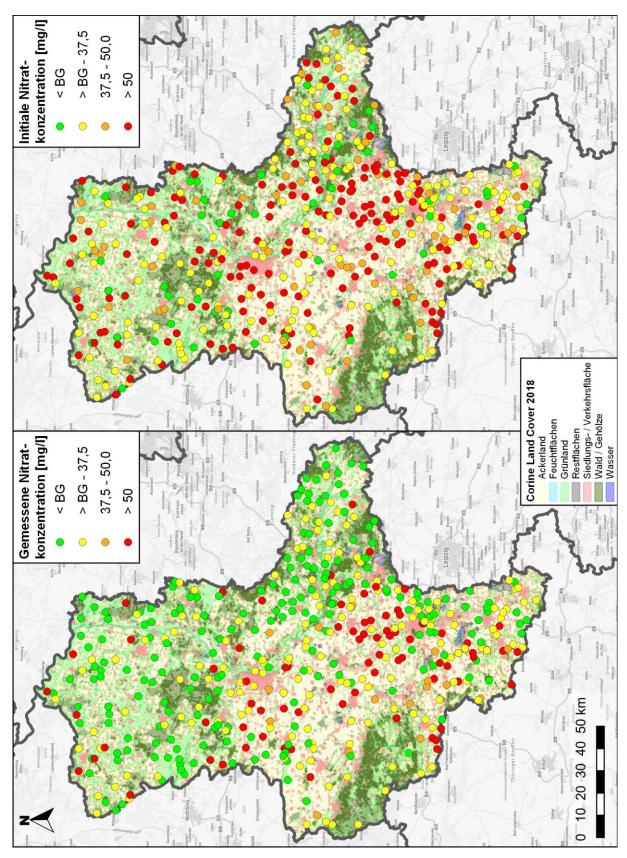


Abb. 11: Vergleich zwischen gemessenen (links) und initialen Nitratkonzentrationen (rechts) der Messkampagnen 2018 – 2020 in Abhängigkeit der Landnutzung (Corine Land Cover 2018)



Da die Auswertung zur Charakteristik der Landnutzung über die Stammdaten fehleranfällig ist (vgl. **Abb. 10**), wurden der nachfolgenden Auswertung die aktuellen Anstrombahnen (Stand 06.09.2021) der einzelnen MST zugrunde gelegt [6] und mit dem Corine Land Cover (Stand 2018) [7] in der Geoinformationssystemsoftware QGIS verschnitten. Auf diese Weise kann der Zusammenhang zwischen Nitratkonzentrationen im Grundwasser und der Landnutzung präzisier und realitätsnäher dargestellt werden. Dennoch verdeutlicht **Abb. 10** ebenfalls, dass auch das Einzugsgebiet einer MST nur bedingt repräsentativ für die in einer MST gemessene Nitratkonzentration ist, in erster Näherung jedoch eine größere Aussagekraft als die Landnutzung am Standort einer MST hat.

Die Strombahnen liegen für 438 der 471 MST vor. Da sich die Einzugsgebiete der MST häufig über verschiedene Landnutzungstypen erstrecken, wurde in der Auswertung zunächst die primäre Landnutzungskategorie (prozentual höchster Anteil) berücksichtigt. In der statistischen Auswertung werden nachfolgend Mittelwert und Median betrachtet. Der Mittelwert spiegelt die über alle MST gemessene mittlere Konzentration wider und kann vor allem durch einseitige Ausreißer (in diesem Fall) höhere mittlere Konzentrationen an allen berücksichtigten MST suggerieren (insbesondere bei der gemessenen Nitratkonzentration). Bei Verwendung des Medians kann dieser Effekt zu einem gewissen Grad kompensiert werden, da dieser den tatsächlich in der Mitte der Datenverteilung liegenden Wert beschreibt.

Die Auswertung der 438 N₂/Ar-Analyseergebnissen ist in **Abb. 12** in Form eines Box-Plots (vgl. Kapitel 2.5) dargestellt. Ausreißer mit Werten > 160 mg/l wurden zur besseren Darstellung abgeschnitten. Die maximalen gemessenen (290 mg/l) und initialen Nitratkonzentrationen (330 mg/l) wurde an der MST "Bhf. Loitsche 2019" festgestellt. Mittelwert und Median der jeweiligen Landnutzungskategorien der 438 N₂/Ar-Analyseergebnisse sind zur besseren Übersicht in **Tab. 3** einzusehen.

Zunächst ist insbesondere die MST-Anzahl und damit die Aussagekraft einer jeweiligen Landnutzungskategorie zu berücksichtigen. "Grünland" und "Siedlungs- / Verkehrsflächen" sind mit jeweils 10 MST bzw. 27 MST gegenüber 104 MST (Wald / Gehölz) und 296 MST (Ackerland) unterrepräsentiert.



