

Nitrat im Grundwasser

– Eintrag, Verhalten und Entwicklungstrends

Hohe Nitratkonzentrationen stellen die Hauptbelastung für das Grundwasser in Deutschland dar und hängen überwiegend mit hohen **Stickstoffüberschüssen aus der Landwirtschaft** zusammen. Nitratreduktionsprozesse können zu einer Minderung der Konzentrationen beitragen und sind häufig anhand vorhandener Grund- und Rohwasseranalysen zu identifizieren. Allerdings ist das Nitratabbau-potenzial endlich. Alle Zusammenhänge, Möglichkeiten und Grenzen von Aussagen zum Nitratabbau werden detailliert und verständlich in der gerade erschienenen **DVGW-Information Wasser Nr. 85** „Stickstoffumsatz im Grundwasser“ erläutert.

von: Dr. Nils Cremer (Ertfverband)

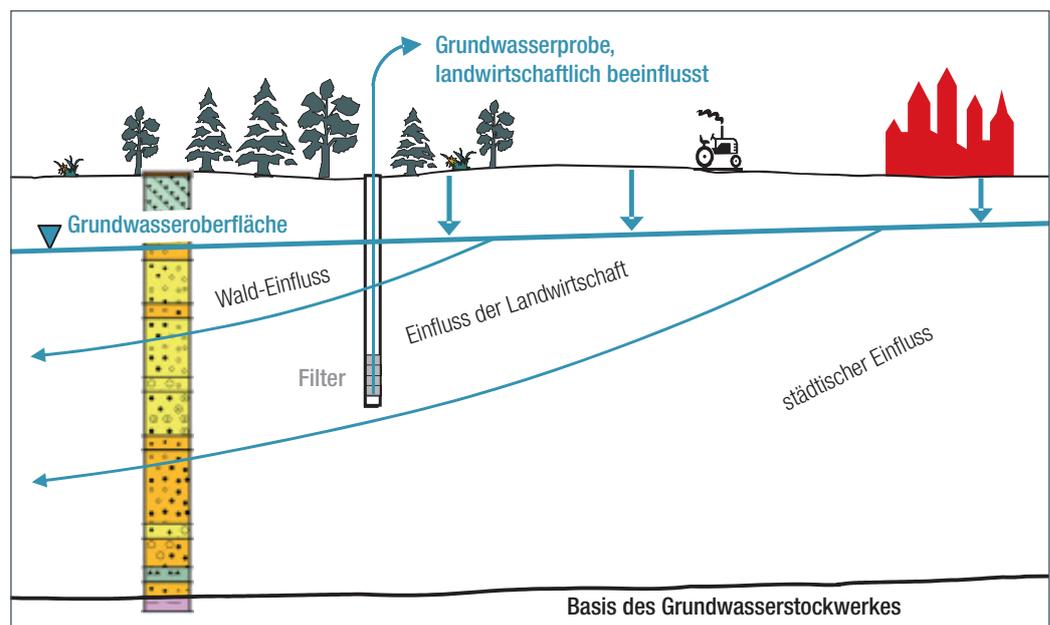
Hohe und teilweise weiter steigende Nitratkonzentrationen sind in Deutschland die Hauptursache für Überschreitungen des Grenzwertes von 50 mg/l, wie er in der Trinkwasserverordnung bzw. der Umweltqualitätsnorm gemäß EG-Wasserrahmenrichtlinie festgelegt ist. Die beobachteten Nitratreinträge sind dabei ganz überwiegend das Ergebnis landwirtschaftlicher Flächennutzung und der damit verbundenen Stickstoffüberschüsse.

Hohe Stickstoffeinträge sind jedoch nicht zwangsläufig gleichbedeutend mit hohen Nitratkonzentrationen im Grundwasser, wenn in der Bodenzone und/oder im Grundwasserleiter ein Nitratabbau (Denitrifikation) stattfindet. Allerdings ist nicht überall im Untergrund ein natürliches Abbaupotenzial vorhanden und

wenn, kann es in der Regel nicht regeneriert werden. Jede Form der Nitratreduktion bedeutet daher eine zunehmende Erschöpfung der Abbaukapazität. Für zahlreiche Wasserversorgungsunternehmen, Wasserbehörden, Verbände, Ingenieurbüros und Forschungseinrichtungen stellen sich daher die Fragen, ob bzw. unter welchen Bedingungen eine Nitratreduktion stattfindet und wie lange das Nitratabbau-potenzial noch erhalten bleibt.

Die zur Beantwortung erforderlichen wissenschaftlichen Ansätze und den aktuellen Kenntnisstand fasst der Themenband „Stickstoffumsatz im Grundwasser“ in allgemeinverständlicher Form zusammen, der hier in seinen Kernaussagen vorgestellt wird. Die Ausarbeitung wurde zwischen 2009 und 2014 von einer Ar-

Abb. 1: Zusammenhang zwischen Grundwasserbeschaffenheit und Flächennutzung im Zustrom einer Grundwassermessstelle



Quelle: Cremer, N.; Ertfverband

beitsgruppe der DWA erstellt. Hierzu wird das Thema Nitrat von den Grundlagen des Stickstoffkreislaufs über die Stoffeinträge bis zu den Nitratabbaureaktionen umfassend betrachtet. Unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen des Grundwassers mit dem Material des Grundwasserleiters befasst sich der Themenband schwerpunktmäßig mit

- dem Nachweis und der Identifikation der Nitratabbaureaktionen sowie
- den Möglichkeiten und Grenzen von Aussagen zur „Lebensdauer“ des Nitratabbaus.

