

N₂/Ar-Untersuchungen an Grundwassermessstellen in Sachsen-Anhalt



- Endbericht zur Messkampagne 2022 -

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: 0132222

Berichtsname: N2Ar_ST_0132222_Endfassung.docx

Seitenanzahl: 45

Abbildungen: 23

Tabellen: 5

Ausfertigung: Endfassung

Datum: 21.12.2022

GeoDienste GmbH

Geschäftsführung

Projektleitung und -bearbeitung

gez.

gez.

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

Vincent Bremer, M.Sc. Geow.

I Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Einleitung	5
2	Untersuchungskampagne 2022	9
2.1	Methodischer Hintergrund zur Nitratabbau-Bestimmung	9
2.2	Bestimmung des Nitratabbaus durch Gasmessungen von N ₂ und Ar	10
2.3	Messnetz und Messstellenwahl	11
2.4	Probenahme, Parameterumfang und Analytik	12
2.5	Statistische Auswertung	15
3	Ergebnisse	16
3.1	Gemessene und initiale Nitratkonzentrationen	18
3.2	Nitratabbauvermögen	30
3.3	Chemisches Milieu	34
3.4	Risikomessstellen	37
3.5	Parameterentwicklung	41
4	Zusammenfassung und Ausblick	43
5	Verwendete Projektunterlagen und Datengrundlage	45

II Abbildungsverzeichnis		Seite
Abb. 1:	Abschätzung des Nitratabbauvermögens anhand des Aquifertyps und der Redoxbedingungen	6
Abb. 2:	Quantitative (Erst-)Abschätzung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Milieubedingungen	7
Abb. 3:	MIMS Methode zur Messung der gelösten N ₂ - und Ar-Gase	14
Abb. 4:	Statistische Auswertung mittels Box-Plot-Darstellung	15
Abb. 5:	Übersichtslageplan der insgesamt 483 in 2018 bis 2022 beprobten MST	17
Abb. 6:	Gegenüberstellung der initialen und gemessenen Nitratkonzentrationen	18
Abb. 7:	Vergleich zwischen gemessenen (links) und initialen Nitratkonzentrationen (rechts) der Messkampagnen 2018 – 2022 in Abhängigkeit der hydrogeologischen Bezugseinheiten	20
Abb. 8:	Gemessene Nitratkonzentrationen in den verschiedenen geologischen Einheiten	21
Abb. 9:	Nitratkonzentrationen in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe	22
Abb. 10:	Schematische Darstellung des Einzugsgebietes einer MST (Cremer, 2015) ⁸	23

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 Grundwasser	26
Abb. 13: Klassenverteilung des Nitratabbauvermögens anhand der N ₂ /Ar-Methode	30
Abb. 14: Nitratabbauvermögen in Abhängigkeit der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts).....	31
Abb. 15: Exzess-N ₂ und gemessene Nitratkonzentration der beprobten MST	32
Abb. 16: Nitratabbauvermögen in den verschiedenen geologischen Einheiten	33
Abb. 17: Nitratabbauvermögen im Kontext des chemischen Milieus im Lockergestein (oben) und Festgestein (unten)	35
Abb. 18: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe	36
Abb. 19: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts)	38
Abb. 20: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Landnutzung.....	39
Abb. 21: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie	39
Abb. 22: Gegenüberstellung gemessener Parameter der Erst- und Wiederholungsmessungen	41
Abb. 23: Entwicklung der Risiko-MST zwischen Erst- und Zweitbeprobung	42

III Tabellenverzeichnis

Seite

Tab. 1: Klassifizierung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Parameter Redoxpotential und Sauerstoff (nach HYDOR [5]).....	10
Tab. 2: Klassifizierung des Nitratabbauvermögens auf Grundlage der N ₂ /Ar-Methode	11
Tab. 3: Mittelwerte und Mediane der statistischen Auswertung in Abb. 12	27
Tab. 4: Primäre Landnutzungskategorie „Siedlungs- / Verkehrsflächen“ mit Einbeziehung der sekundären Landnutzung	28
Tab. 5: Primäre Landnutzungskategorie „Wald / Gehölz“ mit Einbeziehung der sekundären Landnutzung	28

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>

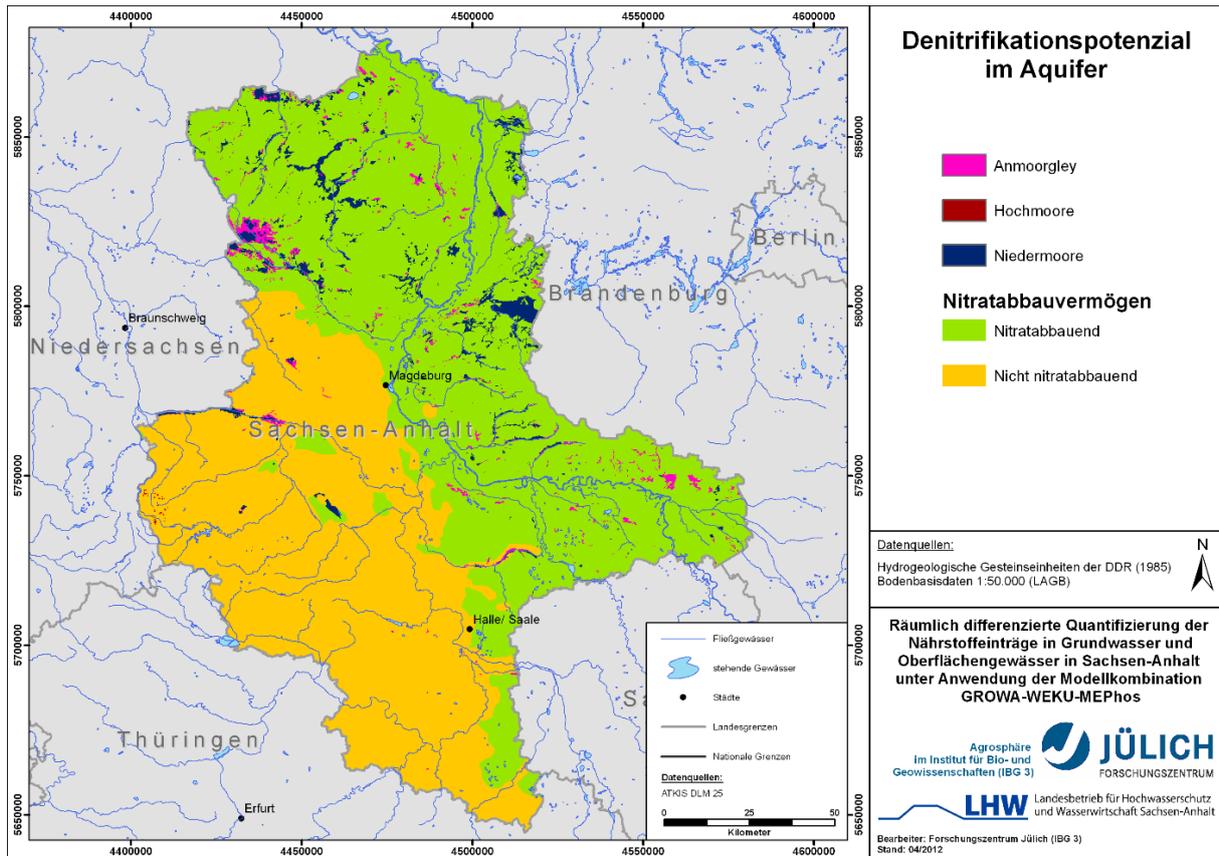


Abb. 1: Abschätzung des Nitratabbauvermögens anhand des Aquifertyps und der Redoxbedingungen

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. Hierbei handelt es sich um eine 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

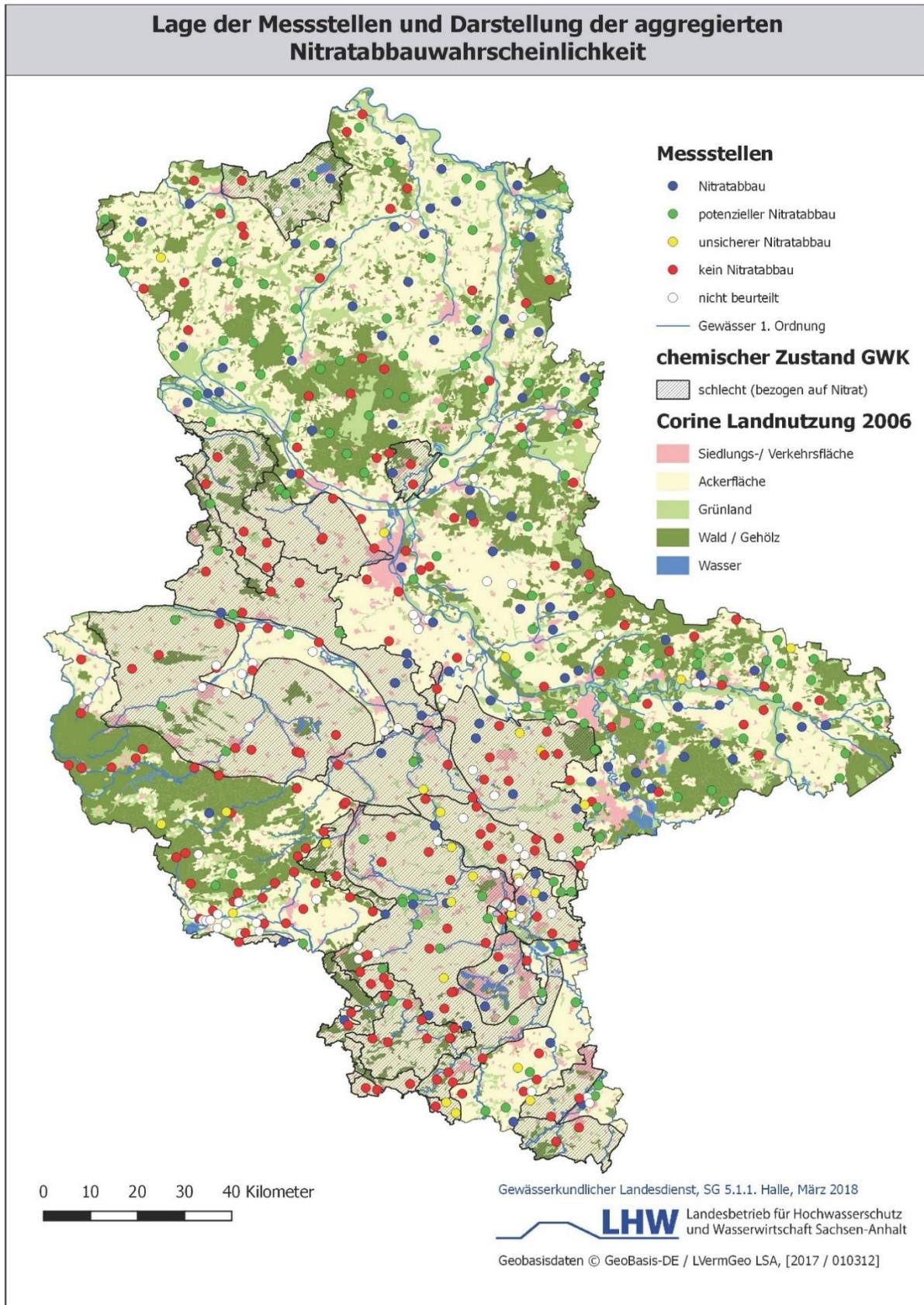


Abb. 2: Quantitative (Erst-)Abschätzung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit anhand der Milieubedingungen

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 475 Proben und MST. Neben den diesjährigen Untersuchungsergebnissen (269 Proben) werden in Teilen die Analyseergebnisse der Messkampagnen 2021 (189 Proben), 2020 (11 Proben) sowie 2018 und 2019 (6 Proben) berücksichtigt. Mit Abschluss der diesjährigen Messkampagne liegen landesweit für insgesamt 450 MST Wiederholungsmessungen vor. Eine Auswertung der 2018 – 2021 beprobten MST fand bereits durch die GeoDienste GmbH statt [1][2], eine detaillierte Betrachtung der 2018 und 2019 beprobten MST durch die HYDOR Consult GmbH [3][4].