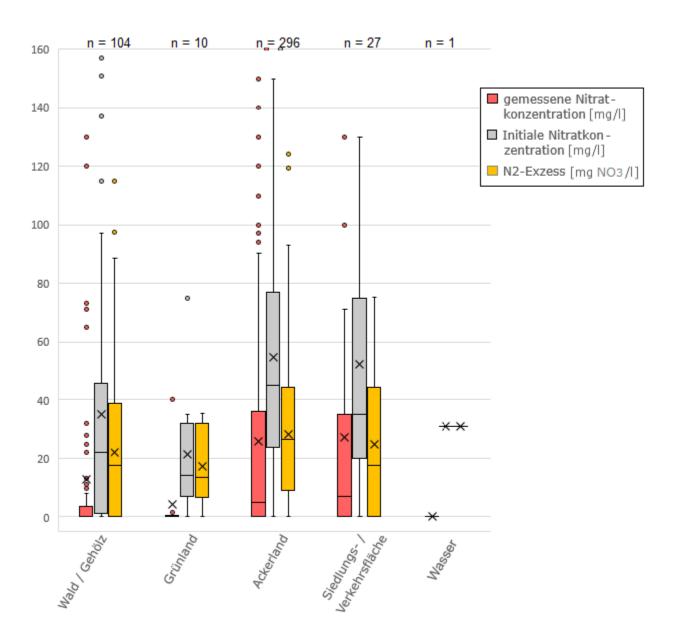


Abb. 12: Einfluss der Landnutzung auf Nitratkonzentrationen im Grundwasser



Tab. 3: Mittelwerte und Mediane der statistischen Auswertung in Abb. 12

Analyse- Parameter	Statistischer Parameter	Grünland (10 MST)	Wald / Gehölz (104 MST)	Ackerland (296 MST)	Siedlungs- / Verkehrsfläche (27 MST)
Gemessenes Nitrat [mg/l]	Mittelwert	4,1	12,6	26,0	27,3
Gemessenes Nitrat [mg/l]	Median	0,0	0,0	4,7	6,9
Initiales Nitrat [mg/l]	Mittelwert	21,3	35,0	54,3	52,2
Initiales Nitrat [mg/l]	Median	14,0	22,0	45,0	35,0
N ₂ -Exzess [mg NO ₃ /l]	Mittelwert	17,3	22,3	28,3	24,9
N ₂ -Exzess [mg NO ₃ /I]	Median	13,3	17,7	26,6	17,7

Die höchsten gemessenen Nitratkonzentrationen wurden an MST festgestellt, deren primäres Einzugsgebiet über die Landnutzungskategorien "Ackerland" (296 MST) und "Siedlungs-/ Verkehrsflächen" (27 MST) erstreckt. Aufgrund der geringen MST-Anzahl in zweitgenannter Kategorie sind die Ergebnisse hier nur bedingt aussagekräftig.

Bezogen auf die initialen Nitratkonzentrationen liegt der Mittelwert im Ackerland geringfügig über dem der Siedlungs- und Verkehrsflächen, der Median hingegen deutlich (vgl. **Tab. 3**).

Die hohen Nitratkonzentrationen in Siedlungsbereichen können auf den Einfluss mehrerer Faktoren zurückzuführen sein. Zum einen kann der Einfluss weiterer Landnutzungskategorien berücksichtigt werden (vgl. **Tab. 4**). Dabei zeigt der Median in der sekundäre Landnutzung "Ackerland" einen deutlichen Zusammenhang, ist aufgrund der geringen MST-Anzahl jedoch nur bedingt aussagekräftig. Als weitere Ursachen für erhöhte Nitratkonzentrationen in Siedlungsbereichen kommen Abwasserversickerungen, z. B. über veraltete und undichte Abwassersysteme, alte abflusslose Gruben in ländlichen Gegenden oder intensive Hausgartennutzung, infrage.



Tab. 4: Primäre Landnutzungskategorie "Siedlungs- / Verkehrsflächen" mit Einbeziehung der sekundären Landnutzung

Primäre Land- nutzungskatego- rie	Sekundäre Landnut- zungskategorie	Anzahl an MST	Mittelwert ini- tiale Nitrat- konz. [mg/l]	Median initiale Nitratkonz. [mg/l]
Siedlungs- / Ver- kehrsflächen	Ackerland, Wald / Ge- hölz, Grünland, Restflä- chen, Wasser oder keine	27	52,2	35,0
Siedlungs- / Ver- kehrsflächen	Ackerland	9	53,33	53,0
Siedlungs- / Ver- kehrsflächen	Wald / Gehölz, Grünland, Restflächen, Wasser oder keine	18	51,61	30,5

Die gemessenen und initialen Nitratkonzentrationen in "Wald / Gehölz" fallen im direkten Vergleich mit der Kategorie "Grünland" hoch aus (vgl. **Abb. 12**, **Tab. 3**), wobei "Grünland" mit 10 MST unterrepräsentiert ist. Wird in der primären Kategorie "Wald / Gehölz" weiterhin die sekundäre Landnutzungskategorie berücksichtigt, wird ein Bezug zum Ackerland deutlich (vgl. **Tab. 5**).

Tab. 5: Primäre Landnutzungskategorie "Wald / Gehölz" mit Einbeziehung der sekundären Landnutzung

Primäre Land- nutzungskatego- rie	Sekundäre Landnut- zungskategorie	Anzahl an MST	Mittelwert initiale Nit-ratkonz. [mg/l]	Median ini- tiale Nitrat- konz. [mg/l]
Wald / Gehölz	Ackerland, Siedlungs-/ Verkehrsflächen, Grün- land, Restflächen, Wasser oder keine	104	35,04	22,0
Wald / Gehölz	Ackerland	61	41,26	31,0
Wald / Gehölz	Siedlungs- / Verkehrs- flächen	12	28,6	18,0
Wald / Gehölz	Grünland, Restflächen, Wasser oder keine	31	25,3	5



Die Auswertung zeigt einen direkten Einfluss der sekundären Landnutzungskategorie "Ackerland" auf die ermittelten Nitratkonzentrationen. In MST, deren Einzugsgebiet sich untergeordnet auch über Ackerland erstreckt, fallen die initialen Nitratkonzentrationen durchschnittlich deutlich höher als in den restlichen sekundären Kategorien aus.

Eine MST entfiel in die primäre Kategorie "Wasser" (gemessene Nitratkonz.: 0 mg/l; initiale Nitratkonz.: 31 mg/l; N_2 -Exzess: 31 mg NO_3 /l).

N₂-Exzess (abgebautes Nitrat) schwankt zwischen den Kategorien weniger ausgeprägt. Trotz deutlicher Unterschiede zwischen gemessenen und initialen Konzentrationen scheint die Landnutzung die Höhe des Nitratabbaus nur geringfügig zu beeinflussen.

Erwartungsgemäß können die höchsten initialen Nitratkonzentrationen der Kategorie "Ackerland" zugeordnet werden. Auch wenn im Bereich von Siedlungs- / Verkehrsflächen teils vergleichbar hohe Nitratkonzentrationen im Grundwasser gemessen wurden und die initialen Nitratkonzentrationen über denen von Grünland und Wald / Gehölz liegen, sind diese auf die Gesamtfläche des Landes Sachsen-Anhalt bezogen deutlich seltener vertreten.

