Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie (2018) 23:311–321
https://doi.org/10.1007/s00767-018-0402-7

FACHBEITRAG

Charakterisierung des Nitratabbauvermögens der Grundwasserleiter in Sachsen-Anhalt

Stephan Hannappel[1] · **Claudia Köpp**[1] · **Thomas Bach**[2]

Eingegangen: 3. Mai 2018 / Überarbeitet: 20. Juli 2018 / Online publiziert: 24. September 2018
© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2018

Zusammenfassung
Zur Bestimmung des chemischen Zustands der Grundwasserkörper Sachsen-Anhalts in Bezug auf Nitrat ist eine messstellen- und flächenhafte Bewertung im Vergleich zu den Schwellenwerten notwendig. Diese wurde mit den Daten des Landesmessnetzes in Sachsen-Anhalt durchgeführt. Zunächst erfolgte die Ausweisung flächenscharfer geohydraulischer Zustromgebiete zu den Messstellen. Dafür wurden die Stamm- und Beschaffenheitsdaten mit bodenkundlich-hydrogeologischen Datengrundlagen zu Verweilzeiten im Sickerwasser aggregiert und anschließend Flächennutzungsanteile und Stickstoffeinträge in den Zustromgebieten analysiert. Die Bewertung der im Untergrund ablaufenden Prozesse kann dann nicht nur auf den Standort, sondern auch auf das Umfeld der Messstelle bezogen werden. Zudem wurden Ganglinienanalysen zur Charakterisierung des Nitratabbauvermögens mit vorhandenen Daten abgeleitet. Dazu gehörten die Ganglinienanalyse und die Emissions-/Immissions-Analyse sowie verschiedene hydrochemische Bewertungsmethoden. Daneben wurden auch eigene methodische Ansätze entwickelt. Die Methoden wurden mit dem Ziel der Abschätzung des standortbezogenen Nitratabbaupotenzials gewichtet und es erfolgte eine Aggregierung der Methoden.

Characterization of the denitrification potential of aquifers in Saxony-Anhalt

Abstract
In order to evaluate groundwater quality in Saxony-Anhalt with respect to nitrate, a spatially-discrete sampling approach was developed, combined with spatial assessment relative to defined thresholds of different contaminants. The assessment was completed based on data from the national monitoring network in Saxony-Anhalt. First, groundwater recharge areas for the monitoring points were identified. For this purpose, groundwater measurement point and water quality data were combined with pedological-hydrogeological data in context to retention times along the complete flowpath in the aquifer and then analyzed by land use distribution and nitrogen inputs in the recharge zones. Evaluation of the subsurface processes could then be related not only to specific locations but also to the proximity of the monitoring points. In addition, time series methods for characterizing the nitrate attenuation capacity were derived from existing data. These included hydrograph analysis and emission-immission-analysis as well as various hydrochemical evaluation methods. Furthermore, new methodological approaches were developed. The methods were weighted and compared with the aim of estimating the site-specific nitrate reduction potential.

Keywords Groundwater resources · Denitrification · Emission-immission analysis · Saxony Anhalt

✉ Stephan Hannappel
hannappel@hydor.de

[1] HYDOR Consult GmbH, Am Borsigturm 40, 13507 Berlin, Deutschland

[2] Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt, Willi-Brundert-Straße 14, 06132 Halle (Saale), Deutschland

Einleitung

Im Ergebnis der Zustandsbewertung nach der europäischen Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL) befanden sich im Jahr 2013 24 Grundwasserkörper Sachsen-Anhalts aufgrund zu hoher Nitratkonzentrationen in einem schlechten chemischen Zustand. Dazu kommen sieben weitere Grundwasserkörper, die sich wegen zu hoher Ammoniumwerte ebenfalls in einem schlechten chemischen Zustand befanden. Zur Er-

reichung der Umweltziele nach der EG-WRRL sind die Mitgliedsstaaten aufgefordert, alle erforderlichen Maßnahmen zu ergreifen, um eine weitere Verschlechterung zu begrenzen und zu verhindern. Gleichzeitig ist eine Risikoabschätzung vorzunehmen, ob und wann die Grundwasserkörper den guten Zustand erreichen werden (LAWA 2013). Die Wirksamkeit der Programme zur Reduzierung der Stickstoffeinträge ist nach der EG-Nitratrichtlinie von 1991 zu überprüfen und darzulegen.

Mit der Fortschreibung des Konzeptes zum Umgang mit Nährstoffeinträgen in die Gewässer gehört die Reduzierung der Stickstoffbelastung weiterhin zu einem wichtigen Handlungsfeld in der Umsetzung der EG-WRRL in Sachsen-Anhalt (LHW 2017). Nach wie vor wirken die Nährstoffeinträge dem Erreichen eines guten ökologischen Zustands bzw. guten ökologischen Potenzials in Oberflächengewässern und eines guten chemischen Zustands in Grundwasserkörpern entgegen.

Die Zustandsbewertung der Grundwasserkörper im Rahmen dieses Konzepts zeigt mit Blick auf die Parameter Nitrat und Ammonium einen deutlichen Handlungsbedarf. Bei der Strategie zur Reduzierung der Nährstoffeinträge entsprechend des „Nährstoffkonzeptes Sachsen-Anhalt 2015–2021“ (LHW 2017) ist zu berücksichtigen, dass aufgrund teilweise sehr langer Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone (z. B. aufgrund von landestypischen, regional sehr geringen Grundwasserneubildungsraten), die Wirkung von Nährstoffreduzierungsmaßnahmen im Grundwasser stark zeitverzögert eintreten kann, nicht selten erst nach mehreren Jahren bis Jahrzehnten (Kuhr et al. 2014). Hinzu kommt, dass insbesondere in den oftmals denitrifizierenden Lockergesteinsbereichen (Well et al. 2003, 2005) des Landes Sachsen-Anhalt das Risiko besteht, dass sich das endliche, natürliche Nitratabbaupotenzial (DWA 2015) erschöpft und dann ein irreversibler Nitratdurchbruch (Rivett et al. 2008) in das Grundwasser eintritt. Insbesondere über die Flussgebietseinheiten Elbe und Weser ist das Land Sachsen-Anhalt auch den überregionalen, aus Sicht des Meeressschutzes formulierten meeresökologischen Anforderungen verpflichtet.

Ziel der vom Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (LHW) finanzierten und online publizierten Arbeiten (HYDOR 2017a) war die Ableitung geeigneter Schwellenwerte hydrochemischer Parameter zur Nutzung für eine vereinfachte Beurteilung eines nachlassenden Nitratabbauvermögens in den Zustromgebieten der Messstellen. Für eine überschlägige Entwicklungsabschätzung bildeten die Stickstoffüberschüsse aus der landesweiten Nährstoffmodellierung (Kuhr et al. 2014) die Grundlage. Die konkrete Quantifizierung des vorhandenen Abbauvermögens ist einerseits indirekt über die Bilanzierung der Stickstoffein- und -austräge sowie andererseits über direkte Messungen der dafür notwendigen Parameter möglich.

Grundlagen

Der Eintrag von Stickstoff in den Boden erfolgt überwiegend über die landwirtschaftliche Produktion mit Pflanzenbau und Viehhaltung (BMUB und BMEL 2017). In einem weitaus geringeren Maße tragen Energiewirtschaft, Verkehr, Abwasserbeseitigung und Abfallwirtschaft zu den Emissionen bei (SRU 2015). Über die atmosphärische Deposition sind auch in Waldstandorten, insbesondere unter Nadelbaumbeständen, hohe Stickstoffeinträge in das Grundwasser möglich (Mellert und Kölling 2006). Die langjährigen und hohen Einträge aus der Atmosphäre können also auch an diesen Standorten zu einer Erschöpfung des Nitratabbaupotenzials führen. Kuhr et al. (2014) zeigen in ihrer Modellierung Stickstoff-Depositionen von mehr als 30 kg/(ha · a) für den Harz und weitere größere Waldstandorte.