Nitrat im Grundwasser – Ist-Situation in Deutschland

Liegt in Deutschland ein schlechter chemischer Zustand des Grundwassers gemäß Bewertung nach der EG-Wasserrahmenrichtlinie vor, was derzeit für etwa 37 Prozent oder ca. 370 aller Grundwasserkörper zutrifft, geht dies bei 350 Grundwasserkörpern und somit den allermeisten Fällen auf erhöhte Nitratkonzentrationen zurück.

Die großräumig auf der Ebene der Grundwasserkörper durchgeführte Bewertung paust sich auch auf die Schutz- bzw. Einzugsgebiete der Gewinnungsanlagen für die öffentliche Wasserversorgung durch. In einer durch den DVGW beauftragten Umfrage gaben bereits vor über einem Jahrzehnt 48 Prozent aller Wasserversorgungsunternehmen an, Probleme mit Nitrat in ihrem Zuständigkeitsbereich zu haben [1]. Mehr als ein Drittel der Unternehmen musste demnach bereits einen Versorgungsbrunnen vom Netz nehmen, Ersatzwasser durch Lieferung aus anderen Gebieten in Anspruch nehmen oder auf tiefere Grundwasserleiter ausweichen.

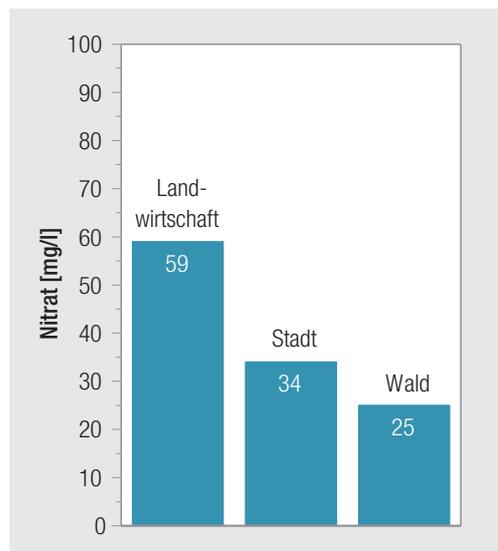


Abb. 2: Nitratkonzentrationen oberflächennaher Grundwasser in Abhängigkeit von der Flächennutzung im jeweiligen Zustromgebiet der beprobten Messstelle

Stickstoffeinträge in das Grundwasser

Ohne Berücksichtigung von Abbaureaktionen hängen die Nitratkonzentrationen im Wesentlichen von der Art der Flächennutzung und den damit verbundenen Stoffeinträgen ab (Abb. 1). Im Tätigkeitsgebiet des Erftverbands am Niederrhein wurden über 1.000 oberflächennah verfilterten Grundwassermessstellen die Nutzungsarten in ihren Zustromgebieten zugeordnet, indem die Filterposition, der Flurabstand, die Grundwasserströmungsrichtung und der hydraulische Gradient betrachtet wurden. Die Auswertung der Nitratkonzentrationen für das Jahr 2013 ergab die in **Abbildung 2** dargestellte Verteilung und belegt den erhöhten Nitratintrag unter landwirtschaftlich genutzten Flächen, erkennbar an Nitratkonzentrationen von durchschnittlich 59 mg/l.

Die quartären Terrassensedimente, in denen die Mehrzahl der Messstellen verfiltert ist, weisen nur in wenigen Fällen ein erkennbares Nitratabbauvermögen auf. Da außerdem die

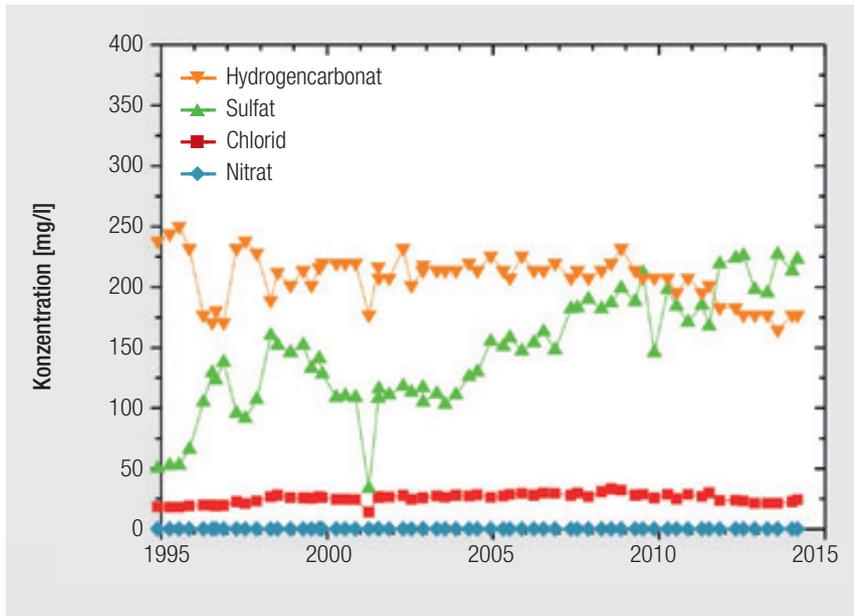
Die Maiausgabe der bbr (5/2015) enthält neben einem Spezial zur 10. Pipeline Technology Conference u. a. Fachbeiträge zu folgenden Themen:



Themen im Heft:

- KonStGas – Konvergenz der Strom- und Gasnetze
- Risikominimierung bei der Sanierung von Tiefbrunnen im Festgestein
- Abdichtung von Erdwärmesonden: Problemstellung und Lösungsansätze

Kostenloses Probeheft unter info@wvgw.de



Quelle: Cremer, N.; Ertverband

Abb. 3: Zeitliche Entwicklung verschiedener Anionenkonzentrationen im Rohwasser eines Brunnens

Nutzungsverteilung der Messstellen die realen Flächennutzungsanteile widerspiegelt, ist von belastbaren Ergebnissen auszugehen.