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. Die Wiederholungsmessungen ermöglichen eine direkte Gegenüberstellung der erhobenen Messwerte und bilden damit die Grundlage einer langfristigen Dokumentation der raum-zeitlichen Parameterentwicklung.

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 2022

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 (NO_3^-) über die Zwischenstufen Nitrit (NO_2^-), Stickstoffmonoxid (NO) und Distickstoffmonoxid (N_2O) zu molekularem Stickstoff (N_2) unter anaeroben Bedingungen verstanden. Das produzierte N_2 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 (SO_4^{2-}) und des gelösten Eisens (Fe^{2+}) als Produkt einer chemo-lithotrophen Denitrifikation bzw. die des Hydrogenkarbonats (HCO_3^-) 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 [5] 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 [5])

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/l (bei einem rechnerischen Exzess-N₂ Ergebnis von < 2 mg/l 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 [3] vorgenommen. Das Kriterium für die Klassenvergabe bildet dabei das Verhältnis zwischen Exzess-N₂ und der initiale Nitratkonzentration, vgl. **Tab. 2**.

Verhältnis N ₂ -Exzess zur initialen Nitratkonzentration	Abgebautes Nitrat [%]	Klassifikation des Nitratabbauvermögens
≥ 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 Nitratintrag

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 483 MST, bestehend aus 456 GWM und 27 Quellen, ausgewählt und für die Messkampagnen 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 an 206 MST durchgeführt werden konnte. Für die Messkampagne 2021 wurden 211 MST ausgewählt, davon waren zwei trocken.

Die diesjährige Untersuchungskampagne umfasste 271 MST. Fünf MST wurden in diesem Zuge erstmals in die N₂/Ar-Probenahmekampagne 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. Mittels eines Licht-/Akustiklots wurden jeweils der Ruhe- und Förderwasserstand erfasst.

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 und Geruch erfasst werden konnten.

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
 - pH-Wert
 - Sauerstoffgehalt
 - Redoxpotential
 - Temperatur

- **Laborseitige Analyse:**
 - Dissolved organic carbon (DOC)
 - 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 31.01. bis 18.03.2022. 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.

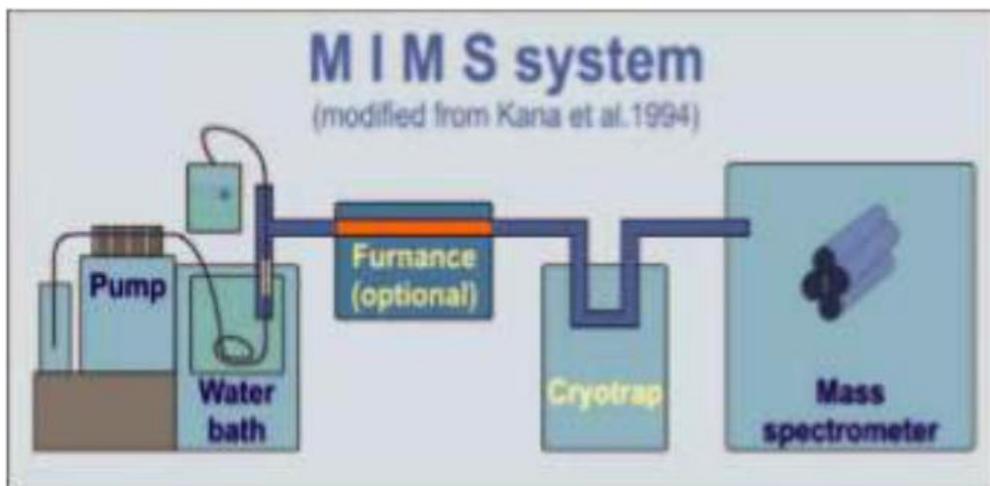


Abb. 3: MIMS Methode zur Messung der gelösten N₂- und Ar-Gase

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.

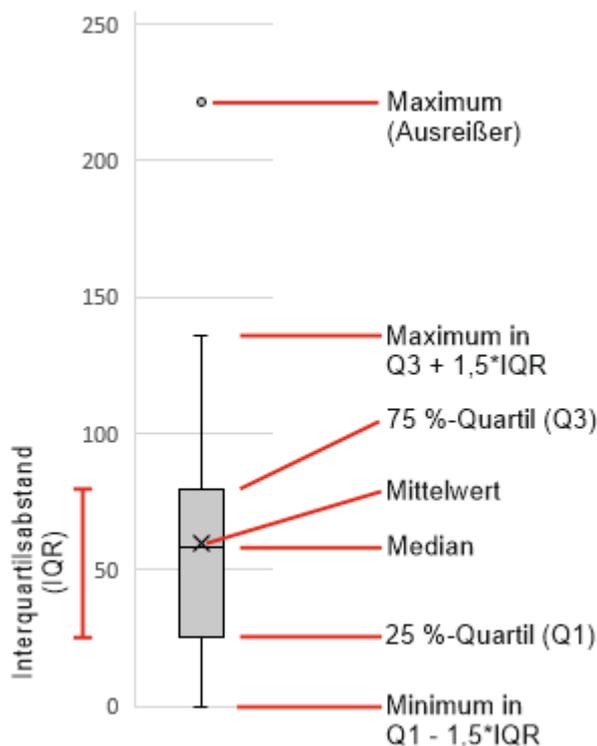


Abb. 4: Statistische Auswertung mittels Box-Plot-Darstellung

3 Ergebnisse

Im Folgenden werden 475 Analyseergebnisse der N₂/Ar-Beprobungen ausgewertet und dargestellt. Berücksichtigt werden neben 269 von 270 in 2022 beprobten MST auch 189 MST der Messkampagne 2021 sowie 11 MST der Messkampagne 2020 und 6 der Messkampagne 2018/2019, welche im Rahmen der diesjährigen Probenahme nicht erneut beprobt worden sind. Eine Übersicht aller beprobten MST ist **Abb. 5** zu entnehmen. Mit der 2022 durchgeführten Messkampagne fand eine erstmalige N₂/Ar-Probenahme an den fünf MST 340952, 341340, 341465, 445147 und 2402007 statt. Mit Ausnahme der 17 MST der Messkampagnen 2018 – 2020 liegen für das landesweite Messnetz aktuelle Messwerte aus den Jahren 2021 und 2022 vor.

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 76 der insgesamt 270 Proben Auffälligkeiten. 45 Proben sind entgast, was zu einer Unterschätzung von Exzess-N₂ führt. 44 der 45 Ergebnisse wurden dennoch als belastbar eingestuft. Bei 27 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 vier Proben treffen beide zuvor genannten Auffälligkeiten zu, sie werden dennoch als belastbar eingestuft.

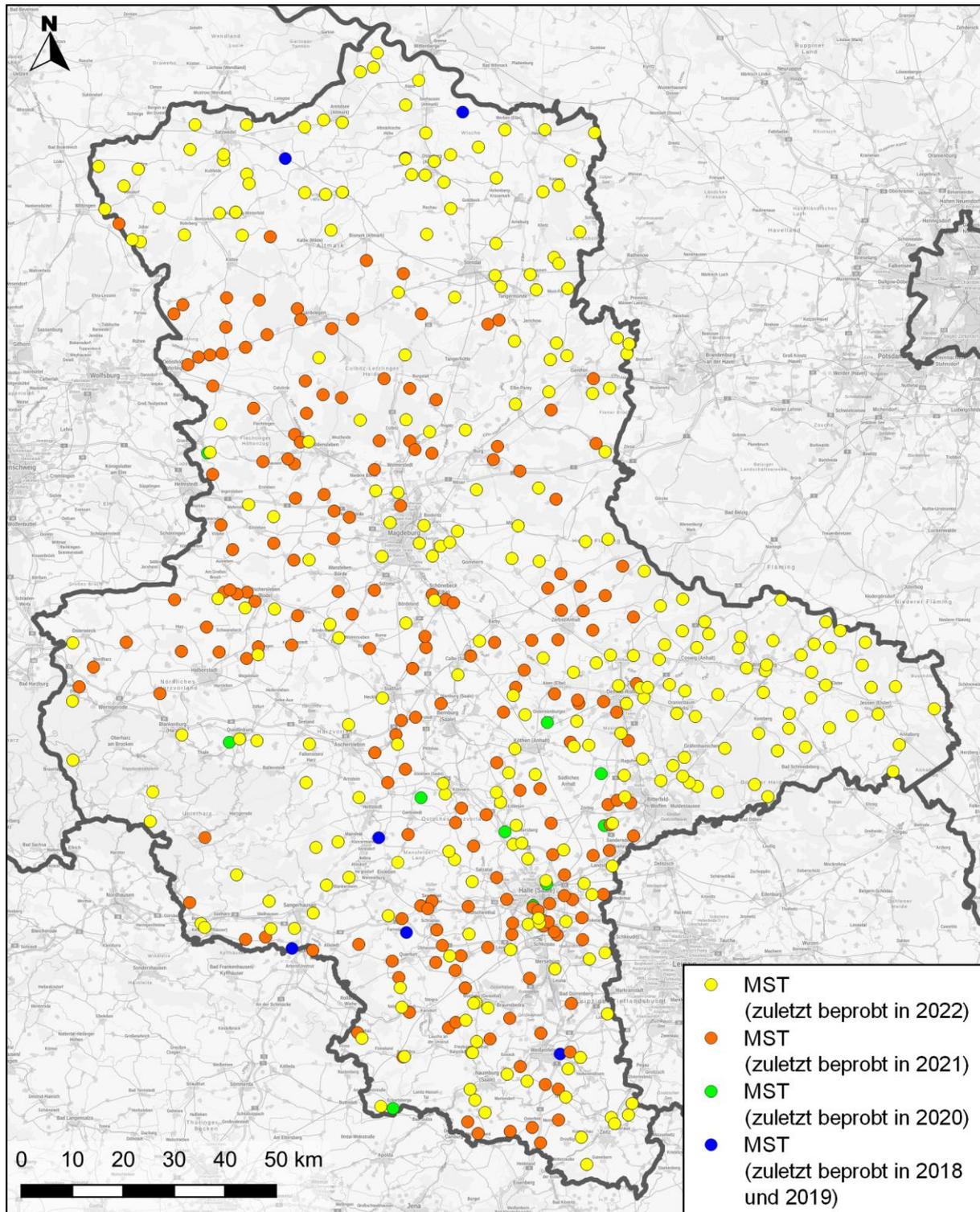


Abb. 5: Übersichtslageplan der insgesamt 483 in 2018 bis 2022 beprobten MST

3.1 Gemessene und initiale Nitratkonzentrationen

Eine Gegenüberstellung der gemessenen mit den initialen Nitratkonzentrationen aller 475 Analyseergebnisse ist in **Abb. 6** dargestellt. Es wurden verschiedene Bereiche gekennzeichnet (kein Nitratabbau, vollständiger Nitratabbau, kein Nitrategieintrag) und zusätzlich die einzelnen Datenpunkte entsprechend der Plausibilitätsprüfung (N₂/Ar-Check-Tool) gekennzeichnet. Entspricht die gemessene der initialen Nitratkonzentration wurde kein Nitrat abgebaut.