Da Nitrat nicht adsorptiv an Boden- und Gesteinspartikeln gebunden wird, kommt es im Boden zu keinem nennenswerten Nitratrückhalt. Von den Pflanzen nicht aufgenommener Stickstoff wird über die verschiedenen Abflüsse in die Vorfluter eingetragen. In Abhängigkeit von den jeweiligen Standortbedingungen kann es während des Transports durch den Boden und das Grundwasser zu einem erheblichen Nitratabbau kommen. Kuhr et al. (2014) belegen, dass insbesondere in den sauerstofffreien reduzierten Grundwasserleitern mit geringen Grundwasserfließgeschwindigkeiten im Norden Sachsen-Anhalts trotz eines sehr hohen Nitrateintrags in das Grundwasser der grundwasserbürtige Austrag in die Oberflächengewässer deutlich niedriger sein kann. Für die südlichen Landesteile gilt dies nicht. Hier entsprechen die Stickstoffeinträge in das Grundwasser aufgrund des Fehlens signifikanter Denitrifikationskapazitäten im Wesentlichen den Einträgen.

Kuhr et al. (2014) weisen weiterhin auf einige Untersuchungen hin, die belegen, dass in der ungesättigten Zone unterhalb des durchwurzelten Bodenbereichs kein nennenswerter Nitratabbau stattfindet. Sie erwähnen aber auch die Möglichkeit eines regional durchaus bedeutsamen Nitratabbaus in Grundwasserdeckschichten in Gebieten mit einem hohen Anteil von gelöstem organischen Kohlenstoff unter Ausschluss von Sauerstoff. Diese Regionen konnten jedoch wegen unzureichender Datengrundlagen nicht ausdifferenziert werden. Vereinfachend gehen Kuhr et al. (2014) davon aus, dass die quantifizierten Stickstoffausträge aus dem Boden bzw. die Nitratkonzentrationen im Sickerwasser den Mengen bzw. Konzentrationen entsprechen, die in das Grundwasser oder über die Abflusskomponenten in die Vorfluter gelangen. DWA (2015) führt weiter aus, dass die Denitrifikationsleistung im Oberboden am größten ist.

Hier ist ausreichend abbaubare organische Substanz (Kohlenstoff) vorhanden und die Dichte der Dentrifikanten oft höher als im Grundwasser. Da sich in der ungesättigten Zone anaerobe und aerobe Bereiche oft auf engem Raum abwechseln, können Nitrifikation und Denitrifikation dicht nebeneinander ablaufen. In Bodenbereichen mit reduzierten Verhältnissen wird ein Teil der Stickstoffverbindungen durch mikrobielle Umsetzungsprozesse unter Verwendung verfügbarer organischer Kohlenstoffverbindungen (C_{org}) zu molekularem Stickstoff abgebaut. Durch die Nachlieferung von C_{org} durch sich zersetzende Biomasse ist in der Bodenzone ausreichend Reduktionsmaterial vorhanden. Abhängig vom Bodentyp, der Grundwasserneubildung und der Grund- bzw. Stauwasserbeeinflussung des Bodens können jedoch bei hohen Stickstoffeinträgen vor allem im Herbst unter oxischen, grundwasserfernen Böden erhebliche Nitratfrachten in das Grundwasser ausgetragen werden (HLUG 2015).

Methodisches Vorgehen

Die Datengrundlage setzt sich aus Messungen aus 532 Grundwassermessstellen des Landesmessnetzes in Sachsen-Anhalt zusammen, deren regionale Verbreitung innerhalb der hydrogeologischen Bezugseinheiten des Landes flächenbezogen relativ homogen ist.

Um die Zunahme des Nitratabbaus mit der Tiefe in der gesättigten Zone zu beschreiben, eignet sich die Betrachtung des Flurabstandes des Grundwassers nicht. Der Nitratabbau im Grundwasserleiter kann durch die Analyse der Mächtigkeit der ungesättigten Zone nicht ausreichend beschrieben werden. Besser geeignet ist die Auswertung nach der Lage der Filtermitte unter der Grundwasseroberfläche. Aufgrund der Redoxzonierung der Grundwasserleiter lässt sich ein Zusammenhang zwischen dieser Tiefe des Filters und der Wahrscheinlichkeit des Denitrifikationspotenzials herstellen. Deutliche Zusammenhänge zwischen den Tiefen der entnommenen Proben und den Nitratkonzentrationen sind in Abb. 1 erkennbar.

Die geohydraulisch notwendige Ausweisung der Zustromgebiete auf Basis von beim LHW digital verfügbaren, landesweiten Grundwassergleichen erfolgte für alle Messstellen mit ausreichenden Datensätzen zur Berechnung der Sickerwasserverweilzeit und der Grundwasserfließgeschwindigkeit nachfolgenden Prämissen:

- die Zustromgebiete werden in Form gleichschenkliger Dreiecke, senkrecht zum aus dem landesweiten Gleichenplan erkennbaren Anstrom, erstellt;
- der Öffnungswinkel der Dreiecke liegt konstant bei 45°, um aus dem Gleichenplan resultierende Unsicherheiten zu berücksichtigen;
- für die Berechnung der Gesamtverweilzeiten werden die aus den Bohrprofilen abgeleiteten Daten zur Feldkapazität (Boden), zur Durchlässigkeit (GWL) und zur Porosität (GWL) sowie die Flurabstände, weiter die aus den Gleichenplänen abgeleiteten hydraulischen Gradienten und die Grundwasserneubildung (BAH 2015) am Standort der Messstelle verwendet;
- die Zustromgebiete werden einheitlich mit einer Gesamtverweilzeit von 20 Jahren vom Eintritt des Wassers in den Boden bis zum Erreichen der Grundwassermessstelle ausgewiesen;
- die Reichweiten der Zustromgebiete beinhalten neben der Fließzeit im Grundwasser auch die Verweilzeit im Boden unter Berücksichtigung des Interflows; die Verweilzeit in der ungesättigten Zone wird wegen der niedrigen Grundwasserneubildungsraten mit daraus resultierend sehr langen Verweilzeiten und entsprechend kleinen Gebieten bei 20 Jahren vernachlässigt;
- die Zustromgebiete werden an geohydraulisch erkennbaren Einzugsgebietsgrenzen abgeschnitten, um keine Überinterpretation der schematisch ermittelten Daten in Kauf nehmen zu müssen;

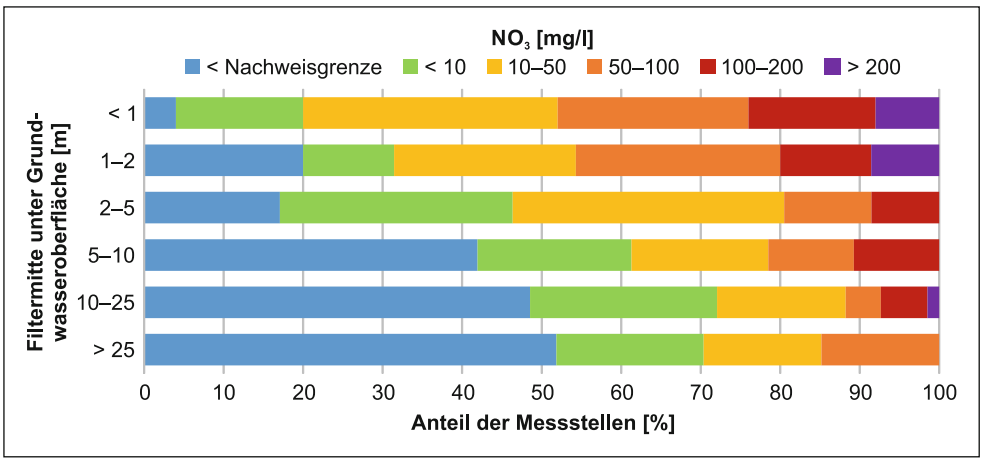

Abb. 1 Zusammenhang zwischen Filterlage unter Grundwasseroberfläche und Nitratgehalt