Hauptursache sind die mit annähernd 100 kg Stickstoff pro Hektar landwirtschaftlicher Nutzfläche als bundesweiter Mittelwert – Dreijahresdurchschnitt für die Jahre 2009 bis 2011 = 97 kg [2] – weiterhin sehr hohen Stickstoff-Bilanzüberschüsse. Die bis 2010 angestrebte Senkung des Stickstoff-Überschussaldos der Betriebsbilanz der deutschen Landwirtschaft auf 80 kg/(ha*a) [3] wurde damit deutlich

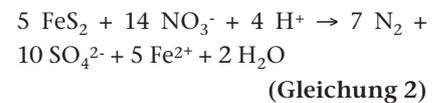
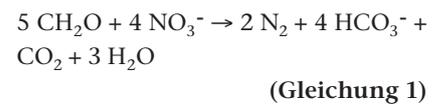
verfehlt, wie auch die von verschiedenen Verbänden und umweltpolitischen Institutionen für das Jahr 2020 erhobene Forderung von maximal 50 kg N/(ha*a) unerreichbar erscheint.

Vorstellung der Nitratabbauprozesse

Unter Denitrifikation oder mikrobiellem Nitratabbau versteht man die durch Bakterien katalysierte Reduktion des im Nitrat (bzw. Nitrit) gebundenen Stickstoffs zu gasförmigen Verbindungen wie NO (Stickstoffoxid), N₂O (Stickstoffdioxid, Lachgas) und N₂ (Stickstoffgas). Hierbei nimmt der

im Nitrat gebundene Stickstoff Elektronen auf, die durch Bakterien mittels Enzymen mobilisiert werden, und wird dadurch reduziert. Damit der Prozess ablaufen kann, muss ein entsprechendes Reduktionsmittel (Elektronenlieferant) vorliegen, das bei der Reaktion selbst durch die Elektronenabgabe oxidiert wird. Dieses überwiegend feststoffgebundene Nitratabbaupotenzial besteht in Grundwasserleitern im Wesentlichen aus organischem Kohlenstoff (Holz, Torf, Lignit) und/oder anorganischen Schwefelverbindungen (Disulfidminerale, FeS₂ wie Pyrit oder Markasit, Sulfidminerale, FeS wie Pyrrhotin).

Entsprechend den unterschiedlichen Reduktionsmitteln wird zwischen der chemo-organotrophen (Gleichung 1) und der chemo-lithotropen Denitrifikation (Gleichung 2) als Hauptabbauprozesse unterschieden:

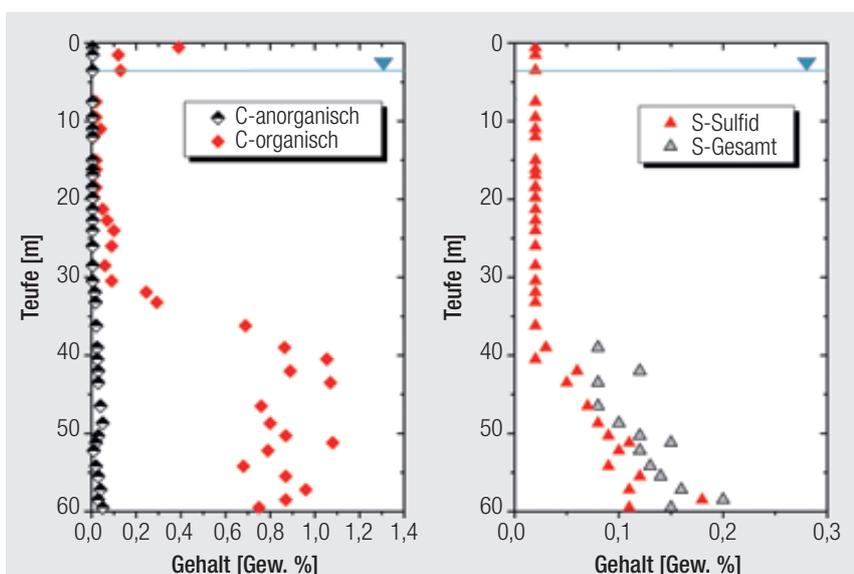


In Grundwasserleitern können beide Prozesse mit unterschiedlicher Gewichtung auftreten.

Identifikation von Nitratabbauprozessen

Um einen Nitratabbauprozess zu identifizieren, sollten zunächst vorhandene Grund- und Rohwasseranalysen ausgewertet werden. Zeitreihen, Tiefenprofile und Bilanzbetrachtungen können helfen, eine Nitratabbaureaktion zu erkennen oder auszuschließen, ohne dass hierfür zusätzliche Datenerhebungen erforderlich sind. Darüber hinaus bestehen auch verschiedene Feld- und Labormethoden zur Prozessidentifikation.

Am Beispiel der Entwicklung der Rohwasserbeschaffenheit eines Brunnens am Niederrhein (Abb. 3) kann anhand



Quelle: Leson, N.; FeaS – Institut für Bausstoff-Forschung e. V., Duisburg

Abb. 4: Tiefenspezifische Auflösung der Sedimentchemie eines Grundwasserleiters

vorhandener Daten, die jedem Wasserversorgungsunternehmen in ähnlicher Form vorliegen, eine Nitratreduktion durch Sulfidminerale (chemolithotrophe Denitrifikation) entsprechend **Gleichung 2** belegt werden. Der Brunnen ist im zweiten lokalen Grundwasserstockwerk verfiltert, das durch eine Tonschicht vom obersten Grundwasserleiter getrennt wird. Die Tonschicht streicht am Rand des Einzugsgebiets aus, sodass dort ein Einstrom oberflächennahen Grundwassers in den Förderhorizont erfolgt. Im Einzugsgebiet des Brunnens findet überwiegend eine ackerbauliche Nutzung statt.