In [1] wurde die Vermutung aufgestellt, dass hohe initiale Nitratkonzentrationen in "Siedlungs-/Verkehrsflächen" auf Einzugsgebiete zurückzuführen sind, die sich über "Ackerland" erstrecken. Die neu erhobenen Daten bestätigen diese Annahme nicht, die geringe MST-Anzahl in besagter Landnutzungskategorie schränkt die Aussagekraft jedoch ein.



3.2 Nitratabbauvermögen

Das Nitratabbauvermögen kann anhand der in Kapitel 2.2 (**Tab. 2**) beschriebenen Kriterien in die fünf Klassen "starker Nitratabbau", "moderater Nitratabbau", "geringer Nitratabbau", "kein Nitratabbau" und "kein Nitrateintrag" eingeteilt werden. In **Abb. 14** werden alle 471 untersuchten MST entsprechend ihres Abbauvermögens dargestellt. Als Kartengrundlage dienen die hydrogeologischen Bezugseinheiten [5]. Starker Nitratabbau wird insbesondere im Norden und Osten Sachsen-Anhalts und somit in den Lockergesteinsbereichen festgestellt. Im Bereich der Festgesteine nimmt der Anteil an MST, an denen Nitratabbau festgestellt wurde, sichtbar ab.

Die Auswertung in **Abb. 13** zeigt eine Übersicht der beprobten Messstellen unter Verwendung der o. g. Klassen. Die Untersuchungen zeigen, dass zum jeweiligen Messzeitpunkt an 73 % der insgesamt 471 Messstellen ein aktiver Nitratabbau festgestellt wurde (41 % stark, 16 % moderat, 16 % gering). An 10 % der Messstellen wurde kein Nitrateintrag nachgewiesen. An 17 % der untersuchten Messstellen konnte kein Nitratabbau festgestellt werden.

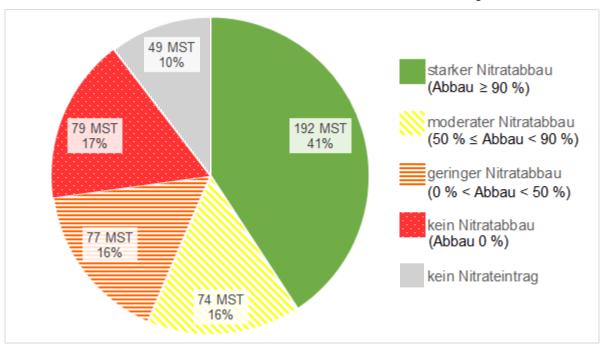


Abb. 13: Klassenverteilung des Nitratabbauvermögens anhand der N₂/Ar-Methode



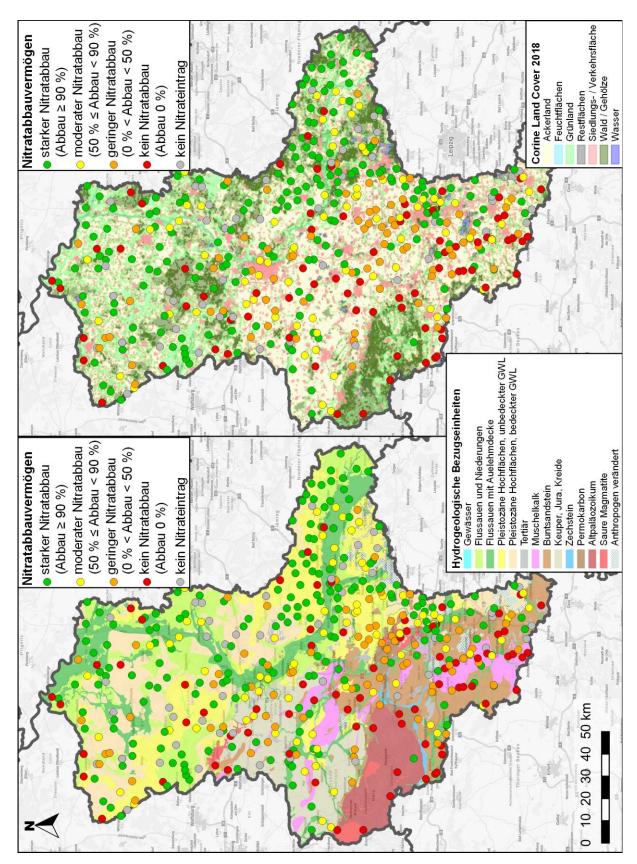


Abb. 14: Nitratabbauvermögen in Abhängigkeit der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts)



Für eine bessere quantitative Abschätzung des Nitratabbaus wurden in **Abb. 15** die gemessene Nitratkonzentration und das berechnete N₂-Exzess (abgebautes Nitrat) an den MST abgebildet. Weiterhin wurde die Abbildung in die drei Bereiche "Kein Nitrateintrag", "Nitrat vollständig abgebaut" und "Nitrat teilweise oder nicht abgebaut" unterteilt. Bei ausschließlich orangem Balken wurde das Nitrat vollständig abgebaut (159 MST). Wird ein blauer Balken um einen orangen erweitert, wurde das im Grundwasser befindliche Nitrat nur teilweise abgebaut (184 MST). An 79 MST wurde kein Nitrat abgebaut (ausschließlich blauer Balken). An 49 MST betrug die initiale Nitratkonzentration null. Die Summe aus N₂-Exzess und der gemessenen Nitratkonzentration spiegelt die initiale Nitratkonzentration wider.