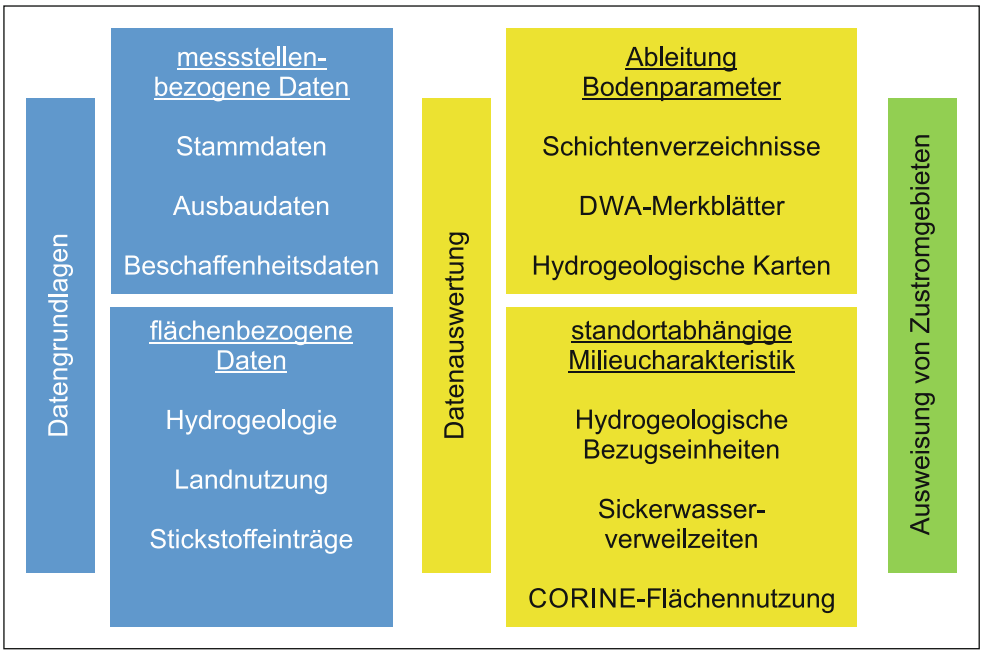

Abb. 2 Schematische Darstellung der verwendeten Datengrundlagen, der abgeleiteten Kenngrößen sowie der resultierenden Zustromgebiete

Für Quellen lagen die Zustromgebiete im LHW digital bereits vor. Für tiefere Ausbauten der Messstellen (Mittel- und Unterpegel) sowie Standorte in Entlastungsgebieten konnten nicht alle erforderlichen Daten berechnet werden. Für Waldstandorte mit einer geringen Gesamtstickstoffkonzentration von unter 2 mg/l wurden wegen der geringen Nitrateinträge ebenfalls keine Zustromgebiete berechnet. Die Ausweisung erfolgte über einen Zeitraum von 20 Jahren inklusive der Sickerwasserverweilzeit nach der DIN 19732 für die gesamte ungesättigte Zone mit abgeleiteten Daten aus den geologischen Schichtenverzeichnissen (Feldkapazitäten und Flurabstände) sowie den Grundwasserneubildungsraten, was zu unterschiedlichen Längen der Gebiete führte. Mithilfe der Zustromgebiete konnte der flächenhafte Eintrag den in der Messstelle gemessenen Konzentrationen gegenübergestellt werden. Abb. 2 zeigt die verwendeten Datengrundlagen und abgeleiteten Kenngrößen in einer schematischen Darstellung.

Denitrifikation erfolgt unter reduzierenden Verhältnissen zumeist über den chemo-lithotrophen (Nitratabbau durch reduzierte Schwefelverbindungen wie Sulfidminerale; Postma et al. 1991; Böhlke et al. 2002; Jorgensen et al. 2009) oder den chemo-organotrophen Abbau (Nitratreduktion durch organische Substanz; Smith et al. 1991). Diese kann bereits im Oberboden einsetzen. Für die ungesättigte Zone unter der durchwurzelten Bodenzone gehen Kuhr et al. (2014) von einem nur geringen Nitratabbau aus. Aktuell wird dies im Auftrag der Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau in Sachsen-Anhalt verifiziert. Daher wurden hier bei der Ausweisung der Gebiete nur die für den Nitratabbau relevanten Sickerwasserverweilzeiten in den oberen zwei Metern einberechnet.

Bei der Denitrifikation werden reduktive Phasen irreversibel verbraucht, weswegen das Nitratabbauvermögen als „endliche Ressource“ angesehen werden muss (DWA 2015). Die vorgenommene Quantifizierung des Nitratabbauvermögens beruht für wesentliche Kenngrößen (z. B. der Anteil des reaktiven Materials) auf Annahmen. Damit ist eine erste grobe Abschätzung des Denitrifikationspotenzials im Grundwasser möglich. Mit einer Verringerung des Eintrages könnte dieser Prozess verlangsamt werden.

Ergebnisse

Aggregierung verschiedener Bewertungsmethoden zum Nitratabbau

Die *Emissions-/Immissionsanalyse* bietet einen guten Überblick zu den hydrochemischen Prozessen am Standort und im Zustromgebiet der Messstellen. Der Vergleich der Stickstoffeinträge mit den im Grundwasser gemessenen Daten gibt einen ersten Überblick zum potenziellen Nitratabbau. Die Daten des FZ Jülich (Kuhr et al. 2014) zu den Stickstofffrachten wurden anteilig für das ausgewiesene Zustromgebiet ermittelt. Der sich hieraus ergebende Mittelwert für die Gesamtfläche wurde den im Grundwasser gemessenen Stickstoffkonzentrationen gegenübergestellt. In die Berechnung einbezogen wurden 296 Grundwassermessstellen und 36 Quellen, für die ein Zustromgebiet ausgewiesen werden konnte bzw. im LHW bereits vorlag.

Den nach DWA (2015) auf Basis der Stickstoffeintragsfrachten berechneten Konzentrationen werden die im Grundwasser gemessenen Werte gegenübergestellt. Die

Methode ist aufwändig und benötigt viele Eingangsdaten zu den Zustromgebieten und den Eintragsfrachten. Daraus ergeben sich nicht näher quantifizierbare Unsicherheiten, zudem ist eine Abgrenzung der verschiedenen Abbaupotenziale untereinander anhand von festgelegten Werten insbesondere in den redoxsensitiven Übergangsbereichen nicht möglich.

Grundlage der *Ganglinienanalyse* ist die Betrachtung hydrochemischer Daten als Zeitreihe. Da einzelne Parameter, darunter auch Nitrat, stark schwankend auftreten können, wurde für die Bewertung ein Minimum von fünf zeitlich aufeinanderfolgenden Messwerten eingeführt (zumeist in Abständen von sechs bzw. zwölf Monaten), um einen orientierenden Trend ableiten zu können. Damit konnten 461 der 532 Messstellen untersucht werden. Für statistisch eindeutiger absicherbare Aussagen wären – in Anlehnung an die deutsche Oberflächengewässerverordnung (OGewV) – zehn Werte von Vorteil.