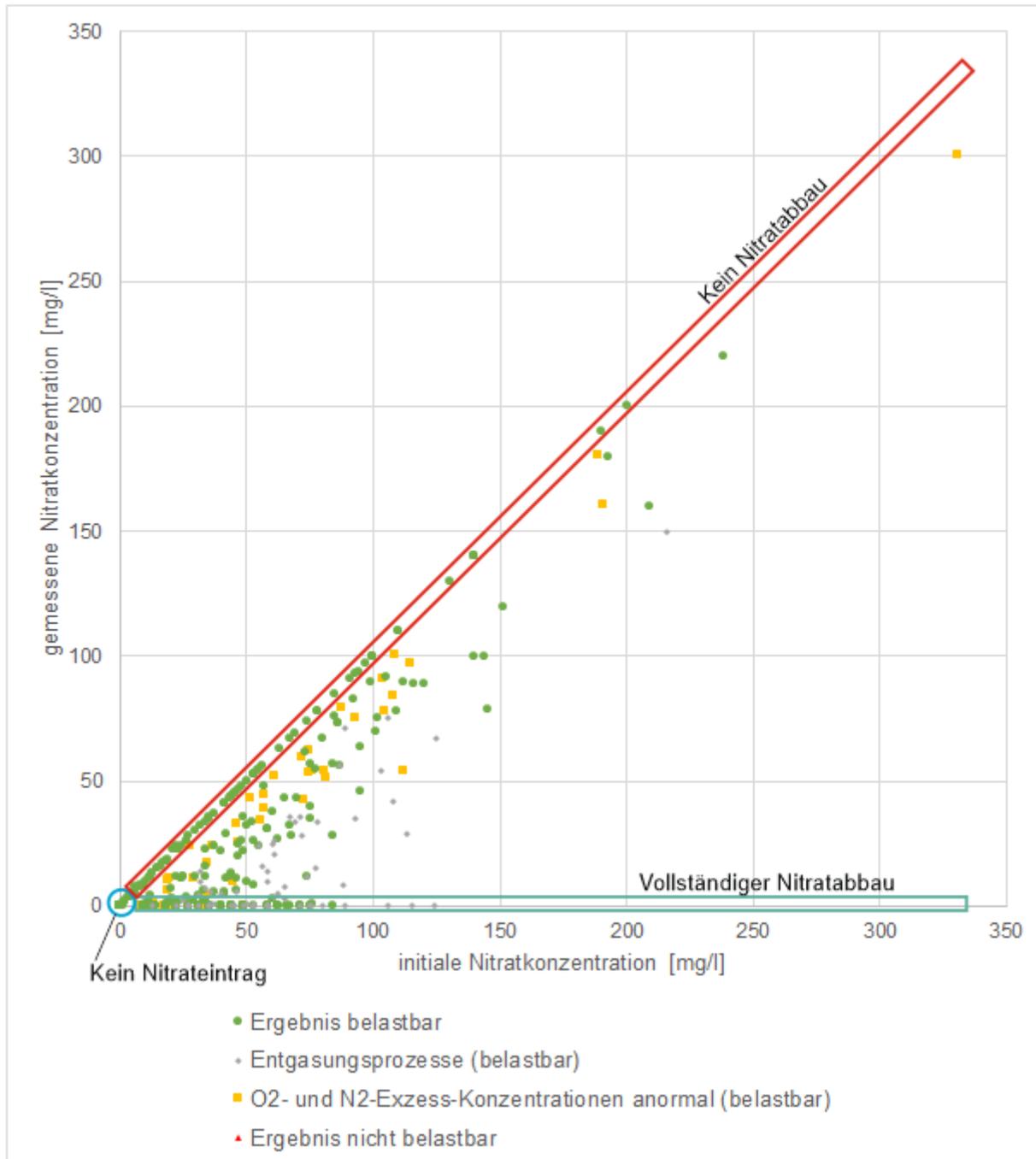


Abb. 6: Gegenüberstellung der initialen und gemessenen Nitratkonzentrationen

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 [6] „Flussauen und Niederungen“, „Flussauen mit Auelehmdecke“, „Pleistozäne Hochflächen, unbedeckter GWL“, „Pleistozäne Hochflächen, bedeckter GWL“ und „Tertiär“. Die lithologischen Einheiten „Muschelkalk“, „Buntsandstein“, „Keuper, Jura, Kreide“, „Zechstein“, „Permo karbon“, „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 475 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 einen geringeren Nitratabbau im Festgestein zurückzuführen.

An 17 % der 475 MST wurde der in der deutschen Trinkwasserverordnung¹¹ (TrinkwV) festgelegte Grenzwert von 50 mg Nitrat/l überschritten. Die initialen Nitratkonzentrationen liegen deutlich höher. So wurde für 35 % aller MST eine Initialkonzentration > 50 mg Nitrat/l ermittelt. Weiterhin gilt zu beachten, dass die anhand der N₂/Ar-Methode ermittelten Initialkonzentrationen nur Nitratreinträge in das Grundwasser berücksichtigen. Daher ist davon auszugehen, dass der tatsächliche Nitratreintrag in den Boden höher ist.

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

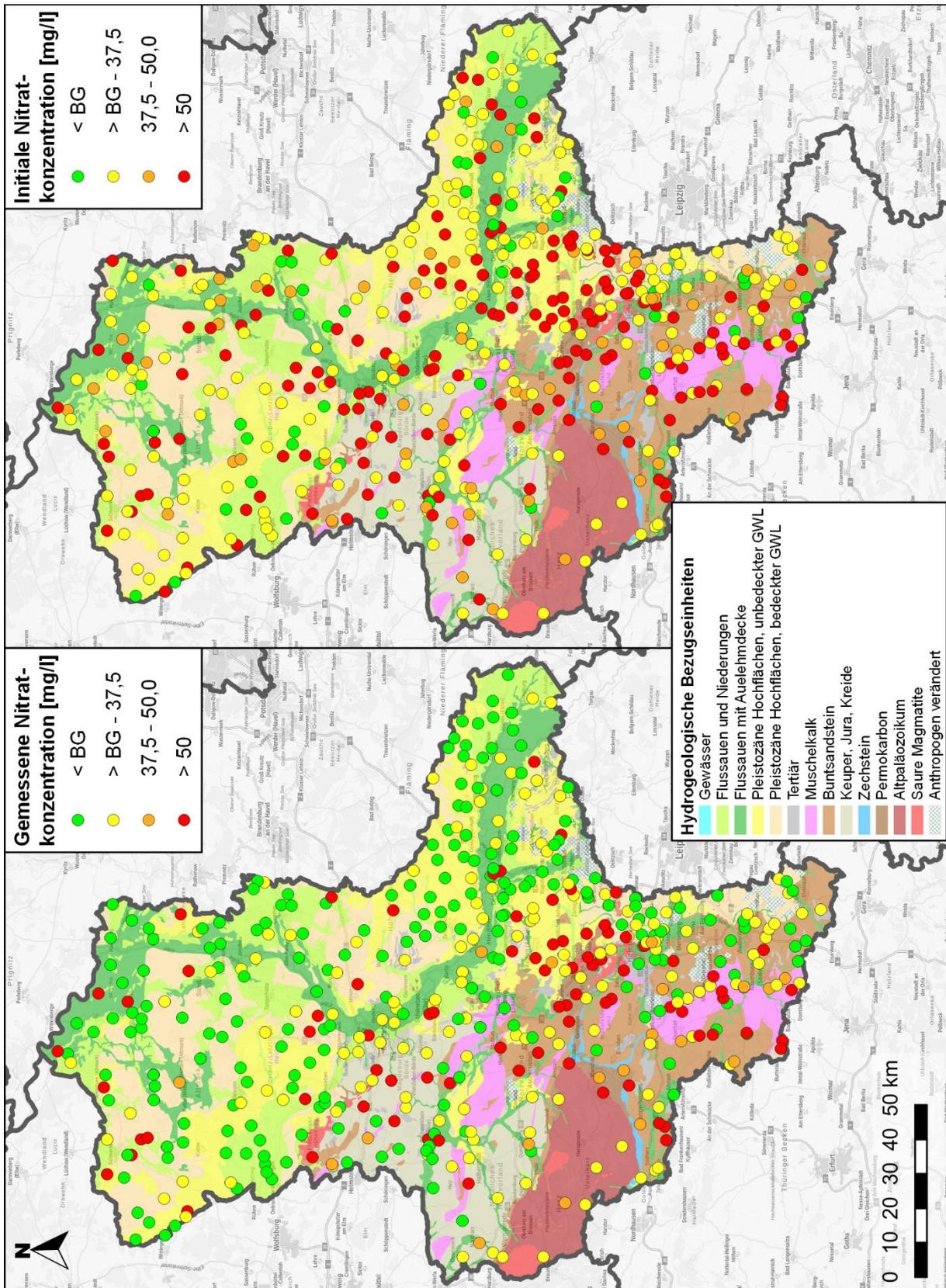


Abb. 7: Vergleich zwischen gemessenen (links) und initialen Nitratkonzentrationen (rechts) der Messkampagnen 2018 – 2022 in Abhängigkeit der hydrogeologischen Bezugseinheiten

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 festgestellt. Hohe Nitratkonzentrationen mit Messwerten jenseits von 50 mg/l sind in den verschiedenen lithologischen Einheiten des Lockergesteins mit < 20 % 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 Viertel der im Festgestein verfilterten MST zeigen Nitratkonzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze. Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze bis maximal 37,5 mg/l sind mit durchschnittlich 42 % am stärksten vertreten. Im Festgestein wurden Nitratkonzentrationen von mehr als 37,5 bis maximal 50 mg/l in 12 % der MST gemessen. Der zulässige Grenzwert nach TrinkwV wird an rd. einem Fünftel der MST im Festgestein überschritten.

Die initiale Nitratkonzentration zeigt erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Geologie.

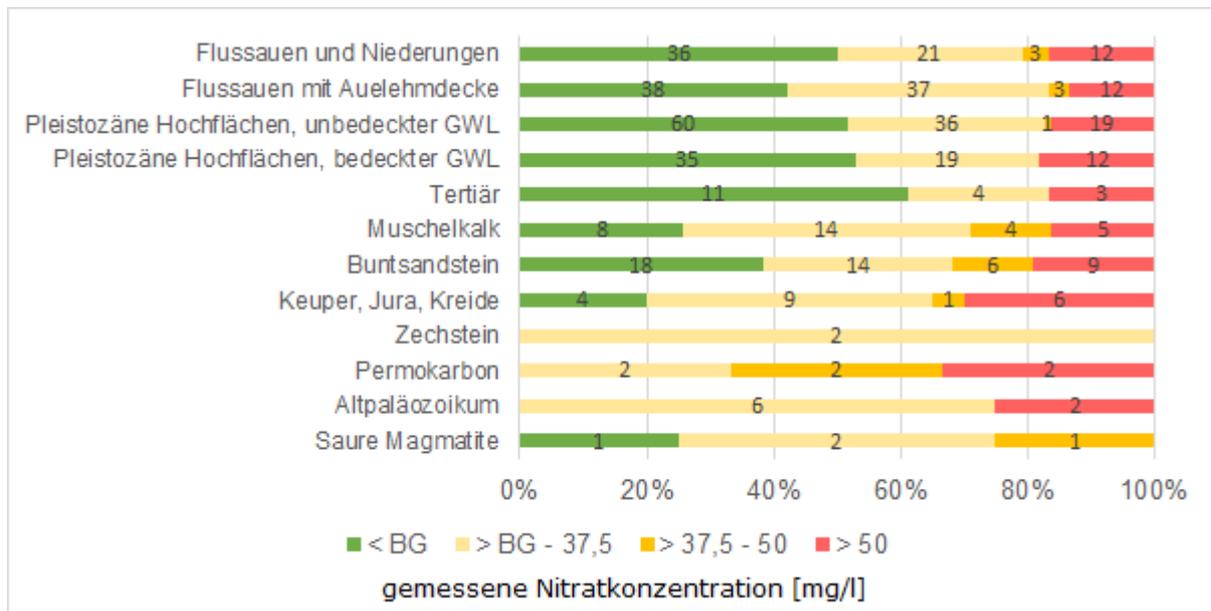


Abb. 8: Gemessene Nitratkonzentrationen in den verschiedenen geologischen Einheiten

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 476 MST mit bekannter Filterlage aus den Messkampagnen 2018 – 2022.

Die Nitratkonzentrationen nehmen im Locker- und Festgestein mit zunehmender Grundwassertiefe deutlich ab. Im Festgestein wurden gegenüber dem Lockergestein durchweg höhere Nitratkonzentrationen gemessen. 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.