Im oberflächennahen Grundwasser betragen die Nitratkonzentrationen durchschnittlich 75 mg/l. Vor Beginn der Förderung enthielt das Grundwasser im Förderhorizont jeweils etwa 10 mg/l Chlorid und Sulfat und war nitratfrei, was den geogenen Hintergrundwerten in dem Raum entspricht (**Abb. 3**). Das heutige Konzentrationsniveau im Rohwasser lässt insbesondere anhand der Chlorid- und Sulfatwerte erkennen, dass das hoch mineralisierte oberflächennahe Grundwasser dem Förderhorizont zuströmt. Da jedoch kein Nitrat nachweisbar ist, muss von einer Nitratreduktion ausgegangen werden.

Die Hydrogencarbonatwerte sind bei gleichbleibenden pH-Werten stabil (**Abb. 3**), sodass eine Freisetzung anorganischen Kohlenstoffs und somit die chemo-organotrophe Denitrifikation nach **Gleichung 1** ausgeschlossen werden kann. Demgegenüber ist ein starker Anstieg der Sulfatkonzentrationen zu erkennen, der auf eine Sulfatmobilisation aus dem Sediment des Grundwasserleiters hinweist. Dies wird neben dem kontinuierlichen Anstieg auch dadurch belegt, dass die Sulfatwerte im tieferen Grundwasserleiter mit über 200 mg/l das Konzentrationsniveau des oberflächennahen Grundwassers von maximal 140 mg/l deutlich überschreiten. Als einzige Ursache für diese Zunahme kommt die chemo-lithotrophe Denitrifikation,

d. h. die Nitratreduktion durch sulfidische Eisenphasen gemäß **Gleichung 2**, in Betracht.

In einigen Fällen sind die hydrochemischen Reaktionen so komplex und vielfältig, dass sie nicht mehr mittels einzelner Reaktionsgleichungen, sondern nur mithilfe hydrogeochemischer Modellrechnungen nachvollzogen werden können und sollten.

Ergänzende Untersuchung im Gelände und im Labor

Will man neben der beschriebenen Identifikation des Nitratabbauprozesses weitergehende Aussagen über das Abbaupotenzial und Prognosen zur Lebensdauer des Nitratabbaus treffen, sind Untersuchungen von Sedimenten aus dem Grundwasserleiter unverzichtbar. Hierzu werden Kernbohrungen ohne Spülungszusätze empfohlen, die eine unbeeinflusste tiefenorientierte Untersuchung der reaktiven Stoffgehalte (Kohlenstoff- und Schwefelverbindungen) ermöglichen, exemplarisch dargestellt für eine Bohrung aus dem Münsterland [4]. Zu beachten ist, dass Rückschlüsse aus einer Bohrung auf den gesamten Grundwasserleiter nur eingeschränkt möglich sind. **Abbildung 4** zeigt, dass oberflächennah weder reaktive Kohlenstoff- noch Schwefelspezies im Sediment vorhanden sind und deshalb erst in tieferen Teilen des Grundwasserleiters von einem Nitratabbauopotenzial auszugehen ist.

Weitergehende Untersuchungen im Labor werden häufig als Stand- oder (Kreislauf-)Säulenversuche durchgeführt, die gleichwertige Ergebnisse liefern. Hierbei bringt man definierte Sediment- und Wassermengen in Reaktionskontakt und beobachtet die zeitliche Entwicklung der Wasserinhaltsstoffe. Die gemessenen Veränderungen können u. a. darüber Auskunft geben,

- ob eine Nitratreduktion stattfindet,
- welcher Abbauprozess abläuft,
- wie groß die Abbaukapazitäten sind und
- wie hoch die Abbauraten sind. ▶



Sicherheit im Wasserwerk

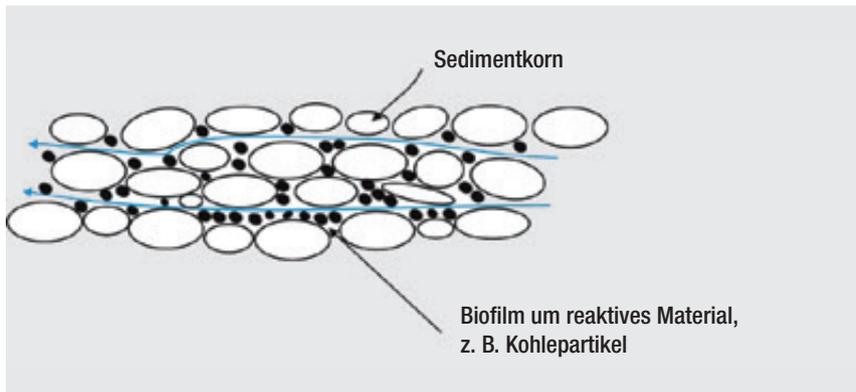
Der Luftentfeuchter **AxAir HDE 370** bietet idealen Schutz vor den Folgen von Kondenswasserbildung.