Die Untergliederung der Bewertung mithilfe der Ganglinienanalyse erfolgte in sechs Klassen:

1. kein Eintrag von Nitrat
2. fehlendes Nitratabbaupotenzial eines Grundwasserleiters,
3. Erschöpfung des initial noch vorhandenen Nitratabbaupotenzials eines Grundwasserleiters,
4. Nitratabbaupotenzial vorhanden,
   1. Nachweis über den Ablauf der chemo-organotrophen Denitrifikation (Reduktion von Nitrat durch organischen Kohlenstoff) bzw.
   2. Nachweis über den Ablauf der chemo-lithotrophen Denitrifikation (Reduktion von Nitrat durch reduzierte Schwefelverbindungen),
5. fallende Nitratwerte aufgrund ggf. zurückgehender Einträge,
6. keine eindeutige Zuordnung möglich.

Messstellen, bei denen der im Grundwasser gemessene Nitrat-Mittelwert unter 3 mg/l liegt, weisen entweder keinen Stickstoffeintrag oder eine Denitrifikation auf. Zeigen weder die Hydrogencarbonat- (Produkt der chemo-organotrophen Denitrifikation) noch die Sulfat-Ganglinie (Produkt der chemo-lithotrophen Denitrifikation, Wisotzky et al. 2018) einen Konzentrationsanstieg, der auf einen Nitratabbau hindeutet, ist kein Eintrag aus dem Sickerwasser in das Grundwasser vorhanden.

Die Ganglinienanalyse bietet mit der zeitlichen Auflösung einen guten Überblick nicht nur zu Prozessen im Untergrund der Standorte der Messstellen, sondern auch über das vorliegende hydrochemische Milieu. Die Auswertung des Abbauvermögens ist nicht immer eindeutig möglich. Die Anstiege von Hydrogencarbonat oder Sulfat können theoretisch auch durch geogene oder anthropogene Einträge induziert sein. Mithilfe der Ganglinienanalyse ist es aber möglich, die Art der Denitrifikation zu bestimmen.

Abb. 3 stellt die Ergebnisse der Ganglinienanalyse denjenigen der Emissions-/Immissionsanalyse gegenüber. Gezeigt sind nur Messstellen, bei denen beide Methoden durchgeführt wurden, also Zustromgebiete ausgewiesen wurden und ausreichend hydrochemische Datensätze, die zu einer eindeutigen Bewertung führten, vorlagen. Zwischen den beiden Methoden besteht eine gute Überein-

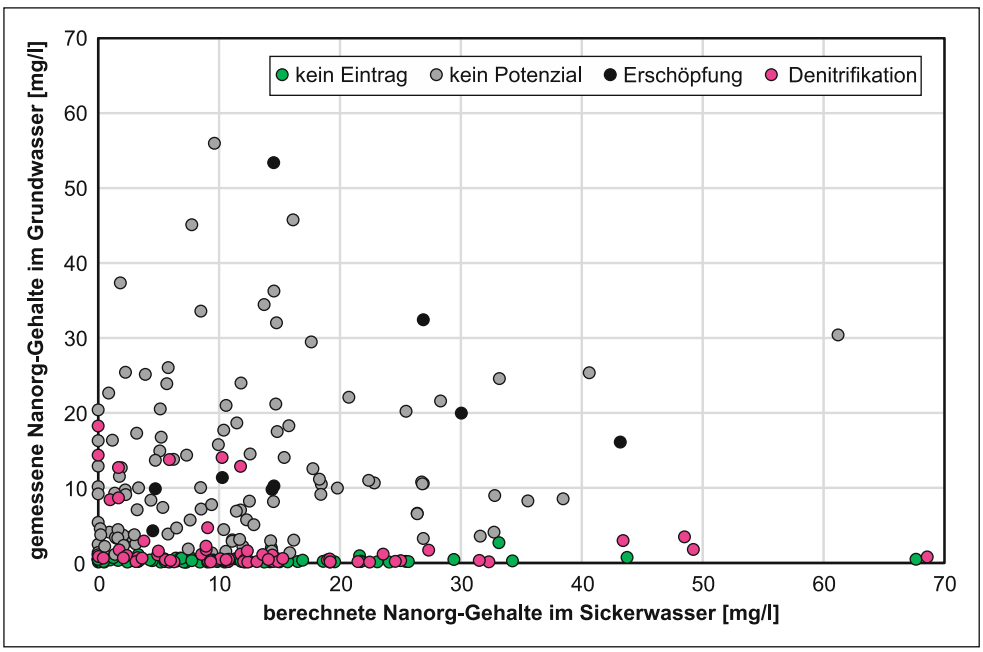

Abb. 3 Vergleich der Emissions-/Immissions- mit der Ganglinienanalyse

Tab. 1 Gegenüberstellung der Auswertung des Denitrifikationspotenzials nach den hydrochemischen Methoden mit Redoxpotenzial und Sauerstoff und mit Redoxpotenzial und Eisen

Methode mit Redoxpotenzial und Eisen	Methode mit Redoxpotenzial und Sauerstoff		
	Kein Nitratabbau	Nitratabbau vorhanden	Starker Nitratabbau
Geringes Abbaupotenzial	156	93	–
Mittleres Abbaupotenzial	17	85	11
Hohes Abbaupotenzial	–	–	155

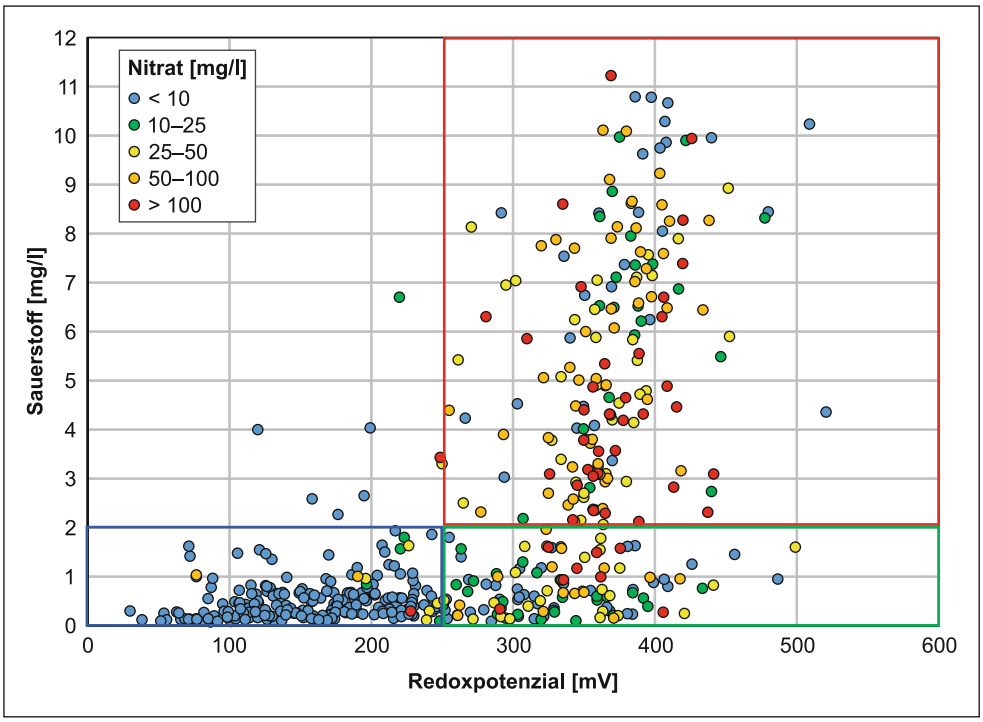

Abb. 4 Gegenüberstellung von Sauerstoff, Redoxpotenzial und Nitrat

stimmung. Messstellen, für die nach der Ganglinienanalyse entweder ein Denitrifikationspotenzial im Grundwasser (lila) oder kein Eintrag in das Grundwasser (grün) konstatiert wurde, liegen entlang der Abszisse. Bei hohen berechneten Eintragskonzentrationen im Zustromgebiet aus dem Sickerwasser (z. B. >10 mg/l N) können Unsicherheiten bei der Ausweisung der Zustromgebiete resultieren. Messstellen, für die kein Abbaupotenzial festgestellt wurde (grau), sind diffus verteilt. Hinzuweisen ist auf eine Vielzahl von Messstellen (schwarz), deren hydrochemische Daten bereits eine Erschöpfung des Nitratabbauvermögens anzeigen.