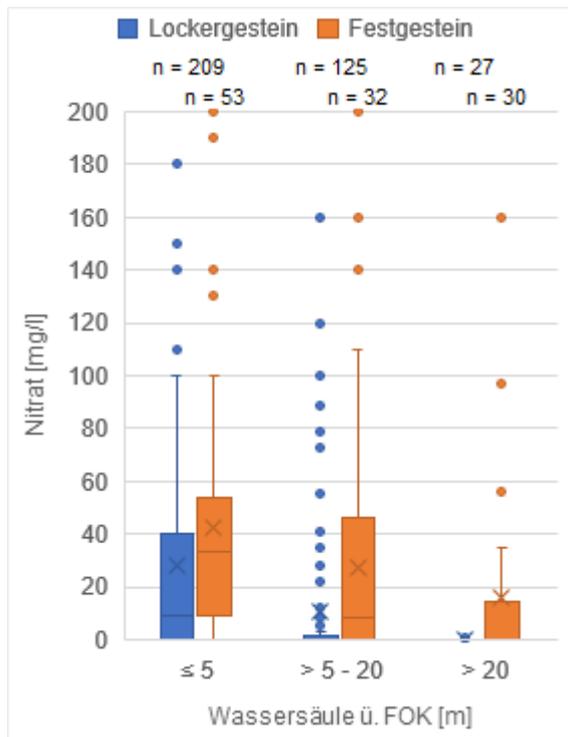


Abb. 9: Nitratkonzentrationen in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe

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.

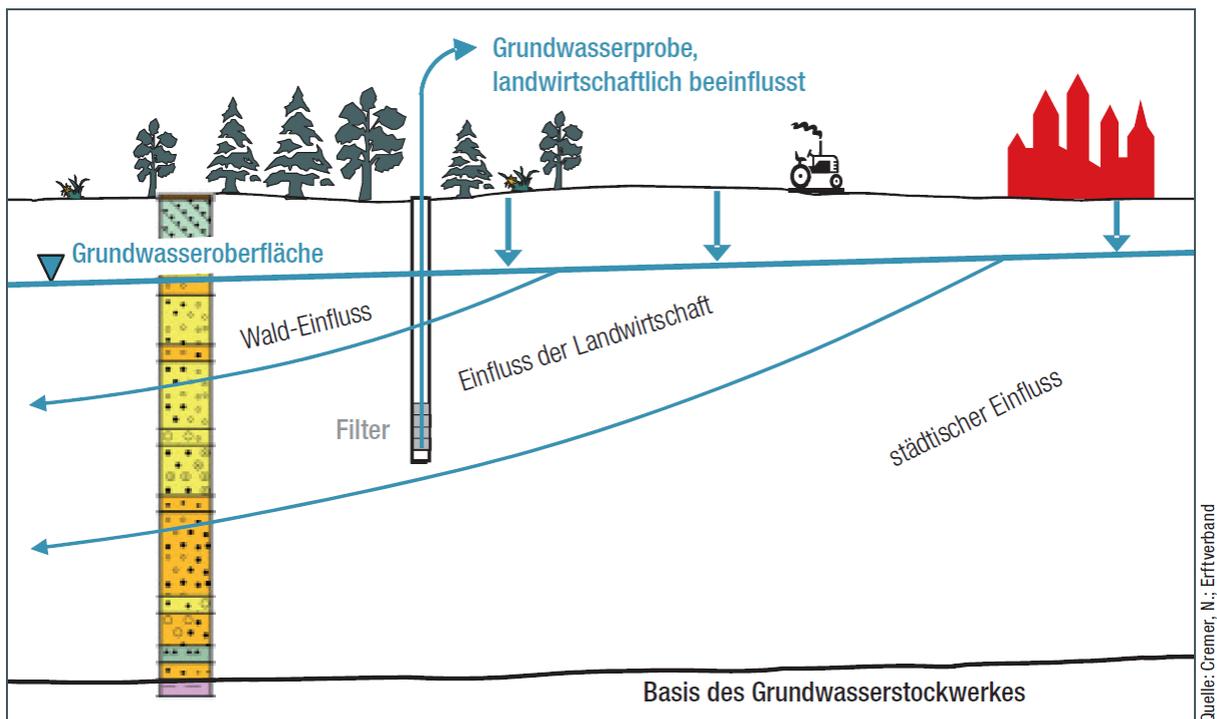


Abb. 10: Schematische Darstellung des Einzugsgebietes einer MST (Cremer, 2015)⁸

¹² Cremer, Dr. N. (2016), Nitratbauprozesse im Grundwasser – aktuelle Kenntnisse, Untersuchungsmethoden und Abschätzung der „Lebensdauer“ des Nitratbaus, Ertverband

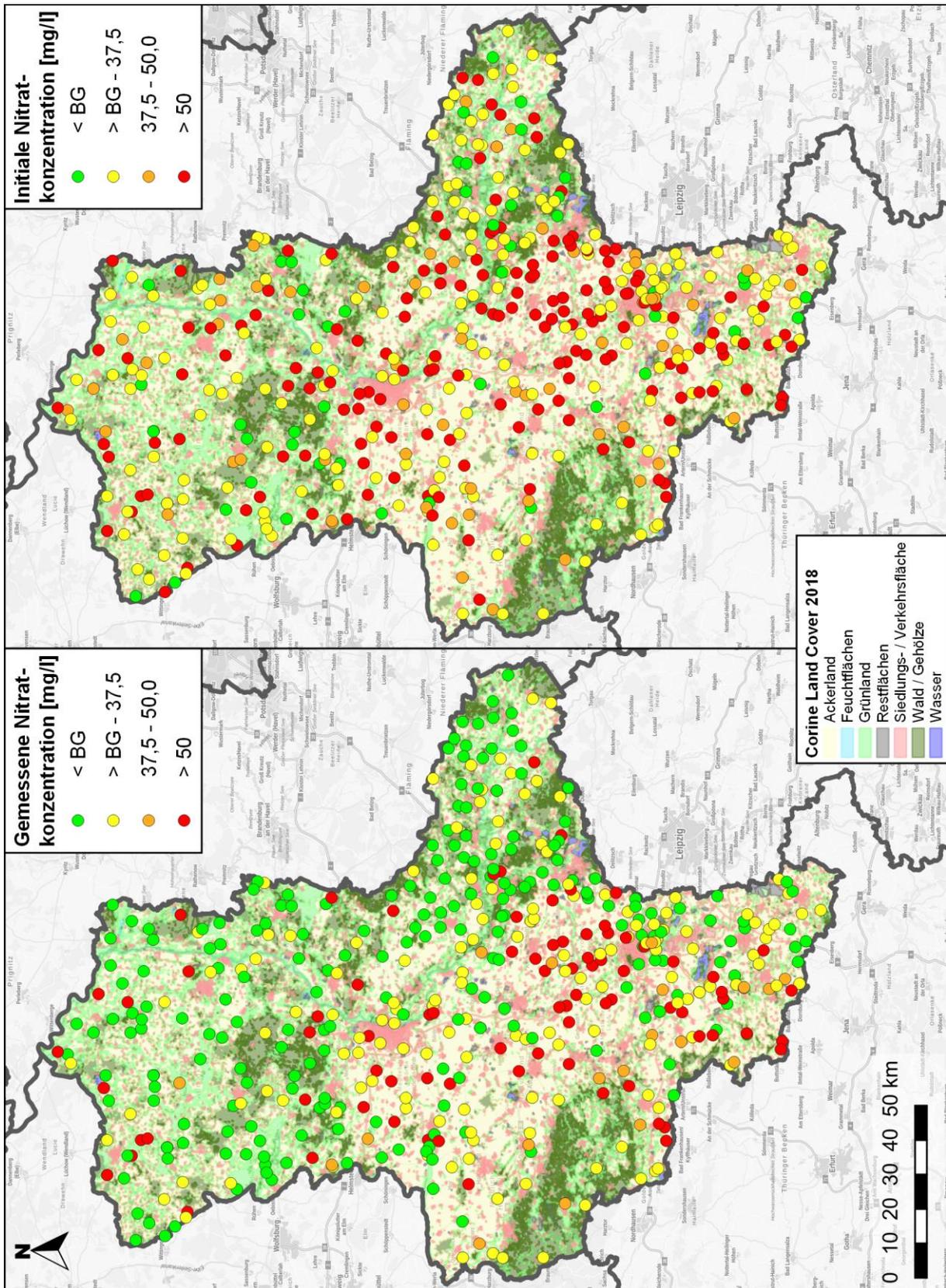


Abb. 11: Vergleich zwischen gemessenen (links) und initialen Nitratkonzentrationen (rechts) der Messkampagnen 2018 – 2022 in Abhängigkeit der Landnutzung (Corine Land Cover 2018)

Den MST zugewiesene Landnutzungskategorien liegen modelltechnisch ermittelte Anstrombahnen zugrunde. Auf diese Weise kann der Zusammenhang zwischen Nitratkonzentrationen im Grundwasser und der Landnutzung präziser 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.

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 in diesem Fall, vor allem durch einseitige Ausreißer, 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 475 N₂/Ar-Analyseergebnisse 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 (300 mg/l) und initialen Nitratkonzentrationen (331 mg/l) wurde an der MST „Bhf. Loitsche 2019“ festgestellt. Mittelwert und Median der jeweiligen Landnutzungskategorien der 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 11 MST bzw. 32 MST gegenüber 107 MST (Wald / Gehölz) und 323 MST (Ackerland) unterrepräsentiert.

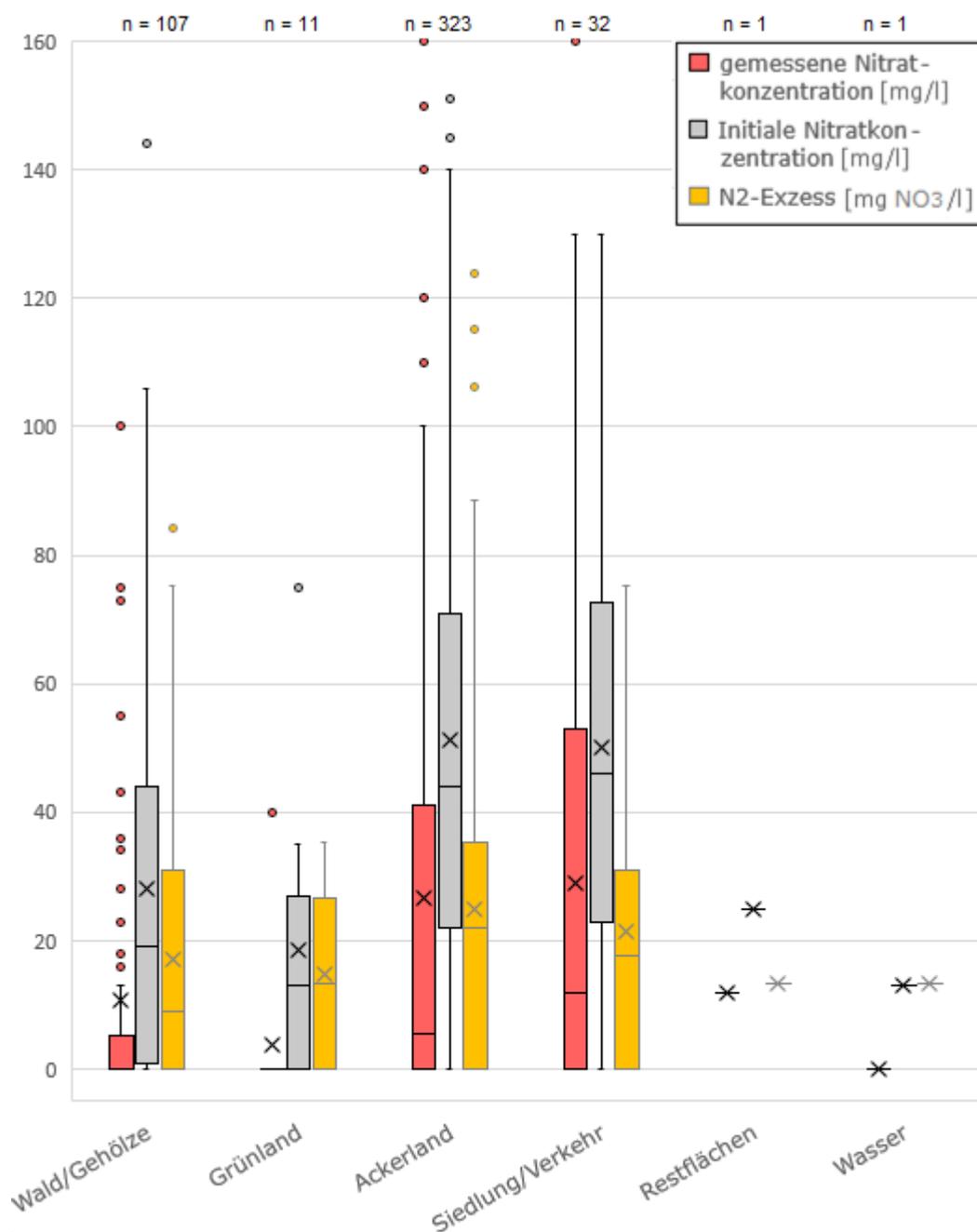


Abb. 12: Einfluss der Landnutzung auf Nitratkonzentrationen im Grundwasser

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

Analyse-Parameter	Statistischer Parameter	Grünland (11 MST)	Wald / Gehölz (107 MST)	Ackerland (323 MST)	Siedlungs- / Verkehrsfläche (32 MST)
Gemessenes Nitrat [mg/l]	Mittelwert	3,6	10,8	26,6	29,1
Gemessenes Nitrat [mg/l]	Median	0,0	0,0	5,6	12,0
Initiales Nitrat [mg/l]	Mittelwert	18,5	28,0	51,3	50,2
Initiales Nitrat [mg/l]	Median	13,0	19,0	44,0	46,0
N ₂ -Exzess [mg NO ₃ /l]	Mittelwert	14,9	17,2	24,8	21,3
N ₂ -Exzess [mg NO ₃ /l]	Median	13,3	8,9	22,1	17,7

Die höchsten gemessenen Nitratkonzentrationen wurden an MST festgestellt, deren primäres Einzugsgebiet über die Landnutzungskategorien „Ackerland“ (323 MST) und „Siedlungs- / Verkehrsflächen“ (32 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 etwas darunter (vgl. **Tab. 3**).