Speziell für die Bedürfnisse im Wasserversorgungsbereich entwickelt, überzeugt er mit einem **Luftvolumen bis zu 1.000 m³/h**, selbst in größeren, sehr hohen Räumen. Zudem erfüllt der AxAir HDE 370 die **Schutzart IP54**, sowie die elektrische Schutzklasse II.

Highlights des AxAir HDE 370:

- Entfeuchtungsleistung bis 93 l/Tag
- Radiallüfter mit 300 Pa ext. Pressung
- Edelstahlgehäuse
- mobil & steckerfertig





Quelle: Walther, W., Hildesheim

Abb. 5: Verteilung von Partikeln reaktiven Materials im Sediment mit Biofilm, Modellvorstellung

Ist es nicht möglich, neue Bohrungen abzuteufen, um Sedimentproben zu gewinnen, können an bestehenden Grundwassermessstellen Gelände- oder In-situ-Versuche durchgeführt werden, die mit Ausnahme der Größe der Abbaupotenzial ein vergleichbares Informationsspektrum liefern. Hierbei werden beispielsweise Markierungsstoffe, Reagenzien oder Nitrat in eine Messstelle eingeleitet und nach einer Reaktionszeit zurückgepumpt. Aus der Veränderung der Wasserbeschaffenheit kann dann auf die abgelaufenen Reaktionen geschlossen werden.

Lebensdauer des Nitratabbaus

Nitratverlagerung in Abhängigkeit von der Grundwasserströmung

Aussagen zum Transport bzw. zur Reduktion von Nitrat sind nicht ohne Kenntnisse der hydraulischen Situati-

on, d. h. der Grundwasserströmungsrichtung und des hydraulischen Gradienten eines Grundwasserleiters, sowie des geologischen Aufbaus des Untergrundes möglich. Finden keine Abbaureaktionen im Grundwasserleiter statt, erfolgt der Nitrattransport ohne Verzögerung mit der Fließgeschwindigkeit des Grundwassers. Wird Nitrat im Aquifer reduziert, ist der Stofftransport verzögert und die Verlagerung des Nitrats erfolgt meist deutlich langsamer als die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers.

Zugang zum reaktiven Material im Grundwasserleiter

Die im Grundwasserleiter enthaltenen reaktiven Materialien wie organisch gebundener Kohlenstoff und reduzierte Schwefelminerale treten vermehrt in schluffig-tonigen Ablagerungen auf, während grobkörnige

Sande und Kiese oft nur geringere Gehalte dieser Reduktionsmittel enthalten. Theoretisch ist daher in den feinkörnigen Sedimenten ein höherer Stickstoffumsatz möglich. Allerdings ist die hydraulische Zugänglichkeit hier gering. Im Vergleich zu einem Feinsand mit einem Durchlässigkeitsbeiwert von $1 \cdot 10^{-4}$ m/s ist die hydraulische Leitfähigkeit eines tonigen Schluffes mit $1 \cdot 10^{-7}$ m/s um den Faktor 1.000 niedriger. Im sandigen Grundwasserleiter kann demnach 1.000 mal mehr Nitratfracht zu dem reaktiven Material transportiert werden. Die höher durchlässigeren Schichten sind daher die „Leistungsträger“ des Transports und des Nitratumsatzes, wobei hier auch ein höherer und schnellerer Verbrauch des Abbaupotenzials erfolgt.

Neben der hydraulischen Zugänglichkeit ist es für das Ausmaß und die Lebensdauer des Stickstoffumsatzes von Bedeutung, ob Bakterien das reaktive Material erreichen können, ob dieses also „biologisch verfügbar“ ist. Eine große zugängliche Oberfläche ermöglicht es den Bakterien, einen Feststoffpartikel – wie ein Kohlefragment – von möglichst vielen Seiten mit einem Bakterienfilm zu umschließen (Abb. 5). In Grundwasserleitern sind meist nur kleinere Oberflächenbereiche des reaktiven Materials für Mikroorganismen zugänglich, die schwer zu quantifizieren sind.

Tabelle 1: Dauer des Nitratabbaus unter „very-best-case“-Bedingungen (entspricht nicht der realen Lebensdauer) bei 0,05 Gew.-% (entsprechend 500 mg/kg) Disulfid-Schwefel und Variationen der übrigen Eingangsgrößen. Werte auf ganze Jahre gerundet.

Neubildung [mm/a]	Nitrat [mg/l]	Dauer [a]		
		n = 0,10	n = 0,25	n = 0,40
300	200	54	45	36
	100	108	90	72
	10	1.076	897	717
150	200	108	90	72
	100	215	179	144
	10	2.152	1.793	1.435
75	200	215	179	144
	100	430	359	287
	10	4.304	3.587	2.870

Quelle: DWA-Themenband „Stickstoffumsatz im Grundwasser“

Von wesentlicher Bedeutung für die Abschätzung der Lebensdauer des Stickstoffumsatzes ist, dass der Zugang zu reaktiven Material in Grundwasserleitern sowohl hydraulisch als auch biologisch limitiert ist und deshalb immer nur Teile des analytisch bestimmten Gehaltes (Abb. 4) für die Nitratreduktion nutzbar sind.

Berechnung der Dauer des Nitratabbaus auf theoretischer Grundlage

Auch wenn nicht das gesamte reaktive Material am Stickstoffumsatz beteiligt ist, ist es erforderlich, die theoretisch mögliche Dauer des Nitratabbaus in einem Gesteinsvolumen berechnen zu

können, um Erkenntnisse über die Größenordnung und die Einflussfaktoren zu gewinnen.