Sowohl die Emissions-/Immissions- als auch die Ganglinienanalyse bilden die Abläufe an der Messstelle ab. Bei den hydrochemischen Bewertungsmethoden werden einzelne Parameter zur Beschreibung des Denitrifikationspotenzials herangezogen. Die Bewertung nach Cremer (2015) ist insbesondere bei der gleichzeitigen Verknüpfung mit der Ganglinienanalyse eine wertvolle Hilfestellung. Ein Anstieg der Sulfatkonzentrationen bedeutet nicht automatisch, dass eine chemo-lithotrophe Denitrifikation stattfindet. Hier ist auch eine Betrachtung des als konservativen Tracers fungierenden Chlorids erforderlich. Der zeitliche Verlauf des molaren Sulfat-/Chlorid-Verhältnisses gibt Aufschluss über eine stattfindende Abbaureaktion, wobei ein möglicher Einfluss zuströmenden oberflächennahen Grundwassers zu berücksichtigen ist. Cremer (2015) nennt ein molares Gleichgewichtverhältnis von 0,75 der beiden Ionen zueinander, dieser ist aber an regionale Aspekte gebunden. Bei der Betrachtung von 9136 hydrochemischen Daten aus dem Locker- und Festgesteinsbereich ergibt sich ein Koeffizient von 1,5, der durch oftmals geogen hohe Sulfatwerte (HYDOR 2017b) erklärbar ist. Bei der Betrachtung der Ganglinien konnte dieses Verhältnis oft bestätigt werden, jedoch wird der Wert auch vereinzelt über- oder unterschritten. Dennoch gibt das molare Sulfat-/Chlorid-Verhältnis Hinweise auf hydrochemisch ablaufende Prozesse.

Die *hydrochemische Bewertung* nach LAWA (2018) orientiert sich zwar bei der Auswahl der Parameter an redoxbezogenen Größen (Sauerstoff und Eisen), erfasst jedoch das Denitrifikationspotenzial im Grundwasser nur sehr grob mit einer dreistufigen Ausweisung der „Abbauwahrscheinlichkeiten". Aus diesem Grund wurden zwei weitere hydrochemische Methoden neu entwickelt, mit denen das Abbaupotenzial bzw. die – im Folgenden so genannte – Abbau-

Tab. 2 Zusammenfassende Übersicht zur Nitratabbauwahrscheinlichkeit an den Messstellen

Ganglinienanalyse	Methode mit Redoxpotenzial und Sauerstoff		
	Starker Nitratabbau	Nitratabbau vorhanden	Kein Nitratabbau
Denitrifikation	Nitratabbau	Nitratabbau	Unsicherer Nitratabbau
Kein Nitrateintrag	Potenzieller Nitratabbau	Potenzieller Nitratabbau	Kein Nitratabbau
Keine eindeutige Zuordnung	Potenzieller Nitratabbau	Unsicherer Nitratabbau	Kein Nitratabbau
Fehlendes Abbaupotenzial	Unsicherer Nitratabbau	Kein Nitratabbau	Kein Nitratabbau
Erschöpfung	Kein Nitratabbau	Kein Nitratabbau	Kein Nitratabbau

wahrscheinlichkeit besser beschrieben werden kann. Der Unterschied zwischen beiden besteht in der Verwendung von zum einen Sauerstoff und zum anderen Eisen, jeweils ergänzend zum Redoxpotenzial. In Tab. 1 sind die beiden Methoden mit der einer Denitrifikationsklasse zugeordneten Anzahl von Messstellen gegenübergestellt. Gravierende Abweichungen in den Ergebnissen der Auswertung sind nicht zu erkennen. Es besteht eine 90 %ige Übereinstimmung zwischen „*kein Nitratabbau*“ und „*geringem Potenzial*“ und eine 93 %ige zwischen „*starkem Nitratabbau*“ und „*hohem Abbaupotenzial*“. Bei einem anhand der Methode mit Redoxpotenzial und Sauerstoff ermittelten Nitratabbau verteilen sich die Messstelle zu jeweils etwa der Hälfte auf ein „*geringes*“ und ein „*mittleres*“ Abbaupotenzial nach der Methode mit Redoxpotenzial und Eisen.

Wegen der klareren Abgrenzung der Grenzwerte ist die hydrochemische Methode mit Redoxpotenzial und Sauerstoff für die Klassifikation des Nitratabbaus an den Messstellen zu bevorzugen. In Abb. 4 sind Sauerstoff und Redoxpotenzial sowie Nitrat gegeneinander aufgetragen. Bis auf wenige Ausreißer sind die Werte gut gegeneinander abzugrenzen. Die farbigen Umrahmungen markieren diese Grenzwerte, mit blau – starker Nitratabbau, grün – Nitratabbau vorhanden und rot – fehlender Nitratabbau.

Die Auswertungsergebnisse dieser Methode wurden mit denen der Ganglinienanalyse verglichen. Für eine bessere Übersicht wurden die chemo-organotrophe und die chemolithotrophe Denitrifikation zusammengefasst und die Kategorien *Erschöpfung, kein Eintrag* und *keine eindeutige Zuordnung* nicht weiter betrachtet. Auch hier zeigt sich bei der jeweiligen Anzahl der Messstellen, die den verschiedenen Abbauklassen zugeordnet sind, bei etwa 70 % eine Übereinstimmung der Klassifikation eines fehlenden Potenzial bzw. bei 90 % eines starken Abbaus.

Eine die beiden Methoden *aggregierende Übersicht* zur Charakterisierung des Nitratabbaus an den Messstellen ist in Tab. 2 gezeigt. Bei einer Übereinstimmung der Ganglinienanalyse und der hydrochemischen Methode mit Redoxpotenzial und Sauerstoff kann das Denitrifikationsvermögen als gesichert angenommen werden, und es ergibt sich ein vorhandenes bzw. wahrscheinlich vorhandenes Abbaupotenzial. Ein „unsicherer Nitratabbau“ ergibt sich bei einem Widerspruch der beiden Methoden. Kein Nitratabbau kann konstatiert werden, wenn beide Methoden übereinstimmen, im Fall des „vorhandenen Abbaus“ bei der Redox-Sauerstoff-Methode wurde der Einstufung der Ganglinienanalyse der Vorzug gegeben, da bei den hier deutlich erhöhten Redoxpotenzialen – trotz niedriger Sauerstoffwerte – die Nitratgehalte oft hohe Konzentrationen anzeigen (Abb. 3).