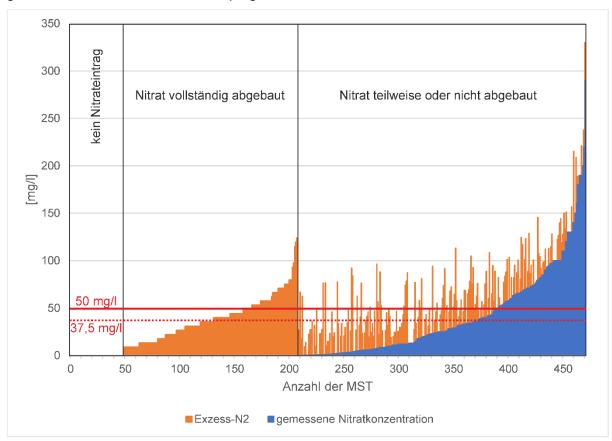


Abb. 15: Exzess-N₂ und gemessene Nitratkonzentration der beprobten MST

Die Auswertung in **Abb. 16** zeigt Zusammenhänge zwischen der Geologie und dem Nitratabbau, bzw. dessen Intensität. Unter Verwendung der o. g. Kategorisierung findet der Nitratabbau vorrangig im Lockergestein, in abgeschwächter Form jedoch auch im Festgestein statt. Aufgrund der geringeren Datendichte von Messungen im Festgestein ist dieses Ergebnis mit Unsicherheiten behaftet und zeigt lediglich eine Tendenz auf, die sich jedoch mit den Ergebnissen vorheriger Nitratuntersuchungen deckt.



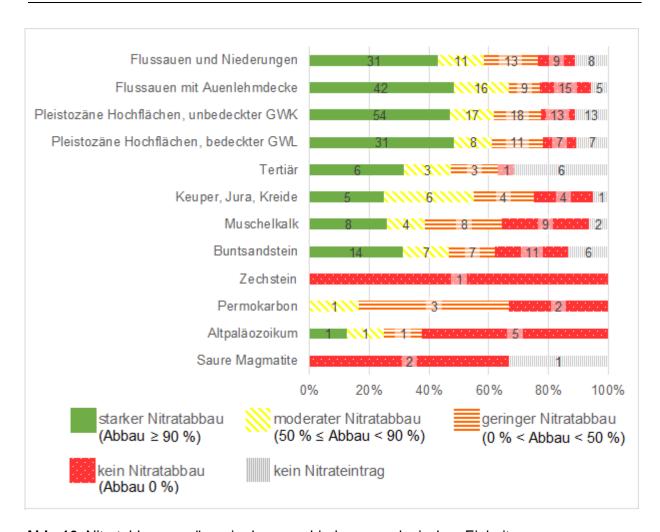


Abb. 16: Nitratabbauvermögen in den verschiedenen geologischen Einheiten



3.3 Chemisches Milieu

Mit der N₂/Ar-Methode können Denitrifikationsprozesse nachgewiesen und guantitativ bewertet werden – die Plausibilität der Ergebnisse ist prüfbar (N₂/Ar-CheckTool). Bevor die N₂/Ar-Methode Einzug in die wasserwirtschaftliche Praxis fand, wurde der Nitratabbau u. a. anhand der Parameter Sauerstoff, Sulfat und Eisen bewertet (NLWKN 2012)¹³. Dies ist mit Unsicherheiten behaftet. Dennoch bietet die Bestimmung des chemischen Milieus gute Anhaltspunkte für eine Ersteinschätzung möglichen Nitratabbaus. Bei wenig Sauerstoff (< 1,5 mg/l) wird von einem reduzierenden Milieu, also guten Voraussetzungen für Denitrifikation, gesprochen. Bei hohen Sauerstoffkonzentrationen (> 5 mg/l) wird von einem oxidierenden Milieu und damit schlechten Voraussetzungen für Denitrifikation ausgegangen (Kunkel et al., 2004)¹⁴. Im Streudiagramm in Abb. 17 sind die Analyseergebnisse für Sauerstoff und das Redoxpotential gegeneinander aufgetragen. Bereiche, die nach HYDOR [4] anhand der Parameter Redoxpotential und Sauerstoff einer Nitratabbauwahrscheinlichkeit zugeordnet wurden, sind in der Abbildung gekennzeichnet (vgl. Kapitel 2.1, Tab. 1). Die jeweiligen Messpunkte wurden zusätzlich nach ihrer Nitratabbauwahrscheinlichkeit (Ergebnis der N₂/Ar-Untersuchungen, vgl. Kapitel 2.2, Tab. 2) farblich gekennzeichnet. Weiterhin wird zwischen Lockergestein (oben) und Festgestein (unten) unterschieden. Im Lockergestein liegt die Sauerstoffkonzentration der Proben überwiegend bei < 1 mg/l (Median 0,4 mg/l; Mittelwert 1,0 mg/l) – es dominieren also reduzierende und somit für den Nitratabbau günstige Verhältnisse. Im Festgestein ist eine Häufung im reduzierenden Milieu deutlich geringer ausgeprägt (Median 1,7 mg O₂/I; Mittelwert 2,7 mg O₂/I) – die Streuung der Messwerte fällt hingegen stärker aus. Einzelne Proben im Lockergestein zeigen, dass trotz reduzierender Milieubedingungen kein Nitratabbau stattfindet. Umgekehrt ist bei den als "Nitratabbau" gekennzeichneten Proben in oxidierendem Milieu davon auszugehen, dass es sich um Mischwässer oder "belüftete" Filter handelt und sich die tatsächlichen Denitrifikationsprozesse in einem reduzierten Milieu abgespielt haben.

Ein Abgleich der mittels N₂/Ar-Methode bestimmten mit dem über das Milieu abgeschätzten Nitratabbauvermögen zeigt bis auf wenige Ausnahmen eine gute Übereinstimmung.

¹³ NLWKN (2012): Messungen des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz. Reihe Grundwasser Nr. 15, Hrsg. Niedersächs. Landesbetr. f. Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Norden.