Die MST „Klieken“ entfiel in die primäre Kategorie „Wasser“ (gemessene Nitratkonz.: 0 mg/l; initiale Nitratkonz.: 13 mg/l; N₂-Exzess: 13 mg NO₃/l), die MST „Döllnitz“ in die Kategorie „Restflächen“ (gemessene Nitratkonz.: 12 mg/l; initiale Nitratkonz.: 25 mg/l; N₂-Exzess: 13 mg NO₃/l).

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 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 Landnutzungskategorie	Sekundäre Landnutzungskategorie	Anzahl an MST	Mittelwert initiale Nitratkonz. [mg/l]	Median initiale Nitratkonz. [mg/l]
Siedlungs- / Verkehrsflächen	Ackerland, Wald / Gehölz, Grünland oder keine	32	50,2	46,0
Siedlungs- / Verkehrsflächen	Ackerland	11	54,8	53,0
Siedlungs- / Verkehrsflächen	Wald / Gehölz, Grünland oder keine	21	47,8	32,0

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 11 MST unterrepräsentiert ist. Wird in der primären Kategorie „Wald / Gehölz“ weiterhin die sekundäre Landnutzungskategorie berücksichtigt, ist ein Bezug zum Ackerland deutlich (vgl. **Tab. 5**).

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

Primäre Landnutzungskategorie	Sekundäre Landnutzungskategorie	Anzahl an MST	Mittelwert initiale Nitratkonz. [mg/l]	Median initiale Nitratkonz. [mg/l]
Wald / Gehölz	Ackerland, Siedlungs- / Verkehrsflächen, Grünland, Restflächen, Wasser oder keine	107	28,0	19,0
Wald / Gehölz	Ackerland	57	31,8	27,0
Wald / Gehölz	Siedlungs- / Verkehrsflächen	15	22,4	9,0
Wald / Gehölz	Grünland, Restflächen, Wasser oder keine	35	24,1	9,0

Die Auswertung zeigt einen direkten Einfluss der sekundären Landnutzungskategorie „Ackerland“ auf die gemessenen und initialen 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.

N₂-Exzess (abgebautes Nitrat) schwankt zwischen den Kategorien weniger ausgeprägt. Trotz deutlicher Unterschiede zwischen gemessenen und initialen Konzentrationen besteht kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Landnutzung und der Höhe des Nitratabbaus.

Erwartungsgemäß wurden in der Kategorie „Ackerland“ hohe initialen Nitratkonzentrationen festgestellt. 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 bedingt, 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 Nitratreintrag“ eingeteilt werden. In **Abb. 14** werden alle 475 untersuchten MST entsprechend ihres Abbauvermögens dargestellt. Als Kartengrundlage dienen die hydrogeologischen Bezugseinheiten [6]. 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 70 % der insgesamt 475 Messstellen ein aktiver Nitratabbau festgestellt wurde (39 % stark, 14 % moderat, 17 % gering). An 10 % der Messstellen wurde kein Nitratreintrag nachgewiesen. An 20 % der untersuchten Messstellen konnte kein Nitratabbau festgestellt werden.

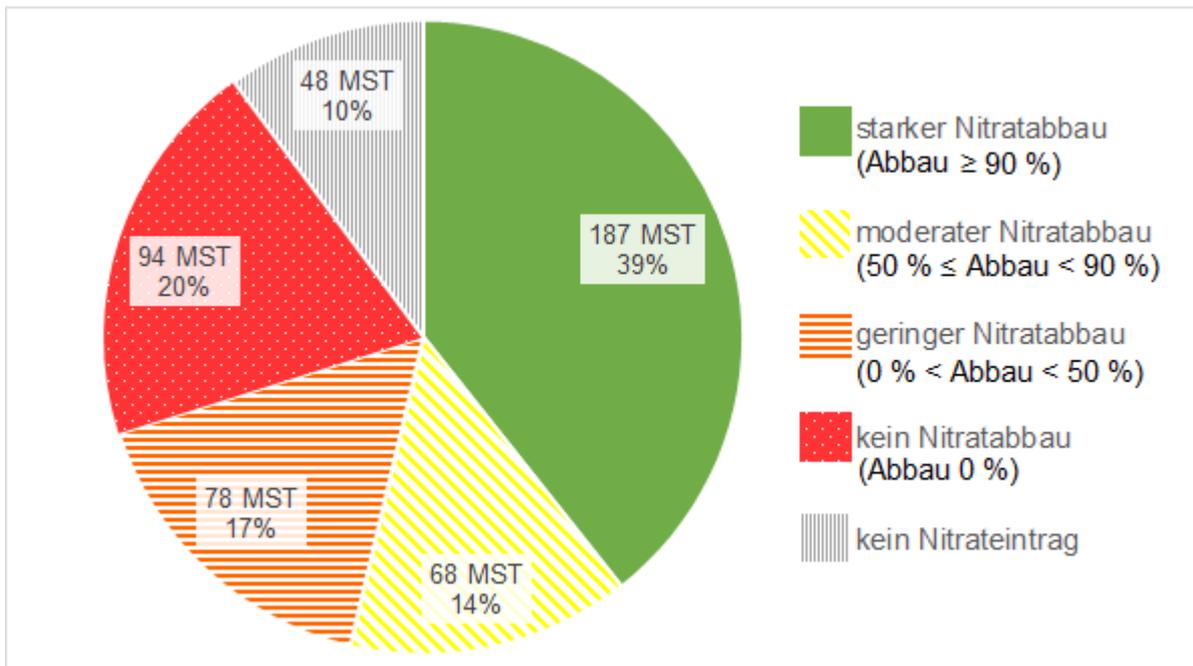


Abb. 13: Klassenverteilung des Nitratabbauvermögens anhand der N₂/Ar-Methode

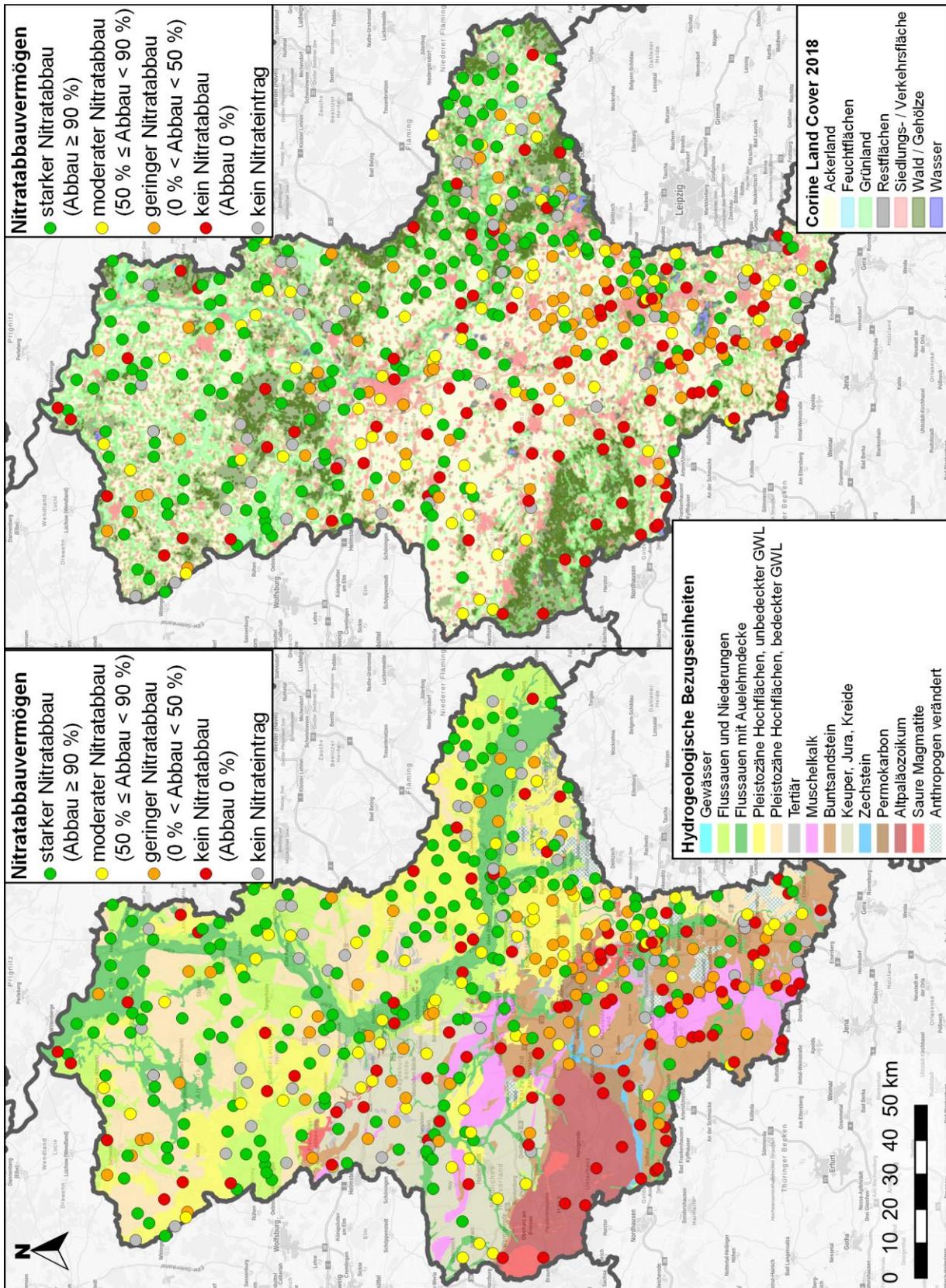


Abb. 14: Nitrat-abbauvermögen in Abhängigkeit der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts)

Für eine bessere quantitative Abschätzung des Nitratbaus wurden in **Abb. 15** die gemessene Nitratkonzentration und das berechnete N₂-Exzess (abgebautes Nitrat) der jeweiligen an den MST erhobenen Proben abgebildet. Weiterhin wurde die Abbildung in die drei Bereiche „Kein Nitratreintrag“, „Nitrat vollständig abgebaut“ und „Nitrat teilweise oder nicht abgebaut“ unterteilt. Bei ausschließlich orangem Balken wurde das Nitrat vollständig abgebaut (172 MST). Wird ein blauer Balken um einen orangen erweitert, wurde das im Grundwasser befindliche Nitrat nur teilweise abgebaut (160 MST). An 94 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.