Für drei der sieben Messstellen, die nach der hydrochemischen Methode als unspezifisch klassifiziert wurden, konnte eine Analyse der Ganglinien durchgeführt werden. Im Ergebnis zeigten diese Messstellen keinen Nitrateintrag. Für die übrigen vier Messstellen konnte aufgrund eines weniger als fünf Messwerte umfassenden Datensatzes keine Auswertung vorgenommen werden. Die zusammenfassende Nitratabbauwahrscheinlichkeit berücksichtigt nur Messstellen, für die Auswertungen nach beiden Analysemethoden vorliegen. Die drei unspezifischen Messstellen ohne Nitrateintrag werden nicht mit eingerechnet. Insgesamt konnte somit für 458 Messstellen eine Charakterisierung des Nitratabbaus vorgenommen werden.

Etwas mehr als die Hälfte (52 %) der Messstellen, an denen beide Methoden angewandt werden konnten, weisen (mindestens ein potenzielles) Denitrifikationspotenzial auf. Weitere 6 % besitzen möglicherweise ein Potenzial, da dieses nach einer der beiden Analysemethoden bestätigt wurde. Kein Abbaupotenzial zeigen 43 % der Messstellen.

In Abb. 5 ist die Verteilung der Nitratabbauwahrscheinlichkeiten nach der zusammengefassten Klassifikation aus Ganglinienanalyse und hydrochemischer Analyse mit Redoxpotenzial und Sauerstoff auf die verschiedenen hydrogeologischen Bezugseinheiten dargestellt.

In den quartären und tertiären Lockergesteinen ist das ermittelte Denitrifikationspotenzial erkennbar höher als in den Festgesteinseinheiten. Mehr als 60 % der im Quartär verfilterten Messstellen, bei einem Ausbau im Tertiär sogar 80 %, weisen ein Abbaupotenzial auf. Demgegenüber stehen stark variierende Anteile in den Festgesteinen. Berücksichtigt man die Klasse „unsicherer Nitratabbau“ nicht, erreicht die Klasse „kein Abbau“ im Permokarbon ihren höchsten und im Zechstein ihren niedrigsten Wert. Für die Einheiten Zechstein und Magmatite konnten drei bzw. sechs Messstellen ausgewertet werden, ein flächenhafter Bezug ist damit nicht gegeben. Für die übrigen Bezugseinheiten standen mindestens elf Messstellen für die Zuweisung zur

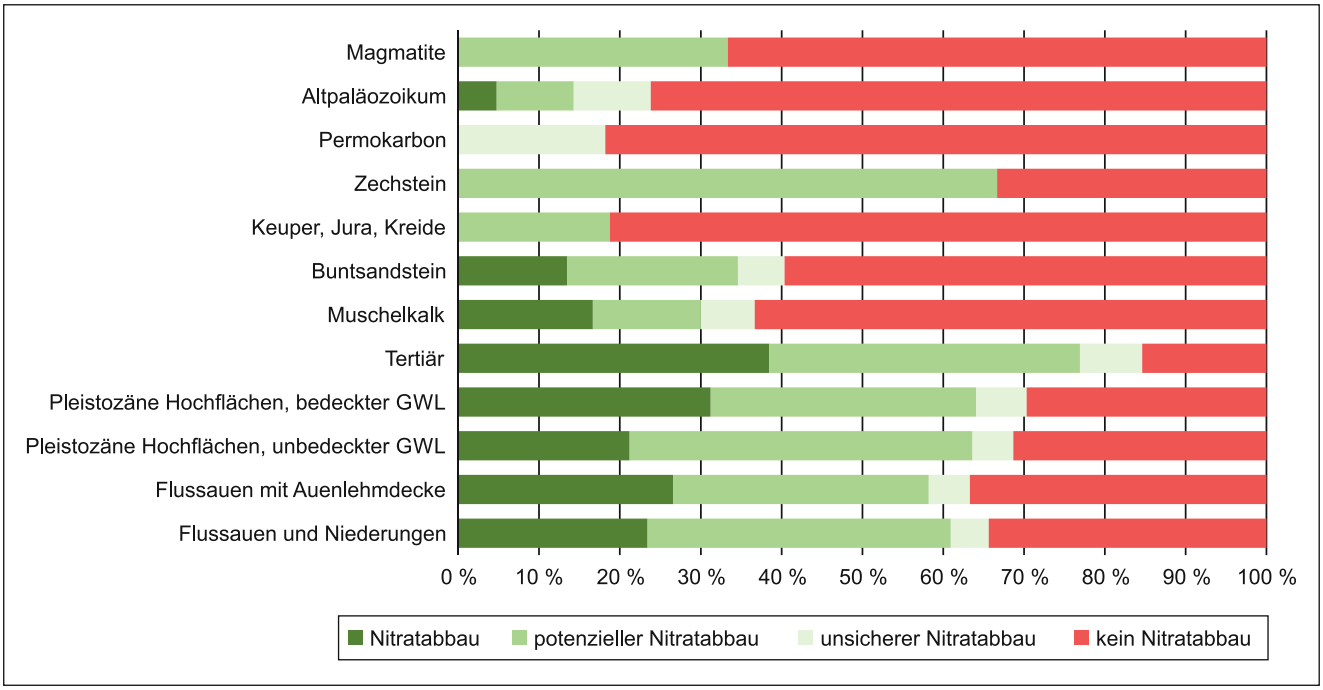

Abb. 5 Verteilung der Nitratabbauwahrscheinlichkeiten nach der zusammengefassten Klassifikation aus Ganglinienanalyse und hydrochemischer Analyse mit Redoxpotenzial und Sauerstoff

Verfügung. Der in den Einheiten Muschelkalk, Buntsandstein und Altpaläozoikum durch beide Auswertungsmethoden ausgewiesene Nitratabbau zeigt, dass nicht generell von einem fehlenden Abbaupotenzial in diesen Einheiten ausgegangen werden kann. Eine grobe Abschätzung kann über die hydrogeologischen Bezugseinheiten vorgenommen werden, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit des Nitratabbaus abhängig von dem am Standort lokal vorherrschenden Redoxmilieu. Zur gleichen Bewertung kommen auch Kuhr et al. (2014) und Cremer (2015).

Hinsichtlich der Verteilung der Nitratabbauwahrscheinlichkeit nach der zusammengefassten Klassifikation in den vom LHW zur Erreichung der Umweltziele der WRRL bewerteten Grundwasserkörper zeigt sich, dass in den als „*schlecht*“ (in Bezug auf das Vorkommen von Stickstoffkonzentrationen im Grundwasser oberhalb der Schwellenwerte der Grundwasserverordnung) bewerteten GWK der Anteil mit 34 % Nitratabbau bzw. potenziellem Nitratabbau deutlich geringer ist als in den mit „*gut*“ bewerteten GWK (61 %). Dennoch findet auch in diesen Gebieten ein Nitratabbau statt. In den gut bewerteten Gebieten zeigt sich mit 35 % ein klarer Anteil eines fehlenden Abbauvermögens. Hier zeigt sich, dass für die Bewertung nicht nur das Abbaupotenzial selber, sondern auch der Nitrateintrag von Bedeutung ist. Die mittlere Nitratkonzentration der Messstellen an diesen Standorten beträgt 20 mg/l, die berechnete mittlere Gesamtstickstoffkonzentration im Sickerwasser von 224 Zustromgebieten in diesen Gebieten liegt bei 53 mg/l Nitrat. In den als schlecht bewerteten Gebieten beträgt die Nitratkonzentration im Mittel 47 mg/l und der berechnete über das Sickerwasser eingetragene Gesamtstickstoff in 106 Zustromgebieten 111 mg/l.