¹⁴ Kunkel, R., Voigt, H.-J., Wendland, F. & S. Hannappel (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grund-wasserbeschaffenheit in Deutschland.- FZ Jülich, Reihe Umwelt, Bd. 47, Jülich, S.20



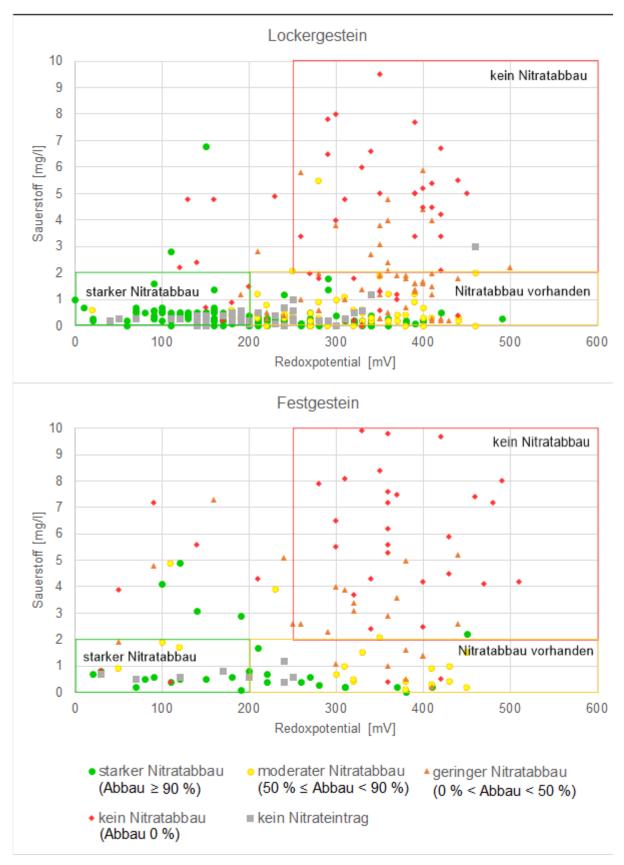


Abb. 17: Nitratabbauvermögen im Kontext des chemischen Milieus im Lockergestein (oben) und Festgestein (unten)



Anhand einer tiefendifferenzierten Betrachtung der Sauerstoffkonzentration in **Abb. 18** kann gezeigt werden, dass die Sauerstoffgehalte im Festgestein häufig oberhalb von 1,5 mg/l liegen und somit keine für die Denitrifikation optimalen, reduzierenden Milieubedingungen herrschen.

Generell sind Locker- und Festgesteinsgrundwasserleiter hydraulisch zu unterscheiden. Im Lockergestein entspricht die Gesteinsdurchlässigkeit meist grob der Gebirgsdurchlässigkeit. Im Festgestein hingegen liegt die Gebirgsdurchlässigkeit von Kluft- oder Karstgrundwasserleitern deutlich höher als die Gesteinsdurchlässigkeit. Das hat zur Folge, dass Nitrat im Festgestein schneller in tiefere Grundwasserhorizonte vordringen kann. Nitrat wird im Festgestein aufgrund höherer Fließgeschwindigkeiten und weniger zugänglichen Reduktionsmitteln tendenziell schlechter abgebaut.

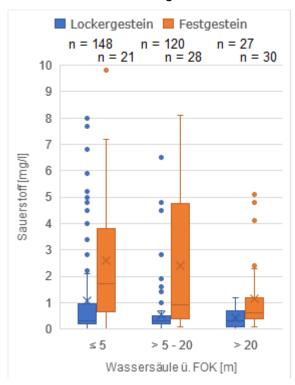


Abb. 18: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe



3.4 Risikomessstellen

Im Unterschied zu einer Einschätzung des Nitratabbauvermögens nach den Milieubedingungen bietet die N₂/Ar-Methode nicht nur die Möglichkeit den Abbau von Nitrat nachzuweisen, sondern erlaubt darüber hinaus auch eine Quantifizierung des Nitratabbaus. Das bedeutet, dass frühzeitig auf eine möglicherweise in Zukunft drohende Nitratbelastung des Grundwassers hingewiesen werden kann, auch wenn bisher kein oder wenig Nitrat im Grundwasser gemessen wird. Dies erlaubt es präventive Maßnahmen zu ergreifen und potentielle Grenzwertüberschreitungen im Grundwasser (50 mg/l Nitrat) zu verhindern. Daher bietet sich die Ausweisung entsprechender Risikomessstellen an.

Als Risikomessstellen werden solche Messstellen bezeichnet, für die eine initiale Nitratkonzentration > 50 mg/l errechnet wurde, der im Grundwasser gemessene Nitratwert jedoch nicht den in der deutschen TrinkwV festgelegten Grenzwert von 50 mg/l überschreitet. Genannte Risikomessstellen sind in **Abb. 19** dargestellt. In diese Kategorie entfallen 21 % aller 471 untersuchten MST. An 17 % der MST wurden bereits Nitratkonzentrationen oberhalb des Grenzwertes von 50 mg/l festgestellt.

Um räumliche Zusammenhänge zwischen Risiko-MST und der Landnutzung besser darzustellen, wurden die Strombahnen entsprechender MST [6] mit dem Corine Land Cover (Stand 2018) [7] verschnitten. Eine statistische Auswertung der Risiko-MST ist **Abb. 20** zu entnehmen. Um diese in Relation mit der Gesamtheit der MST zu setzen, werden zusätzlich MST aufgeführt, bei denen sowohl die gemessene als auch die initiale Nitratkonzentration unterhalb von 50 mg/l liegen sowie MST, an denen die gemessene Nitratkonzentration oberhalb von 50 mg/l liegt. Prozentual werden die meisten Risiko-MST in den Landnutzungskategorien Ackerland und Siedlungs- und Verkehrsflächen beobachtet. Der hohe Anteil an Risiko-MST in Siedlungs- und Verkehrsflächen, und damit hoher initialer Nitratkonzentrationen, wurde bereits in Kapitel 3.1 aufgegriffen. Erwartungsgemäß finden sich weniger Risiko-MST in Bereichen von Grünland und Wald / Gehölz wieder.