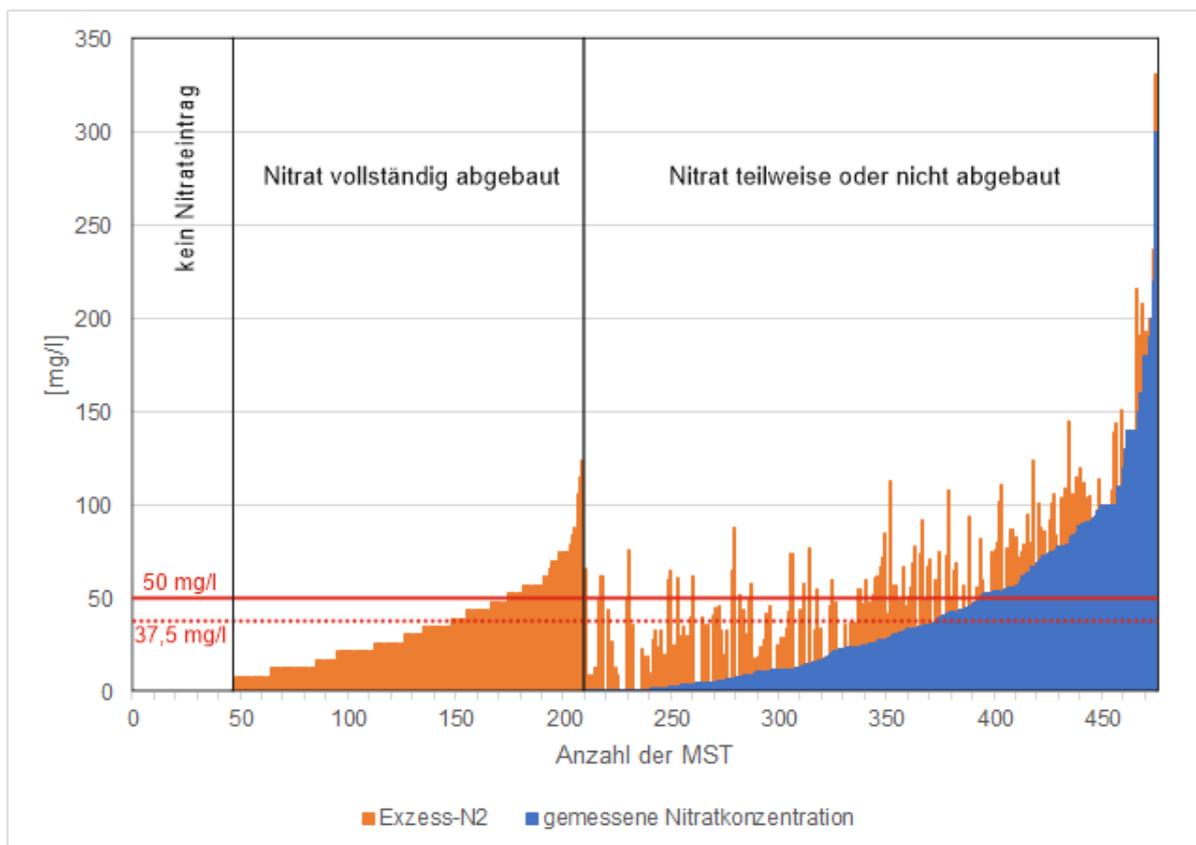


Abb. 15: Exzess-N₂ und gemessene Nitratkonzentration der beprobten MST

Die Auswertung in **Abb. 16** zeigt Zusammenhänge zwischen der Geologie und dem Nitratbau, bzw. dessen Intensität. Unter Verwendung der o. g. Kategorisierung findet der Nitratbau 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.

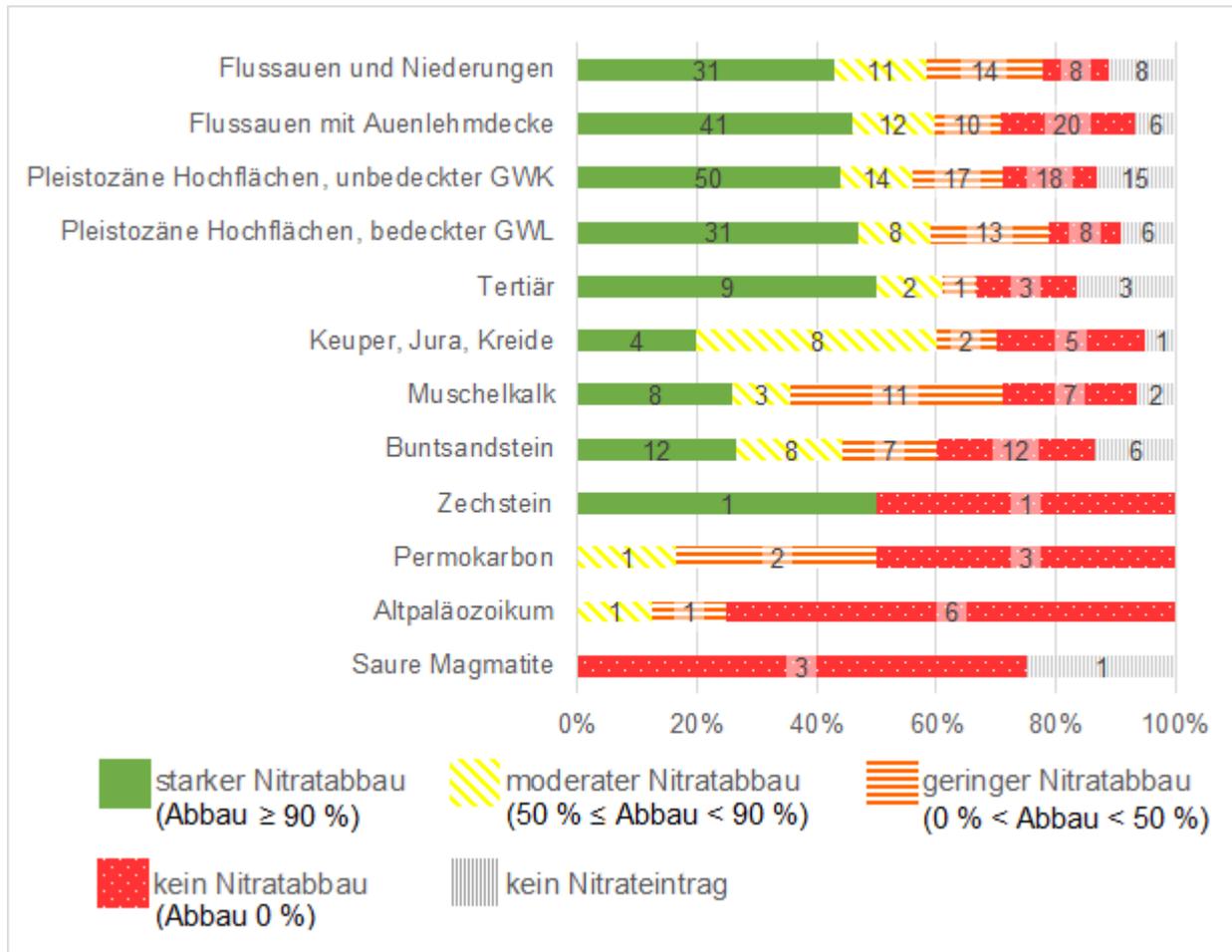


Abb. 16: Nitratabbauvermögen in den verschiedenen geologischen Einheiten

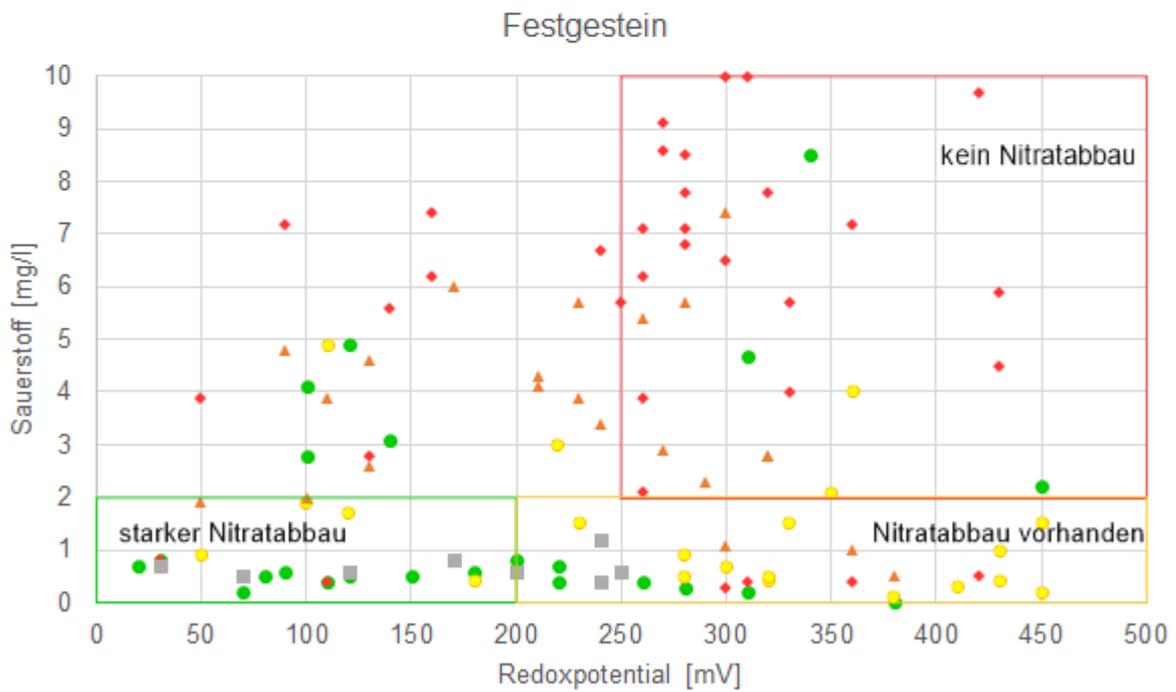
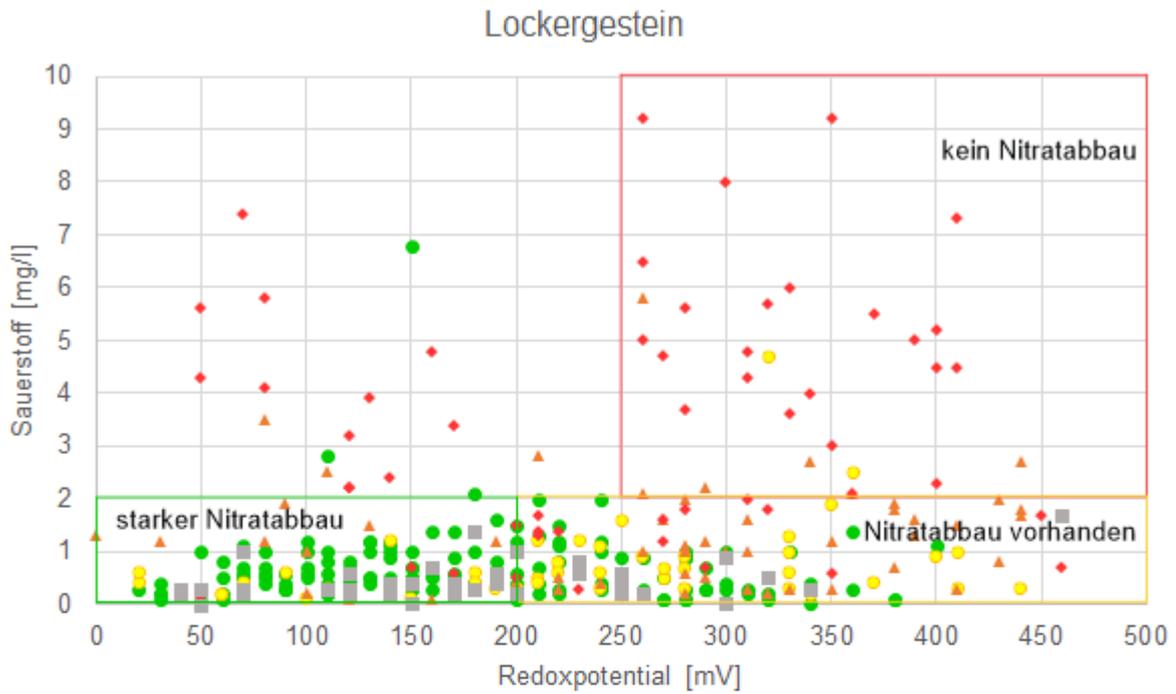
3.3 Chemisches Milieu

Mit der N₂/Ar-Methode können Denitrifikationsprozesse nachgewiesen und quantitativ 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. Dieser Ansatz ist mit Unsicherheiten behaftet. Dennoch bietet die Bestimmung des chemischen Milieus gute Anhaltspunkte für eine Ersteinschätzung möglichen Nitratabbaus. Bei geringen Sauerstoffkonzentrationen (< 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 von Sauerstoff und Redoxpotential gegeneinander aufgetragen. Bereiche, die nach HYDOR [5] 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 0,6 mg/l; Mittelwert 1,2 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 2,2 mg O₂/l; Mittelwert 3,2 mg O₂/l) – die Streuung der Messwerte fällt hingegen stärker aus. Einzelne Proben im Lockergestein zeigen, dass trotz reduzierender Milieubedingungen kein Nitratabbau stattfindet. Ein möglicher Erklärungsansatz ist der Verbrauch des für die Denitrifikation benötigten Reduktionsmittels. 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 Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland.- FZ Jülich, Reihe Umwelt, Bd. 47, Jülich, S.20



- starker Nitratabbau (Abbau $\geq 90\%$) ● moderater Nitratabbau ($50\% \leq \text{Abbau} < 90\%$) ▲ geringer Nitratabbau ($0\% < \text{Abbau} < 50\%$)
- ◆ kein Nitratabbau (Abbau 0%) ■ kein Nitrateintrag

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.