Abb. 6 zeigt die Lage der Messstellen und stellt die mithilfe der zusammengefassten Klassifikation ermittelte Nitratabbauwahrscheinlichkeit dar. Die Verteilung ist relativ heterogen, mit einem Schwerpunkt der Denitrifikation im Nordosten Sachsen-Anhalts überwiegend in den Niederungen und an den Flussläufen. Eine klare Zuordnung zu hydrogeologischen Bezugseinheiten ist nicht zu erkennen. Weiterhin ist (schwarz schraffiert) der schlechte chemische Zustand der Grundwasserkörper (GWK) wegen hoher Nitratwerte dargestellt. Hier überwiegt der Anteil der Messstellen mit fehlendem Abbaupotenzial. Es gibt jedoch hier auch Messstellen mit Nitratabbau bzw. potenziellem Nitratabbau. Um hier eine Quantifizierung der Prozesse in Vergangenheit und Zukunft vornehmen zu können, gibt es zwei Möglichkeiten: zum einen müssten Bohrungen mit Sedimentuntersuchungen zum Aufbau des Grundwasserleiters mit anschließenden Stand- und Säulenversuche zur Bestimmung der zukünftig noch verbleibenden Lebensdauer des Nitratabbaus (DWA 2015) durchgeführt werden. Damit sind zwar weiter Unsicherheiten bei der Übertragung auf die reale Situation im Grundwasserleiter gegeben, jedoch liefern die Laborversuche besser belastbare Ergebnisse zur Abschätzung des reaktiven Materials und der hydraulischen Zugänglichkeit. Der Nachteil liegt in relativ hohen Kosten, da neue Aufschlüsse geschaffen und vorhandene Messstellen nicht genutzt werden können. Die andere Mög-

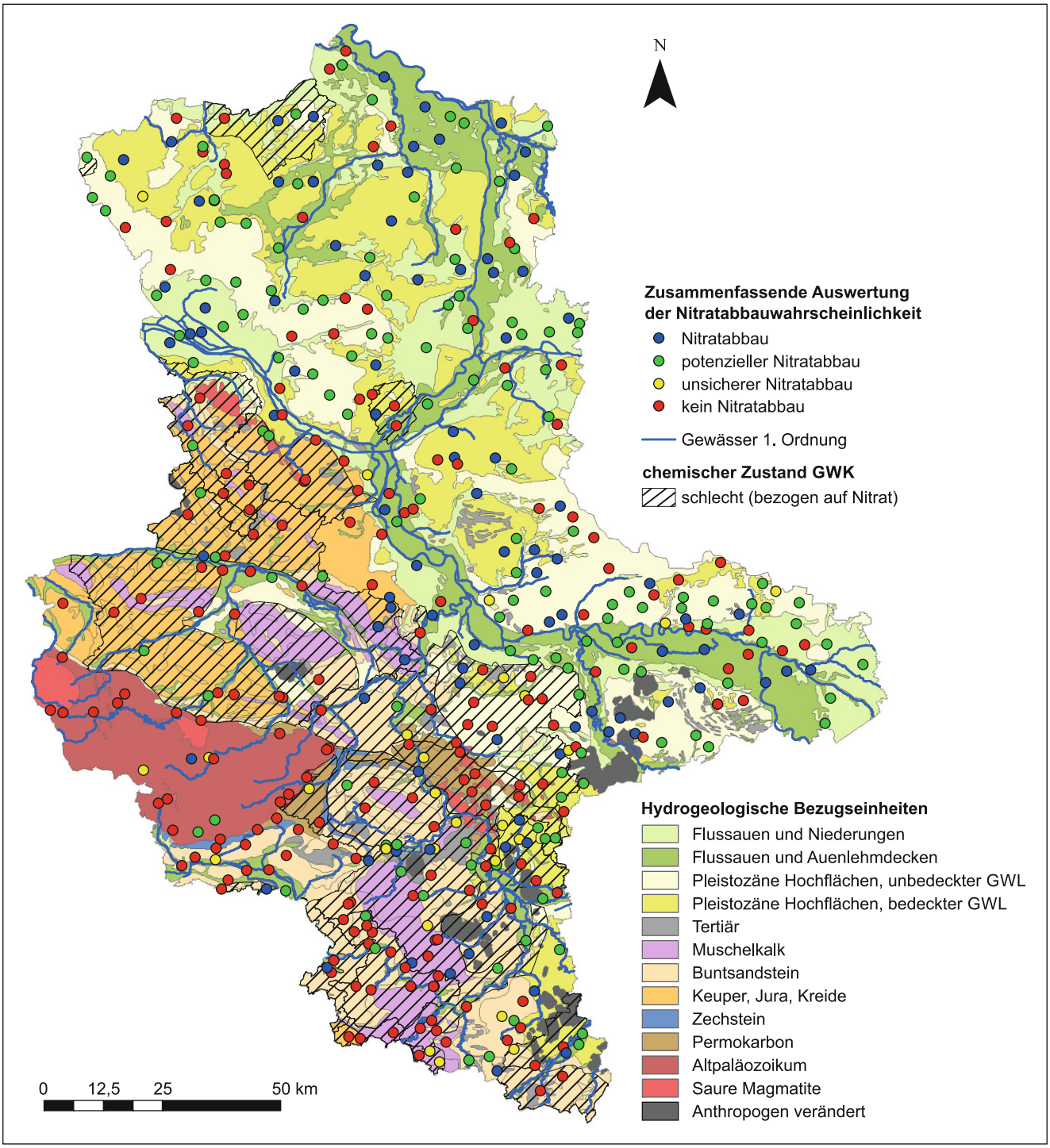

Abb. 6 Lage der Messstellen und Darstellung der aggregierten Nitratabbauwahrscheinlichkeit

lichkeit ist die Klärung des tatsächlichen Umfangs der in der Vergangenheit hier bereits stattgefundenen Denitrifizierung. Dafür könnte eine Auswahl existierender Messstellen sowie eine wissenschaftlich entwickelte (NLWKN 2012; Eschenbach 2014) und mittlerweile in verschiedenen Ländern (NRW, SH, NI) genutzte Methode verwendet werden.

Empfehlung zum weiteren Vorgehen

Für weiterführende Arbeiten wurden 25 Messstellen mit postuliertem Nitratabbau in den Grundwasserkörpern (GWK) im schlechten chemischen Zustand ausgewählt. An diesen Standorten könnte die Anwendung der N_2/Ar-Methode (Vogel et al. 1981; Weymann et al. 2008; Har-

tung et al. 2016) ein vertieftes Prozessverständnis zu hier kleinräumig in der Vergangenheit bereits abgelaufenen Prozessen liefern. Die Methode ermöglicht im Ergebnis einer speziellen Grundwasserprobenentnahme an vorhandenen Messstellen die Quantifizierung des Nitratabbaus im Grundwasser durch Denitrifikation mithilfe spezieller Berechnungen Sie ist bisher nicht normiert, sodass laboranalytisch abweichende Messergebnisse auftreten können. Unter der Leitung des LBEG Hannover wird aktuell ein Qualitätsmanagement zur Standardisierung der Methode aufgebaut (Eschenbach et al. 2018).

Bei diesen 25 Messstellen handelt es sich um Messstellen, die einen sicheren Nitratabbau aufweisen und in einem bezogen auf Nitrat chemisch schlechten GWK liegen. Die beiden Quellen weisen einen nach dieser Methode unsicheren Nitratabbau auf, da deren Wasser zumeist oxidiert ist. Zehn der Messstellen sind in einem Kluftgrundwasserleiter im Muschelkalk oder Buntsandstein ausgebaut, die restlichen 15 in einem Porengrundwasserleiter. Der Standort Förderstedt ist mit einem Ober- und Unterpegel vertreten. Sowohl die absoluten Filterteufen als auch die Lage des Filters unter der Grundwasseroberfläche variiert stark. Es sind Messstellen vertreten, in denen der Filter nur knapp darunter liegt mit dann stark erhöhten Nitratwerten. Der umgekehrte Fall tritt auch auf. Das zeigt das Spektrum der Auswahl mit variierenden Standortverhältnissen.