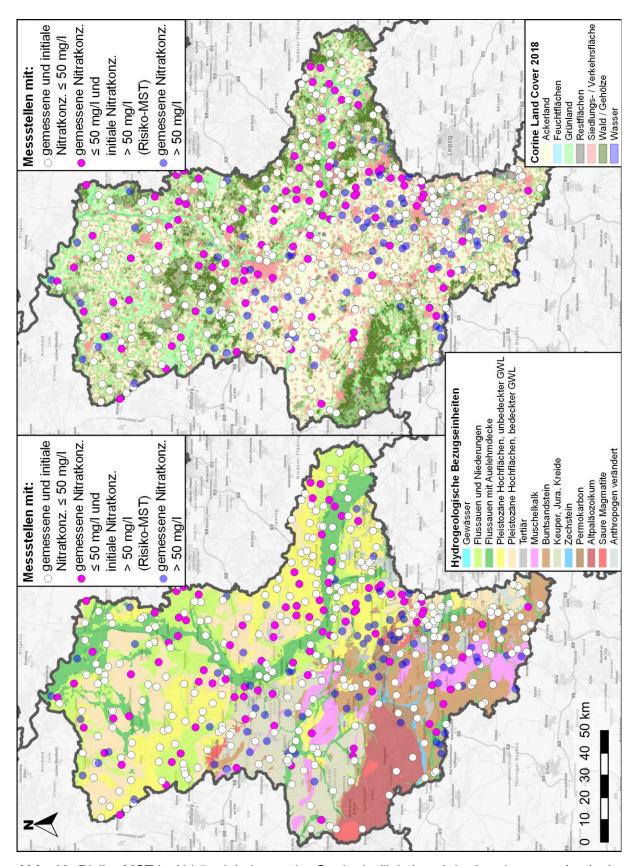


Abb. 19: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts)



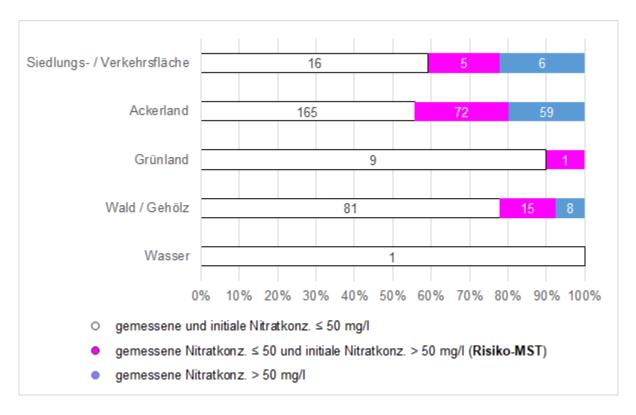


Abb. 20: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Landnutzung

Abb. 21 zeigt die Verteilung betroffener Risiko-MST aufgeteilt in Fest- und Lockergestein. Von insgesamt 97 Risiko-MST sind 84 im Lockergestein und 13 im Festgestein verfiltert. Das entspricht 24 % aller MST im Lockergestein bzw. 11 % aller MST im Festgestein. Der Anteil an MST mit mehr als 50 mg Nitrat/I im Grundwasser ist hingegen im Festgestein deutlich höher. Dieses Ergebnis scheint mit Blick auf die in Kapitel 3.3 gewonnenen Erkenntnisse plausibel. Die für Denitrifikationsprozesse optimalen Milieubedingungen finden

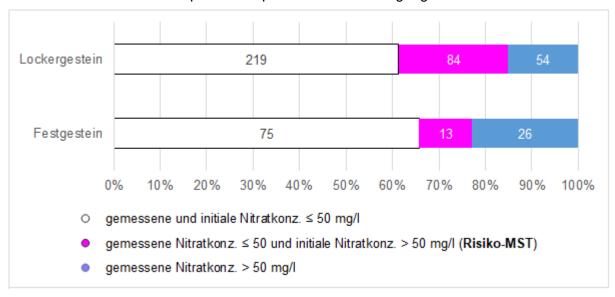


Abb. 21: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie



sich vermehrt im Lockergestein wieder, während im Festgestein vergleichsweise wenig Nitrat abgebaut wird. Entsprechend werden im Festgestein weniger Risiko- und mehr MST mit Nitratkonzentrationen > 50 mg/l beobachtet.

Die hier betrachteten Risiko-MST stellen eine Momentaufnahme dar. Der Abbau von Nitrat (Denitrifikation) findet, wie eingangs in Kapitel 2.1 beschrieben, unter Verbrauch eines oder mehrerer Reduktionsmittel statt und unterliegt so einer stetigen Entwicklung. Im Falle der chemo-lithotrophen Denitrifikation sind dies Sulfidverbindungen (z. B. Pyrit) – im Falle der chemo-organotrophen Denitrifikation organische Kohlenstoffe (z. B. Holz, Torf). Die natürlich im Grundwasserleiter vorkommenden Reduktionsmittel sind nur begrenzt vorhanden bzw. verfügbar, so dass diese Ressource mit fortschreitend hohem Nitrateintrag in den Boden und dem damit einhergehenden Nitratabbau aufgebraucht wird. Folglich können langfristig geringe Nitratkonzentrationen im Grundwasser nur durch eine Reduktion der Nitrateinträge in die Böden erzielt werden.



3.5 Parameterentwicklung

Im Rahmen der diesjährigen N₂/Ar-Probenahmekampagne fand an 194 MST eine wiederholte Untersuchung statt (zuletzt 2018/2019). An 188 MST ermöglicht dies eine direkte Gegenüberstellung der aktuellen Werte mit denen aus 2018/2019.

Die nachfolgende **Abb. 22** stellt die 2018/2019 gemessenen Nitratkonzentrationen, initialen Nitratkonzentrationen und N₂-Exzess mit den 2021 gemessenen gegenüber. Befindet sich ein Datenpunkt oberhalb der eingezeichneten Linie, hat 2021 eine Zunahme des entsprechenden Wertes stattgefunden. Markierungen auf der Linie spiegeln Messwerte wider, die in diesem Zeitraum unverändert geblieben sind. Eine Abnahme ist dann zu verzeichnen, wenn sich der Wert unterhalb der Linie befindet.