Die Berechnung basiert auf den stöchiometrischen Gleichungen des Nitratabbaus durch organischen Kohlenstoff (**Gleichung 1**) bzw. reduzierte Schwefelminerale wie Pyrit (**Gleichung 2**). Um die theoretische Dauer der Nitratreduktion in einem Standardvolumen von einem Kubikmeter Sediment zu berechnen, müssen folgende Angaben bekannt sein:

- Nitratkonzentration des Sickerwassers
- Grundwasserneubildungsrate
- Porenanteil des Gesteins
- Gehalt an reaktiven Materialien (organischer Kohlenstoff oder Disulfid-Schwefel)

Der Rechengang wird im Themenband für beide Reduktionsmittel ausführlich beschrieben. Exemplarisch zeigt **Tabelle 1** das Ergebnis für einen Disulfid-Schwefelgehalt von 0,05 Gew.-% (oder 500 mg/kg), der in vielen feinkörnigen Sedimenten nachgewiesen wird. Die Ergebnisse gehen von einer vollständigen Verfügbarkeit des reduzierten Schwefels aus („very-best case“), die aufgrund der beschriebenen Einschränkungen auch unter günstigsten Bedingungen nicht in Grundwasserleitern auftreten kann.

Will man die berechnete Dauer der Nitratreduktion für eine Grundwasserneubildungsrate von 150 mm/a ablesen, sind die in **Tabelle 1** farbig unterlegten Zeilen zu betrachten. Hier enthält die mittlere Zeile die Ergebnisse für eine Nitrateintragskonzentration von 100 mg/l. In der kursiv formatierten Spalte ist das Ergebnis für einen Porenanteil von 25 Prozent ($n = 0,25$) genannt und liegt bei 179 Jahren. D. h., theoretisch reichen die in dem Einheitsvolumen von einem Kubikmeter enthaltenen Sulfide, um das mit dem Sickerwasser eingetragene Nitrat 179 Jahre lang zu reduzieren. Anhand der Daten kann auch die Verlagerungs-

geschwindigkeit einer Nitratfront berechnet werden. Eine Verlagerung von einem Meter in 179 Jahren entspricht 0,56 Zentimeter pro Jahr. Entsprechende Effekte lassen sich auch im Grundwasserleiter beispielsweise durch die regelmäßige Aufnahme von Redox-Tiefenprofilen in voll verfilterten Messstellen überprüfen.

Der Themenband enthält weitere Ergebnistabellen und ermöglicht anhand der Beschreibung des Rechengangs die Durchführung eigener Berechnungen für beliebige Kombinationen der Eingangsparameter.

Bestimmung des reaktiven Stoffanteils

Wie bereits erläutert, entspricht dieses Berechnungsergebnis nicht der tatsächlichen Dauer der Nitratreduktion, weil die beschriebenen Einschränkungen der hydraulischen Zugänglichkeit und biochemischen Verfügbarkeit der reaktiven Substanzen bestehen. Um die reale Lebensdauer des Nitratabbaus bestmöglich abschätzen zu können, stehen mit den bereits vorgestellten Stand- und Säulenversuchen zwei gleichwertige Versuchsansätze zur Verfügung. Die Versuchsanordnungen sind nicht normiert, sodass die konkreten Versuchsbedingungen im Themenband „Stickstoffumsatz im Grundwasser“ ausführlich beschrieben werden.

Wesentlich ist, dass eine definierte Menge Sediment mit bekanntem Gehalt reaktiven Materials in Reaktionskontakt mit einer definierten Menge Wasser bekannter Zusammensetzung gegeben wird. Über die Veränderung der Wasserbeschaffenheit können die an den Reaktionen beteiligten Mengen der reaktiven Materialien unter kontrollierten Randbedingungen gemessen und bilanziert werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Standversuche aufgrund eines Überschusses von Wasser einen günstigeren Zugang der Bakterien zu den reaktiven Materialien ermöglichen, als sie im Grundwasserleiter anzutreffen sind. ▶



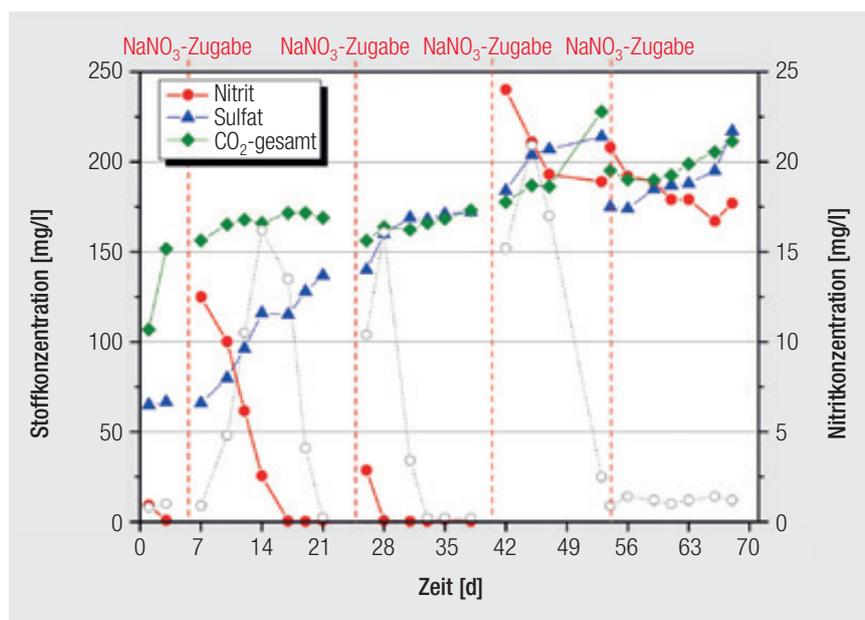
Mit Edelstahl
perfekt
ausgerüstet...