Literatur

BAH – Büro für Angewandte Hydrologie: Ermittlung hydrologischer Bemessungs-/Bewirtschaftungsgrundlagen für das Land Sachsen-Anhalt auf der Basis des Wasserhaushaltsmodells ArcEGMO (2015). https://lhw.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibliothek/Politik_und_Verwaltung/Landesbetriebe/LHW/neu_PDF/5.0_GLD/Dokumente_GLD/Wasserhaushalt_Bio/ArcEGMO/ArcEGMO_hydrolog_Grundlagen_ST.pdf, Zugegriffen: 3. Mai 2018

Böhlke, J.K., Wanty, R., Tuttle, M., Delin, G., Landon, M.: Denitrification in the recharge area of a transient agri-cultural nitrate plume in a glacial outwash sand aquifer, Minnesota. Water Resour Res **38**(7), 10-1–10-23 (2002)

Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, Bundesministerium für Ernährung und Landwirtschaft: Nitratbericht 2016. BMUB, BMEL, Bonn (2017)

Cremer, N.: Nitrat im Grundwasser, Konzentrationsniveau, Abbauprozesse und Abbaupotenzial im Tätigkeitsbereich des Erftverbands (2015). http://www.erftverband.de/wp-content/uploads/2015/11/nitrat_im_grundwasser_erftverband_gesamt_homepage.pdf, Zugegriffen: 3. Mai 2018

DWA – Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall: Stickstoffumsatz im Grundwasser. DWA-Themenband T2-2015. (2015)

Eschenbach, W.: Determination of the denitrification capacity of unconsolidated rock aquifers using 15N tracer experiments at groundwater monitoring wells—development of a new method to assess actual and future denitrification in aquifers (2014). https://ediss.uni-goettingen.de/bitstream/handle/11858/00-1735-0000-0023-994C-3/Diss_Wolfram_Eschenbach.pdf?sequence=1, Zugegriffen: 3. Mai 2018

Eschenbach, W., Budziak, D., Elbracht, J., Höper, H., Krienen, L., Kunkel, R., Meyer, K., Well, R., Wendland, F.: Möglichkeiten und Grenzen der Validierung flächenhaft modellierter Nitrateinträge ins Grundwasser mit der N_2/Ar-Methode. Grundwasser **23**(2), 125–139 (2018). https://doi.org/10.1007/s00767-018-0391-6

Hartung, T., Hoetmer, M., Quirin, M.: Aktuelle N_2-Ar-Untersuchungen des NLWKN, Ergebnisse landesweiter Untersuchungen 2015/2016. 2. Gewässerkunde-Workshop, Braunschweig, 02.11.2016. (2016)

HLUG – Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserkörpern des Hessischen Rieds und Lokalisierung von Risikogebieten. Grundwasser in Hessen, Bd. 1. (2015)

HYDOR: Charakterisierung der Milieubedingungen im Grundwasser als Voraussetzung für die Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in Sachsen-Anhalt. Bericht der HYDOR Consult GmbH an den Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (2017a). https://lhw.sachsen-anhalt.de/fileadmin/Bibliothek/Politik_und_Verwaltung/Landesbetriebe/LHW/neu_PDF/5.0_GLD/Dokumente_GLD/Berichte_Dokumente_GW/Quantifizierung_Nitratabbau_ST_121217.pdf

HYDOR: Geogene Hintergrundwerte für das Grundwasser in Sachsen-Anhalt und Ableitung von Schwellenwerten. Bericht der HYDOR Consult GmbH an den Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (2017b)

Jorgensen, C., Jacobsen, O., Elberling, B., Aamand, J.: Microbial oxidation of pyrite coupled to nitrate reduction in anoxic groundwater sediment. Environ Sci Technol **43**(13), 4851–4857 (2009)

Kuhr, P., Kunkel, R., Tetzlaff, B., Wendland, F.: Räumlich differenzierte Quantifizierung der Nährstoffeinträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Sachsen-Anhalt unter Anwendung der Modellkombination GROWA-WEKU-MEPhos. FZ Jülich, Endbericht vom 25.04.2014 (2014)

LAWA – Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Rahmenkonzeptionen zur Aufstellung von Monitoringprogrammen und zur Bewertung des Zustands von Oberflächengewässern und Grundwasser. WRRL 2.1.2; Stand: 30.01.2013 (2013)

LAWA – Länderarbeitsgemeinschaft Wasser: Konzept zur Beurteilung der Grundwassergüte anhand weiterer Stoffgehalte unter Berücksichtigung eines möglichen Nitratabbaus (2018). http://www.lawa.de/documents/LAWA_Bericht_Beurteilung_GW-Guete_9be.pdf

LHW – Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt: Nährstoffkonzept ST 2015–2021: Fortschreibung des Konzeptes zum Umgang mit Nährstoffeinträgen in die Gewässer Sachsen-Anhalts (Nährstoffkonzept 2015–2021) (2017)

Mellert, K.-H., Kölling, C.: Nitratbelastung des Sickerwassers in einem bewaldeten Wassereinzugsgebiet der Trinkwasserversorgung Fürstenfeldbruck. Wasser Abfall **1–2**, 48–54 (2006)

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

Postma, D., Boesen, C., Kristiansen, H., Larsen, F.: Nitrate reduction in an unconfined sandy aquifer: water chemistry, reduction processes, and geochemical modeling. Water Resour Res **27**, 2027–2045 (1991)

Rivett, M.O., Buss, S.R., Morgan, P., Smith, J.W.N., Bemment, C.D.: Nitrate attenuation in groundwater: a review of biogeochemical controlling processes. Water Res. **42**, 4215–4232 (2008)

Smith, R.L., Howes, B.L., Howes, J.H.: Denitrification in nitrate-contaminated groundwater: occurrence in steep vertical geochemical gradients. Geochim Cosmochim Acta **55**, 1815–1825 (1991)

SRU – Sachverständigenrat für Umweltfragen: Stickstoff: Lösungsstrategien für ein drängendes Umweltproblem. Sondergutachten,

Wissenschaftliche Beiräte für Agrarpolitik (WBA) und für Düngungsfragen (WBD) beim BMELV (2015)
Vogel, J.C., Talma, A.S., Heaton, T.H.E.: Gaseous nitrogen as evidence for denitrification in groundwater. J. Hydrol. (Amst) **50**, 191–200 (1981)
Well, R., Augustin, J., Meyer, K., Myrold, D.D.: Comparison of field and laboratory measurement of denitrification and N_2O production in the saturated zone of hydromorphic soils. Soil Biol. Biochem. **35**, 783–799 (2003)
Well, R., Höper, H., Mehranfar, O.: Denitrification in the saturated zone of hydromorphic soils—laboratory measurement, regulating factors and stochastic modeling. Soil Biol. Biochem. **10**, 1822–1836 (2005)
Weymann, D., Well, R., Flessa, H., von der Heide, C., Deurer, M., Meyer, K., Konrad, C., Walther, W.: Groundwater N_2O emission factors of nitrate-contaminated aquifers as derived from denitrification progress and N_2O accumulation. Biogeosciences **5**, 1215–1226 (2008)
Wisotzky, F., Wohnlich, S., Böddeker, M.: Nitratreduktion in einem quartären Grundwasserleiter in Ostwestfalen, NRW. Grundwasser **23**(2), 167–176 (2018). https://doi.org/10.1007/s00767-017-0379-7