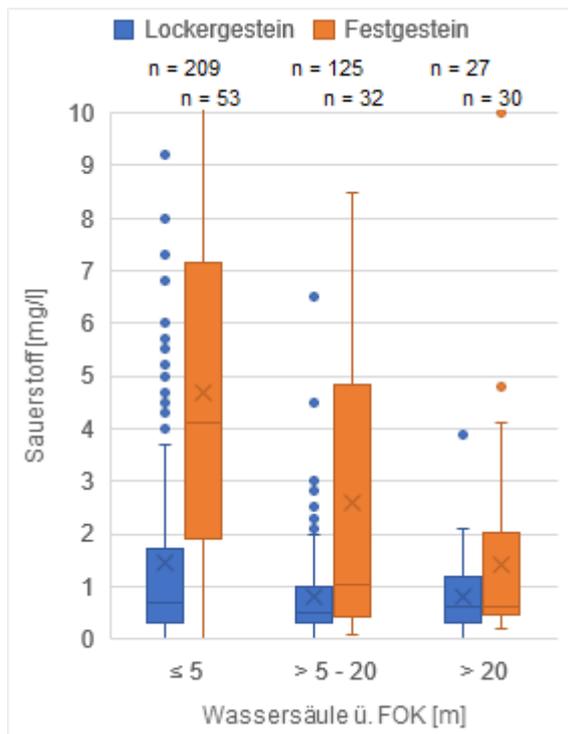


Abb. 18: Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit von der Grundwassertiefe

3.4 Risikomesstellen

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. Aus diesem Grund bietet sich die Ausweisung entsprechender Risikomesstellen an.

Als Risikomesstellen 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 Risikomesstellen sind in **Abb. 19** dargestellt. In diese Kategorie entfallen 18 % aller 475 untersuchten MST. An 17 % der MST wurden bereits Nitratkonzentrationen oberhalb des Grenzwertes von 50 mg/l festgestellt.

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 und auch absolut werden die meisten Risiko-MST in der Landnutzungskategorie Ackerland festgestellt. Erwartungsgemäß finden sich weniger Risiko-MST in Bereichen von Grünland und Wald / Gehölz wieder.

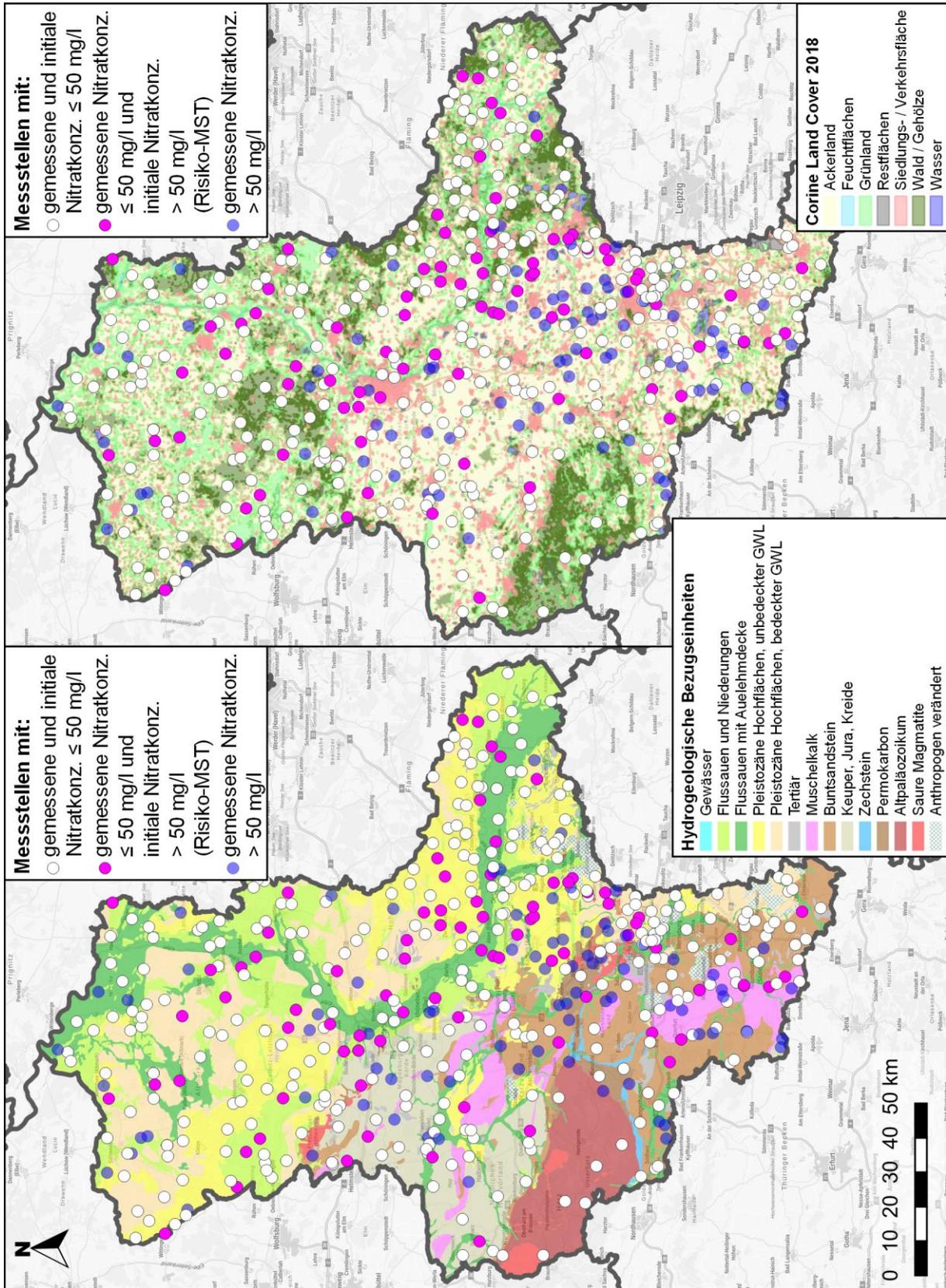


Abb. 19: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie (links) und der Landnutzung (rechts)

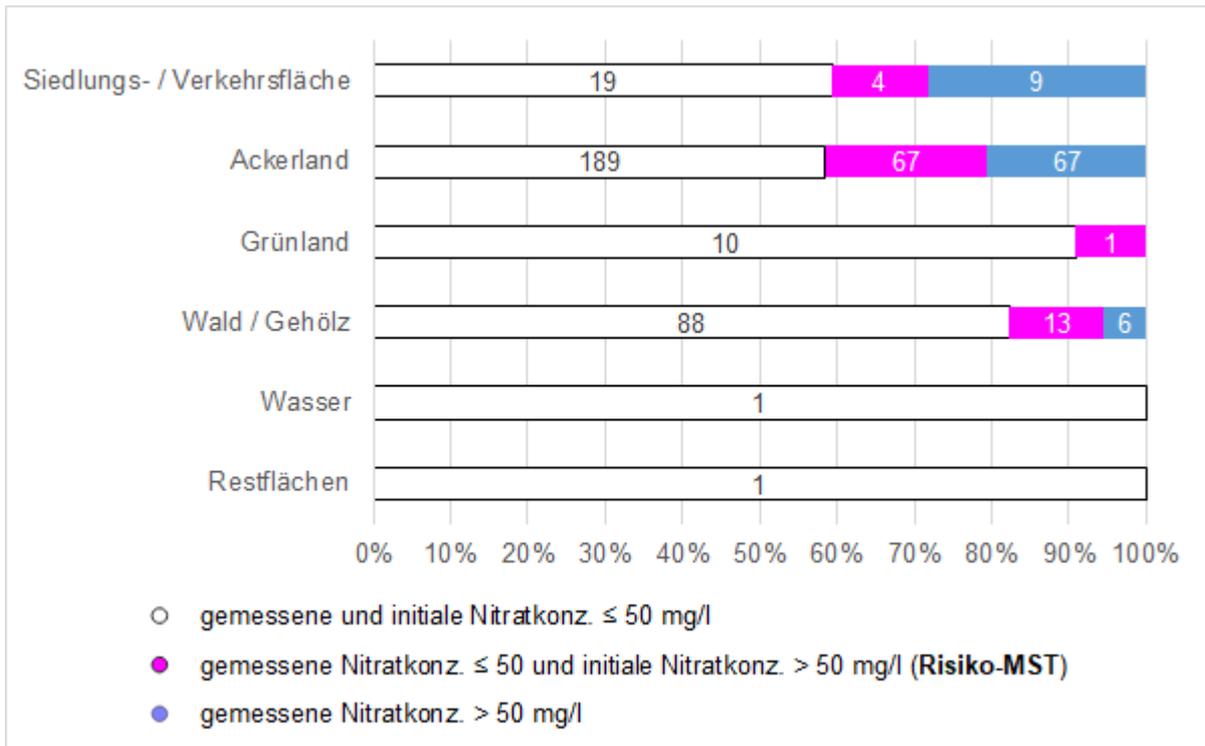


Abb. 20: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Landnutzung

Abb. 21 zeigt die Verteilung betroffener Risiko-MST aufgeteilt in Fest- und Lockergestein. Von insgesamt 85 Risiko-MST sind 72 im Lockergestein und 13 im Festgestein verfiltert. Das entspricht 20 % aller MST im Lockergestein bzw. 11 % aller MST im Festgestein. Der Anteil an MST mit mehr als 50 mg Nitrat/l im Grundwasser ist hingegen im Festgestein höher. Dieses Ergebnis scheint mit Blick auf die in Kapitel 3.3 gewonnenen Erkenntnisse plausibel. Die für Denitrifikationsprozesse optimalen Milieubedingungen finden

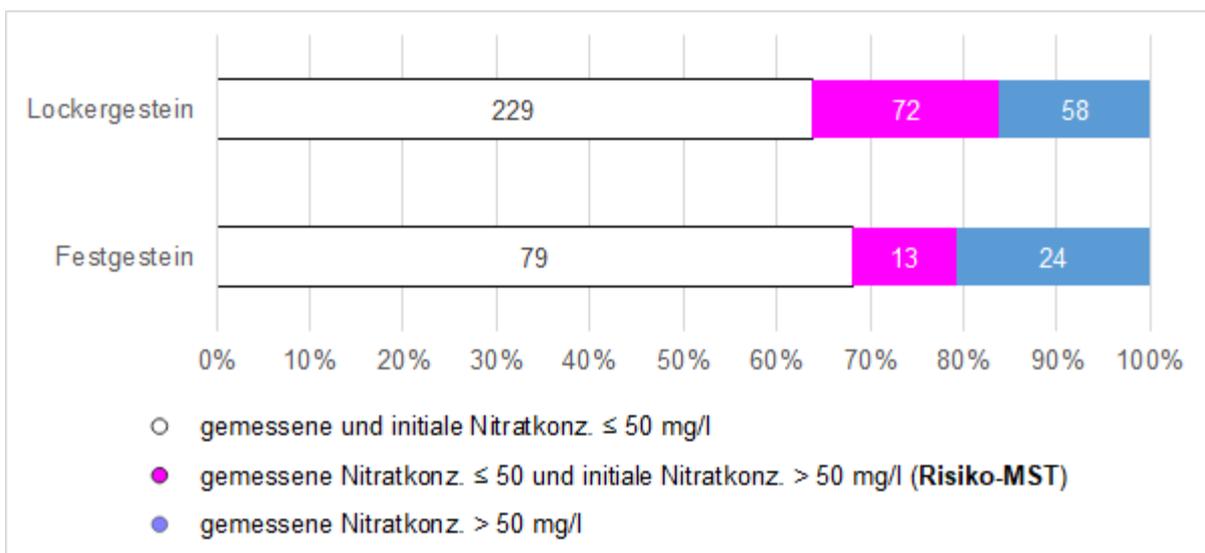


Abb. 21: Risiko-MST in Abhängigkeit von der Geologie

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 Nitratreintrag in den Boden und dem damit einhergehenden Nitratabbau aufgebraucht wird. Folglich können langfristig geringe Nitratkonzentrationen im Grundwasser nur durch eine Reduktion der Nitratreinträge in die Böden erzielt werden.