... zum hygienischen Speichern von Trinkwasser

Die hygienische Qualität von Trinkwasser kann beim Speichern beeinträchtigt werden. Wir haben effektive und wirtschaftliche Lösungen und liefern standardisierte Bauteile, die das verhindern.

info@huber.de
www.huber.de

HUBER
TECHNOLOGY
WASTE WATER Solutions



Quelle: verändert nach [5]

Abb. 6: Entwicklung ausgewählter hydrochemischer Parameter während eines Säulenversuchs

In **Abbildung 6** sind die Ergebnisse eines Säulenversuchs exemplarisch dargestellt. Hier wurde Nitrat mehrfach in Form von NaNO_3 zugegeben (vertikale gestrichelte Linien) und innerhalb weniger Tage unter temporärer Freisetzung von Nitrit reduziert. Gleichzeitig stiegen im Versuchsverlauf sowohl die CO_2 -Gesamt- als auch die Sulfatkonzentrationen an, was darauf hindeutet, dass sowohl die chemo-organotrophe (**Gleichung 1**) als auch die chemolithotrophe Denitrifikation (**Gleichung 2**) abgelaufen sind. Zum Versuchsende erfolgt der Nitratabbau langsamer als zu Versuchsbeginn, was eine Erschöpfung der Nitratabbaukapazität anzeigt.

Nach Abschluss der Versuche lassen sich die Mengen der bei der Nitratreduktion umgesetzten Sulfide bzw. des organischen Kohlenstoffs bestimmen und mit den Gesamtgehalten vergleichen. Ergebnisse für diesen prozentualen Aufbrauch von Disulfid-Schwefel werden in **Tabelle 2** für verschiedene Stand- und Säulenversuche gegenübergestellt.

Die Standversuche liefern über eine lange Versuchsdauer von 570 Tagen als Median einen biochemisch verfügbaren Anteil des Disulfid-Schwefels von

55 Prozent, also etwa der Hälfte des reaktiven Materials. Hierbei ist anzumerken, dass versuchsbedingt günstigere Bedingungen für den Zugang der Bakterien zum reaktiven Material bestehen, was bei der Übertragung der Ergebnisse auf den Grundwasserleiter zu beachten ist. Ein Säulenversuch lieferte über einen Zeitraum unter 100 Tagen reaktive Anteile des Disulfid-Schwefels von < 10 Prozent.

„Lebensdauer“ des Nitratabbaus

Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen eine breite Spanne des tatsächlich an der Reaktion beteiligten Anteils des reaktiven Materials. Diese Angaben können nun zur Abschätzung der realen Lebensdauer des Nitratabbaus genutzt werden. Hierzu werden ausgewählte Daten aus der in **Tabelle 1** dargestellten theoretischen Dauer des Nitratabbaus auf Basis stöchiometrischer Berechnungen bei vollständiger Verfügbarkeit des reaktiven Materials aufgegriffen und um die Angaben aus den Stand- bzw. Säulenversuchen korrigiert bzw. reduziert. Bei einem Disulfid-Schwefelgehalt von 0,05 Gew.-Prozent, einer Grundwasserneubildungsrate von 150 mm und einem Porenanteil von 25 Prozent variierten die berechneten Jahresangaben zur Dauer des Nitratabbaus zwischen 1.793 Jahren bei einem Nit-

rateintrag über das Sickerwasser von 10 mg/l und 90 Jahren bei einer Nitratzufuhr von 200 mg/l (**Tab. 1**, mittlerer Zeilenblock und mittlere Ergebnisspalte). Wie die Versuchsergebnisse zeigen, kann davon ausgegangen werden, dass zwischen < 10 Prozent und etwa 50 Prozent der im Sediment enthaltenen Disulfide zum Nitratabbau beigetragen haben (**Tab. 2**). Entsprechend wurden die auf stöchiometrischer Grundlage berechneten Daten um die angegebenen Werte vermindert und die Ergebnisse in **Tabelle 3** dargestellt.

Die Unsicherheiten, die bei der Übertragung auf die Realsituation im Grundwasserleiter bzw. sogar bei der Übertragung auf andere Standorte bestehen, sind nicht quantifizierbar. Allerdings liefern die Versuche für die untersuchten Proben belastbare Ergebnisse zur Abschätzung des Anteils des reaktiven Materials und somit auch der Lebensdauer. Geht man von einer stöchiometrisch berechneten Dauer von 179 Jahren aus, ist auch ein Aufbrauch in einer Zeitspanne von unter 10 Prozent oder weniger als 18 Jahren als realistisch anzusehen, sodass die Nitratabbaukapazität innerhalb der Laufzeit eines Wasserrechts – üblicherweise 20 oder 30 Jahre – erschöpft sein kann. Hierbei ist zu beachten, dass die Angaben für ein Einheitsvolumen von einem Kubikmeter getroffen werden und Grundwasserleiter in der Regel deutlich größere Mächtigkeiten aufweisen.