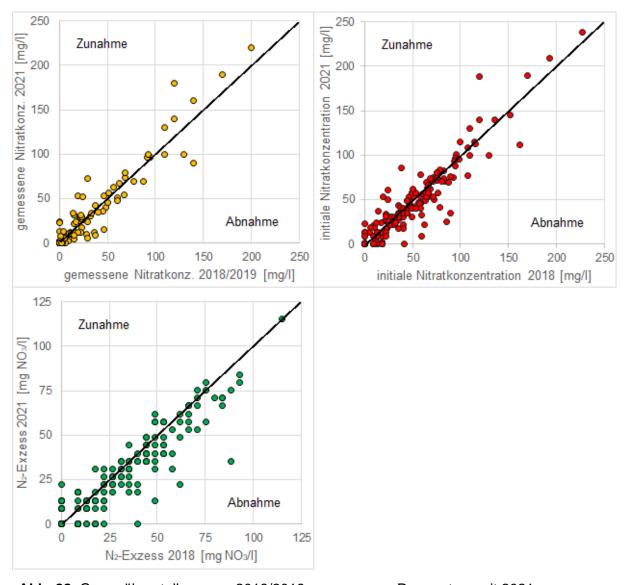


Abb. 22: Gegenüberstellung von 2018/2019 gemessenen Parametern mit 2021 gemessenen



Die mittlere gemessene Nitratkonzentration ist im Untersuchungszeitraum leicht von 17,3 auf 18,0 mg/l angestiegen. Die initiale Nitratkonzentration fiel im Mittel von 45,5 auf 42,6 mg/l, der Median von 39,0 auf 34,5 mg/l. Der Mittelwert des errechneten N₂-Exzess hat sich von 28,2 auf 24,6 mg NO₃/l verringert, der Median von 22,1 auf 17,7 mg NO₃/l.

Gegenüber den 2018/2019 gemessenen Werten sind 2021 durchschnittlich höhere Nitratkonzentrationen gemessen worden. Die initialen Nitratkonzentrationen hingegen rückläufig.

Die Entwicklung der in Kapitel 3.4 beschriebenen Risiko-MST ist der nachfolgenden **Abb. 23** zu entnehmen.

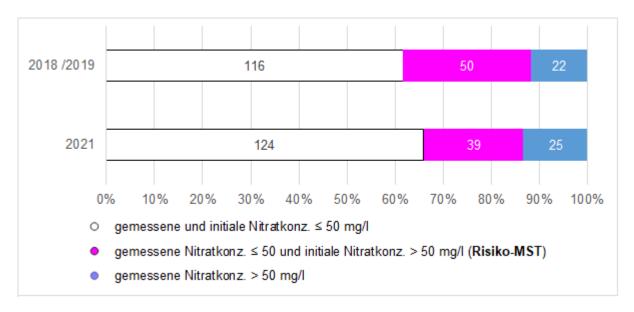


Abb. 23: Entwicklung der Risiko-MST zwischen 2018/2019 und 2021

Die Anzahl der Risiko-MST ist gegenüber 2018/2019 zurückgegangen, MST mit einer gemessenen Nitratkonz. > 50 mg/l haben hingegen leicht zugenommen. Insgesamt hat die Anzahl an MST mit gemessenen und initialen Nitratkonz. ≤ 50 mg/l leicht zugenommen.

Hydrogeologische (Transport-)Prozesse laufen über vergleichsweise lange Zeiträume ab. Der hier betrachtete zwei- bis dreijährige Vergleichszeitraum bildet nur einen kurzen Zeitraum ab, der eine Ableitung von verlässlichen und aussagekräftigen Trends nicht zulässt. Die hier beobachtete Parameterentwicklung, bzw. -veränderung ist vermutlich primär auf Schwankungen natürlicher Größen zurückzuführen (z. B. Grundwasserneubildung, Grundwasserfließgeschwindigkeiten).

Eine tatsächliche Trendableitung der gemessenen Parameter ist erst mit dem Bestehen langjähriger und kontinuierlicher Datenerhebungen möglich, in denen zusätzlich Umwelteinflüsse (z. B. Trocken- und Nassjahre) etc. Berücksichtigung finden.



4 Zusammenfassung und Ausblick

Die N₂/Ar-Methode erlaubt eine Quantifizierung des Nitratabbaus im Grundwasser. Es können sowohl das Nitratabbauvermögen als auch die initiale Nitratkonzentration ermittelt werden. Entsprechend können potentielle Nitratbelastungen frühzeitig erkannt und präventive Maßnahmen ergriffen werden.

In diesem Bericht wurden insgesamt 471 N₂/Ar-Analyseergebnisse aus den Jahren 2018 – 2021 ausgewertet. Die Datengrundlage bilden neben den 205 in 2021 beprobten MST auch die Ergebnisse aus den Jahren 2020 (206 MST) sowie 60 Analyseergebnisse aus den Jahren 2018 und 2019, die im Rahmen der diesjährigen Messkampagne nicht erneut beprobt wurden. Die Analyseergebnisse wurden unter Verwendung des N₂/Ar-Checktools des LBEG auf ihre Plausibilität überprüft. Von den diesjährigen 209 Proben wurden vier Analyseergebnisse als nicht belastbar eingestuft.

Die Auswertung der N₂/Ar-Untersuchungen brachte einen Überblick über den aktuellen, auf Nitrat bezogenen chemischen Zustand des Grundwassers im Land Sachsen-Anhalt (Stand 2018 – 2021). Die Untersuchungen haben ergeben, dass der in der Trinkwasserverordnung sowie in den EG-WRRL festgelegte Grenzwert von 50 mg Nitrat/I an 17 % aller 471 betrachteten Messstellen überschritten wird – im Festgestein (grob Süden und Westen) häufiger als im Lockergestein (Norden und Osten). Die gemessenen Nitratkonzentrationen bewegen sich zwischen 0 und 290 mg/I (Mittelwert: 22,8 mg/I; Median: 1,3 mg/I). Während Nitrat im Lockergestein überwiegend in geringen Grundwassertiefen (< 5 m) gemessen wurde, werden im Festgestein auch in größeren Wassertiefen (> 5 m) vergleichsweise hohe Nitratkonzentrationen beobachtet.