3.5 Parameterentwicklung

Mit Durchführung der diesjährigen N₂/Ar-Messkampagne liegen landesweit für insgesamt 450 MST Wiederholungsmessungen vor. Die 2. Beprobung bzw. Wiederholungsmessung wurde i. d. R. zwei Jahre nach der Erstbeprobung durchgeführt und ermöglicht eine direkte Gegenüberstellung der erhobenen Parameter.

Die nachfolgende **Abb. 22** stellt die gemessenen Nitratkonzentrationen, initialen Nitratkonzentrationen und N₂-Exzess der Erstbeprobung (x – Achse) mit denen der Zweitbeprobung (y – Achse) gegenüber. Befindet sich ein Datenpunkt oberhalb der eingezeichneten Linie, hat gegenüber der Erstbeprobung eine Zunahme des entsprechenden Wertes stattgefunden. Markierungen auf der Linie spiegeln Messwerte wider, die über diesem Zeitraum keiner Veränderung unterlagen. Eine Abnahme ist dann zu verzeichnen, wenn sich der Wert unterhalb der Linie befindet.

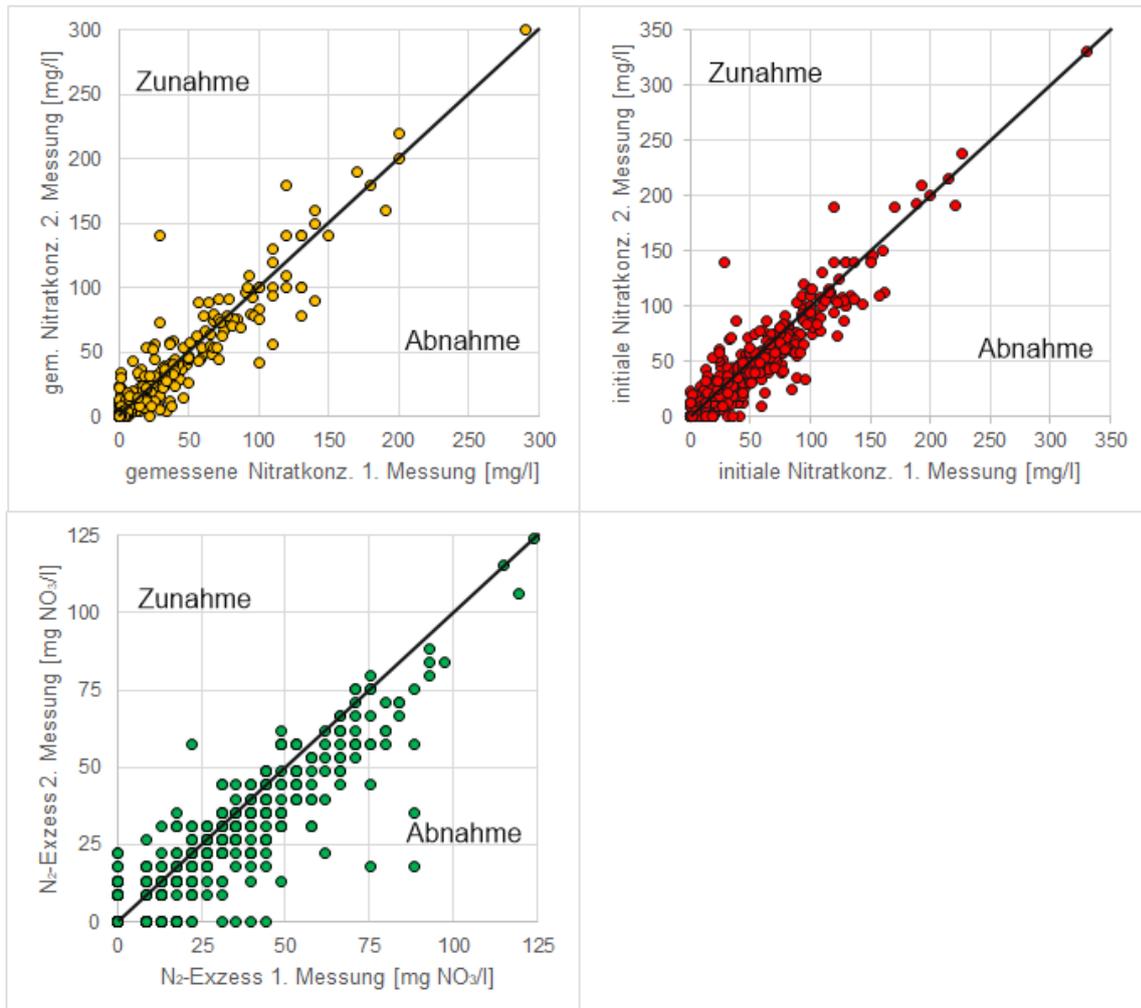


Abb. 22: Gegenüberstellung gemessener Parameter der Erst- und Zweitbeprobung

Die mittlere gemessene Nitratkonzentration im Untersuchungszeitraum ist mit 21,9 (Erstmessung) gegenüber 22,0 mg/l (Zweitmessung) nahezu unverändert geblieben. Die initiale Nitratkonzentration fiel im Mittel von 49,3 auf 44,8 mg/l, der Median von 40,0 auf 35,0 mg/l. Der Mittelwert des errechneten N₂-Exzess hat sich von 27,4 auf 22,8 mg NO₃/l verringert, der Median von 22,1 auf 17,7 mg NO₃/l.

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

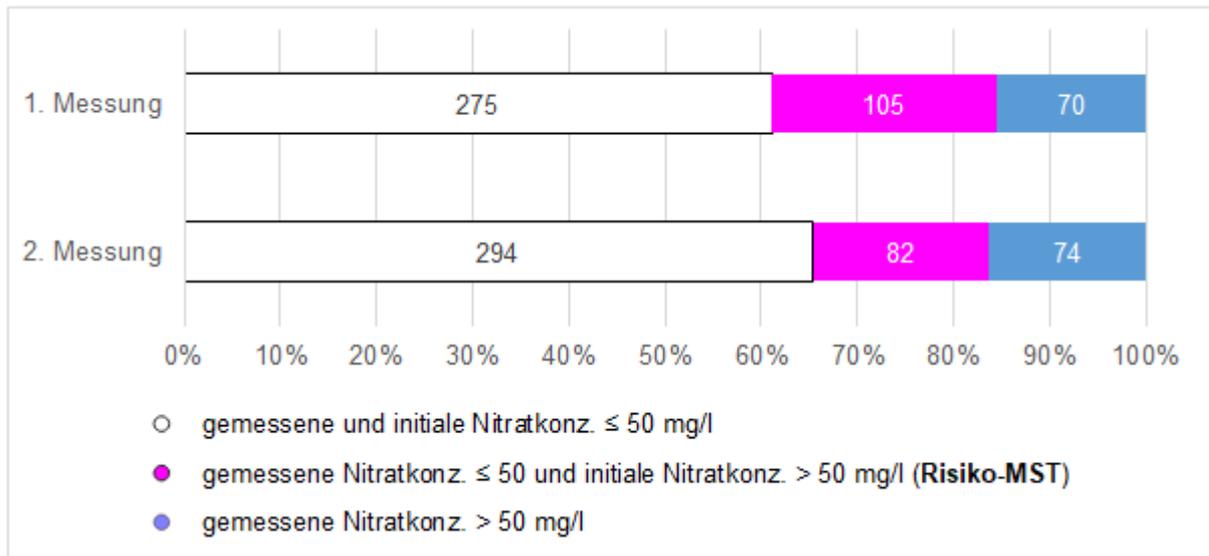


Abb. 23: Entwicklung der Risiko-MST zwischen Erst- und Zweitbeprobung

Die Anzahl der Risiko-MST ist 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 gemessener Parameter ist erst mit der Betrachtung langjährig und kontinuierlich erhobener Datenreihen 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 475 N₂/Ar-Analyseergebnisse aus den Jahren 2018 – 2022 ausgewertet. Die Datengrundlage bilden neben den 269 diesjährig ausgewerteten Proben auch ausgewählte Analyseergebnisse von 206 Proben der vorangegangenen Messkampagnen (2018 – 2021), 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 270 Proben wurde ein Analyseergebnis 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 – 2022). Die Untersuchungen haben ergeben, dass der in der Trinkwasserverordnung sowie in den EG-WRRL festgelegte Grenzwert von 50 mg Nitrat/l an 17 % aller 475 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 300 mg/l (Mittelwert: 22,4 mg/l; Median: 1,7 mg/l). 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 331 mg/l; Mittelwert: 45,1 mg/l; Median: 35,0 mg/l). So wurde für 35 % 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 Nitratinträge in das Grundwasser erfasst bzw. berechnen kann, liegen die tatsächlichen Nitratinträge 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 durchschnittlich 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. Aktuell konnte an 70 % aller untersuchten MST ein aktiver Nitratabbau festgestellt werden. 39 % 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. 85 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 beobachtet. Im Verhältnis befinden sich Risiko-MST häufiger im Locker- als im Festgestein.

Erste Vergleiche zwischen 450 MST, an denen Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden (Zweitbeprobung nach ~ 2 Jahren), zeigen keine signifikante Veränderung der im Grundwasser gemessenen Nitratkonzentrationen. Die initialen Nitratkonzentrationen sind hingegen leicht zurückgegangen. Die Anzahl der Risiko-MST ist ebenfalls rückläufig. Die Anzahl an MST mit einer gemessenen Nitratkonzentration > 50 mg/l hat hingegen leicht zugenommen. 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 Nitratreinträgen 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] GeoDienste GmbH (2022): N₂/Ar-Untersuchungen an Grundwassermessstellen in Sachsen-Anhalt, Endbericht zur Messkampagne 2021
- [3] HYDOR Consult GmbH (2019): N₂/Ar-Untersuchungen im Grundwasser in Sachsen-Anhalt
- [4] HYDOR Consult GmbH (2020): N₂/Ar-Untersuchungen im Grundwasser in Sachsen-Anhalt
- [5] HYDOR Consult GmbH (2017): Charakterisierung der Milieubedingungen im Grundwasser als Voraussetzung für die Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in Sachsen-Anhalt.
- [6] Geologie – Bezugseinheiten der Grundwasserbeschaffenheit, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt (LAGB)
- [7] CLC – CORINE Land Cover (CLC 2018) © GeoBasis-DE / BKG 2018
- [8] Kartengrundlage: © GeoBasis-DE / BKG 2022
- [9] Geobasisdaten - Geobasisdaten © GeoBasis-DE / LVermGeo LSA, [2016 / 010312]

- Dieser Bericht gilt nur in seiner Gesamtheit -