Fazit

Die Dauer und der zeitliche Verlauf des Nitratabbaus hängen vom Zusammenwirken der Sicker- bzw. der Grundwasserströmung und den hydrochemischen Prozessen im Grundwasserleiter ab. Diese wiederum werden von der Menge der im Sediment enthaltenen sulfidischen Schwefelverbindungen bzw. des organisch gebundenen Kohlenstoffs bestimmt. Von dem im Sediment enthaltenen reaktiven Material ist nur ein Teil für

Tabelle 2: Prozentualer Aufbrauch des Disulfid-Schwefels in 14 Standversuchen mit Sediment aus drei niedersächsischen Untersuchungsgebieten [6, 7, 8, 9] und einem Säulenversuch mit Sediment aus den Halterner Sanden im Münsterland in Nordrhein-Westfalen [5]

prozentualer Aufbrauch Disulfid-Schwefel	Standversuche Wehnsen	Säulenversuch Haltern
Min.	34 %	
Median	55 %	< 10 % (ein Versuch)
Max.	82 %	

Tabelle 3: Abschätzung der realen Lebensdauer des Nitratabbaus durch Korrektur der stöchiometrisch berechneten Dauer für Disulfid-Schwefelgehalte von 0,05 Gew.-%, 150 mm Grundwasserneubildung und 25 % Porenanteil (Tabelle 1) um die Anteile des reaktiven Materials, die anhand zweier Laborversuchsreihen ermittelt wurden (Tabelle 2), exemplarisch dargestellt für drei Nitrateintragskonzentrationen. Ergebnisse auf ganze Jahre gerundet

Nitratkonzentration Sickerwasser [mg/l]	Dauer stöchiometrisch (Tab. 1) [a]	Abschätzung Lebensdauer für Anteil an reaktivem Material von 50 % (Tab. 2) [a]	Abschätzung Lebensdauer für Anteil an reaktivem Material von 10 % (Tab. 2) [a]
200	90	45	9
100	179	90	18
10	1793	897	179

die am Nitratabbauprozess beteiligten Bakterien verfügbar. Eine rein auf analytisch bestimmten Gehalten an Pyrit-Schwefel und organischem Kohlenstoff basierende stöchiometrische Berechnung der Dauer des Nitratabbaus kann daher nur eine idealisierte Obergrenze wiedergeben. Stand- und Säulenversuche erlauben realitätsnahe Abschätzungen zur Art und zu den Umsatzraten der Denitrifikationsprozesse sowie – bei entsprechend langer Laufzeit – auch zu den umsetzbaren Mengen an Pyrit-Schwefel und organischem Kohlenstoff. Diese können in Abhängigkeit von den Standortverhältnissen er-

heblich variieren. Orientierende Abschätzungen zeigen, dass ein Grundwasserleiter unter ungünstigsten Bedingungen nach wenigen Jahren oder Jahrzehnten sein Nitratabbauvermögen verlieren kann. Bei günstigen Standortverhältnissen kann das Nitratabbauvermögen über mehrere Jahrhunderte erhalten bleiben. ■

Literatur:

- [1] Flaig, H.; Lehn, H.; Pfennig, U.; Akkan, Z.; Elsner, D.; Waclawski, N. (2002): Umsetzungsdefizite bei der Reduzierung der Nitratbelastung des Grundwassers. - Materialienband der Akademie für Technikfolgenabschätzung Baden-Württemberg, 317 S.
- [2] SRU – Sachverständigenrat für Umweltfragen - Wissenschaftliche Beiräte für Agrarpolitik (WBA) und für Düngungsfragen (WBD) beim Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (BMELV)

(2013): Kurzstellungnahme: Novellierung der Düngverordnung: Nährstoffüberschüsse wirksam begrenzen. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz.

- [3] Bundesregierung (2002): Perspektiven für Deutschland. Strategie für eine nachhaltige Entwicklung. - Bundesregierung, Berlin. Hrsg.: Presse- und Informationsamt der Bundesregierung.
- [4] Leson, M. (2010): freundliche mündliche Mitteilung zur tiefenspezifischen Verteilung der Schwefel- und Kohlenstoffgehalte einer Bohrung in den Halterner Sanden im Münsterland.
- [5] Leson, M.; Wisotzky, F. (2012): Hydrogeochemische Untersuchungen von Nitratinträgen in das Grundwasser und möglichen Denitrifikationsprozessen. – Grundwasser, Heft 7-2012: 137-145.
- [6] Walther, W.; Konrad, C.; Reimann, T.; Marre, D.; Geyer, D.; Well, R. (2005a): Untersuchungen zum N-Umsatz im Wassergewinnungsgebiet Wehnsen. - Abschlussbericht Auftragsarbeit WV Peine. Institut für Grundwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden, unveröffentlicht.
- [7] Walther, W.; Konrad, C.; Well, R. (2005b): Untersuchungen zum N-Umsatz im Wassergewinnungsgebiet Sulingen. - Abschlussbericht Auftragsarbeit WV Sulinger Land; Institut für Grundwasserwirtschaft, TU Dresden, unveröffentlicht.
- [8] Pätsch, M. (2007): Analyse des Depots des Nitratumsatzes und dessen Heterogenität im quartären Grundwasserleiter der Wasserwerkes Thülsfeld / Emsland, Berücksichtigung bei der Modellierung des Transportes. Dissertation, Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, Technische Universität Dresden.
- [9] Konrad, C. (2008): Methoden zur Bestimmung des Umsatzes von Stickstoff, dargestellt für drei pleistozäne Grundwasserleiter Norddeutschlands. Dissertation, Fakultät für Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften, Technische Universität Dresden.

Der Autor

Dr. Nils Cremer ist Sprecher der DWA-Arbeitsgruppe GB-6.9 „Stickstoffumsatz im Grundwasser“.

Kontakt:
 Erftverband
 Am Erftverband 6
 50126 Bergheim
 Tel.: 02271 881228
 E-Mail: nils.cremer@erftverband.de
 Internet: www.erftverband.de

Sanierung und Beschichtung von Trinkwasserbehältern



Poller Kirchweg 92-104
 51105 Köln
info@munk-schmitz.de

Telefon 0221- 8 39 08-20
 Telefax 0221- 8 39 08-27
www.munk-schmitz.de