Die landesweiten initialen Nitratkonzentrationen liegen weit höher als die im Grundwasser gemessenen (maximal 330 mg/l; Mittelwert: 48,4 mg/l; Median: 40,0 mg/l). So wurde für 38 % aller Messstellen eine initiale Nitratkonzentration von mehr als 50 mg/l berechnet. Kompensiert werden die hohen Einträge zurzeit in weiten Teilen des Landes durch nitratabbauende Prozesse. Da die N₂/Ar-Methode nur Nitrateinträge in das Grundwasser erfasst bzw. berechnen kann, liegen die tatsächlichen Nitrateinträge in den Boden vermutlich höher. Grundsätzlich gilt zu berücksichtigen, dass die ermittelten Nitratkonzentrationen nur Aufschluss über die punktuellen Nitratverhältnisse zum Messzeitpunkt im Bereich der Messstelle bzw. deren Filterstrecke geben. Vor diesem Hintergrund wurden zur Auswertung der Zusammenhänge zwischen Nitrat und Landnutzung die Strombahnen der MST berücksichtigt. Erwartungsgemäß können die höchsten initialen Nitratkonzentrationen der Kategorie "Ackerland" zugeordnet werden. Auch wenn im Bereich von Siedlungs- / Verkehrsflächen teils vergleichbar hohe Nitratkonzentrationen im Grundwasser gemessen wurden und die initialen



Nitratkonzentrationen über denen von Grünland und Wald / Gehölz liegen, sind diese auf die Gesamtfläche des Landes Sachsen-Anhalt bezogen deutlich seltener vertreten. Die These, dass hohe initiale Nitratkonzentrationen in "Siedlungs-/Verkehrsflächen" auf Einzugsgebiete zurückzuführen sind, die sich über "Ackerland" erstrecken [1], konnte nicht bestätigt werden. Aktuell konnte an 73 % aller untersuchten MST ein aktiver Nitratabbau festgestellt werden. 41 % entfallen in die Kategorie "starker Nitratabbau" mit einem Abbau ≥ 90 %.

Tendenziell wurde in Lockergesteinsbereichen ein höheres Abbauvermögen als im Festgestein festgestellt. Es wurde bestätigt, dass das chemische Milieu des Grundwassers entscheidend für Denitrifikationsprozesse ist. Reduzierende Verhältnisse bilden zusammen mit dem Vorhandensein eines Reduktionsmittels (z. B. Schwefel- oder organische Kohlenstoffverbindungen) die Voraussetzung. Im Festgestein herrschen häufiger oxidierende Verhältnisse, die keinen Nitratabbau zulassen.

Die im Grundwasserleiter natürlich vorkommenden Reduktionsmittel sind in ihrer Verfügbarkeit begrenzt. 97 MST wurden als sog. Risiko-MST (gemessene Nitratkonzentration im Grundwasser ≤ 50 mg/l und initiale Nitratkonzentration > 50 mg/l) ausgewiesen. Aufgrund des endlichen Nitratabbaus besteht an diesen MST ein besonders hohes Risiko in naher Zukunft Nitratkonzentrationen > 50 mg/l zu messen. Risiko-MST wurden vorrangig im Ackerland sowie in Siedlungs- / Verkehrsflächen beobachtet. Im Verhältnis befinden sich Risiko-MST häufiger im Locker- als im Festgestein.

Erste Vergleiche zwischen 188 MST, die sowohl 2018/2019 als auch 2021 beprobt wurden, zeigen einen leichten Anstieg der im Grundwasser gemessenen Nitratkonzentrationen, die initialen Nitratkonzentrationen sind hingegen leicht zurückgegangen. Die Anzahl der Risiko-MST ist ebenfalls rückläufig. Aufgrund des für hydrogeologische Prozesse vergleichsweise kurzen Zeitraumes zwischen den Messungen ist eine verlässliche Trendableitung noch nicht möglich. Zu diesem Zweck sollten in Zukunft weitere N₂/Ar-Untersuchungen unternommen werden. Dafür bilden die bisherigen vom Land Sachsen-Anhalt ausgewählten MST eine gute Grundlage. Zusätzliche Grundwasseraltersdatierungen (³H/³He-Methode) in Kombination mit der Betrachtung der Grundwasserfließrichtung (modelltechnisch, Grundwassergleichen) können darüber hinaus Aufschluss über das Raum-Zeit-Verhalten der Nitratentwicklung im Grundwasser bringen. Auf dieser Grundlage können geplante Maßnahmen zur Reduktion von Nitrateinträgen geprüft und entsprechend ihres Erfolges bewertet werden. Dies ermöglicht das erforderliche "Effizienzmonitoring" nach der DüngeVO zu unterstützen.

Um Erkenntnisse über die Verfügbarkeit natürlich vorkommender Reduktionsmittel wie z. B. Pyrit zu erlangen und somit eine Einschätzung über das noch verbleibende Abbaupotential treffen zu können, bietet es sich im Zuge des Baus neuer Messstellen an, mittels sog. Liner



ungestörte Proben zu entnehmen. Diese können dann auf ihren Gehalt an Reduktionsmitteln (z. B. Pyrit) untersucht werden.

5 Verwendete Projektunterlagen und Datengrundlage

- [1] GeoDienste GmbH (2021): N₂/Ar-Untersuchungen an Grundwassermessstellen in Sachsen-Anhalt, Endbericht zur Messkampagne 2020
- [2] HYDOR Consult GmbH (2019): N₂/Ar-Untersuchungen im Grundwasser in Sachsen-Anhalt
- [3] HYDOR Consult GmbH (2020): N₂/Ar-Untersuchungen im Grundwasser in Sachsen-Anhalt
- [4] HYDOR Consult GmbH (2017): Charakterisierung der Milieubedingungen im Grundwasser als Voraussetzung für die Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in Sachsen-Anhalt.
- [5] Geologie Bezugseinheiten der Grundwasserbeschaffenheit, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt (LAGB)
- [6] Fugro Germany Land GmbH (2017, 2020): Ableitung von Strombahnen für Grundwassergütemessstellen des Landes Sachsen-Anhalt
- [7] CLC CORINE Land Cover (CLC 2018) © GeoBasis-DE / BKG 2018
- [8] Kartengrundlage: © GeoBasis-DE / BKG 2020
- [9] Geobasisdaten Geobasisdaten © GeoBasis-DE / LVermGeo LSA, [2016 / 010312]

- Dieser Bericht gilt nur in seiner Gesamtheit -