

## Beschreibung der N<sub>2</sub>/Ar – Methode zur Bestimmung der Denitrifikation im Grundwasser

(Eine Einführung für die Wasserschutzberatung)

Aufgrund des möglichen Nitratabbaus durch Denitrifikation ist die Quantifizierung der Nitratreinträge ins Grundwasser, beispielsweise durch diffuse landwirtschaftliche Einträge, anhand von Nitratkonzentrationen nur eingeschränkt möglich.

Die Stickstoff/Argon-Methode (N<sub>2</sub>/Ar-Methode) soll helfen das Vermögen der Denitrifikation im Grundwasser beurteilen zu können. Das Prinzip beruht auf der Messung der gelösten Gase Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Argon im Grundwasser.

Argon wird im Gegensatz zu Stickstoff nicht durch Umsetzungsprozesse in seiner Konzentration verändert, das bedeutet, dass das Verhältnis der beiden Gase zueinander von den Umwandlungsprozessen des Stickstoffs abhängt. Zudem sind die atmosphärischen Anteile von Argon und Stickstoff weitgehend konstant. Ohne Denitrifikationsprozesse im Grundwasser entsprechen die Konzentrationsverhältnisse von Stickstoff und Argon denen der Atmosphäre in Bodennähe.

Daraus ergibt sich, dass eine Verschiebung des N<sub>2</sub>/Ar- Verhältnisses im Grundwasser gegenüber dem N<sub>2</sub>/Ar- Verhältnis ohne Nitratabbau gemessen werden kann. Wird ein Überschuss an molekularem Stickstoff ermittelt, hat eine Denitrifikation stattgefunden. Dieser Überschuss an molekularem Stickstoff wird als Exzess-Stickstoff (Exzess – N<sub>2</sub> ) bezeichnet. Eine analytische Bestimmung von Exzess – N<sub>2</sub> bzw. Argon kann mithilfe eines Headspace-Gaschromatographie-Wärmeleitfähigkeitsdetektors oder mit einem Membraneinlass-Massenspektrometers (MIMS) erfolgen.

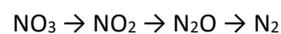
Des Weiteren kann eine Nitratreintragskonzentration zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung berechnet werden. Diese zeigt die tatsächliche Belastung des Grundwassers an.

Die Nitratreintragskonzentration (Nitrat t<sub>0</sub>) [mg/L] ist die Summe aus der Nitratkonzentration im Grundwasser (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) [mg/L] und der ermittelten Exzess-N<sub>2</sub> Konzentration (Exzess-N<sub>2</sub>, umgerechnet in Nitrat: Exzess-N<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub>):

$$(\text{Nitrat } t_0) \text{ [mg/L]} = (\text{NO}_3^-) \text{ [mg/L]} + \text{Exzess-N}_2\text{-NO}_3 \text{ [mg/L]}$$

Das natürliche Abbaupotenzial ist im Grundwasser nicht überall vorhanden. Wenn doch, kann es sich in der Regel nicht regenerieren. Das bedeutet, dass eine Nitratreduktion eine zunehmende Erschöpfung der Abbaukapazität zur Folge hat. Ein Grundwasserleiter kann unter ungünstigen Bedingungen nach wenigen Jahren oder Jahrzehnten sein Nitratabbauvermögen verlieren.

Denitrifikation ist die Reduktion von Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) über die Zwischenstufen Nitrit (NO<sub>2</sub>), Stickstoffmonoxid (NO) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) zu molekularem Stickstoff (N<sub>2</sub>) unter anaeroben Bedingungen durch Mikroorganismen.



Das produzierte N<sub>2</sub> als Endprodukt der Denitrifikation reichert sich dabei im Grundwasser an und wird als gelöstes Gas mit dem Grundwasserstrom im Aquifer (Grundwasserleiter) transportiert

In Grundwasserleitern sind die chemo-organotrophe und die chemo-lithoautotrophe Denitrifikationen die wirksamsten nitratabbauenden Prozesse.

Bei der chemo-organotrophe Denitrifikation gewinnen die Mikroorganismen ihre Energie aus der Oxidation organischer Substanzen, zum Beispiel aus Kohlenstoffquellen. Bei der chemo-lithoautotrophen Denitrifikation hingegen verstoffwechseln die Mikroorganismen anorganische Substanzen, wie Pyrit.

### **Einflussgrößen auf Denitrifikation im Grundwasser**

- Verfügbarkeit von Reduktionsmitteln
- Nitratkonzentration
- Vorhandensein denitrifizierender Mikroorganismen
- Anaerobie/O<sub>2</sub>-Partialdruck bzw. Wassergehalt
- pH-Wert
- Temperatur

Die Exzess-Stickstoff-Werte wurden in verschiedene Konzentrationsbereiche eingeteilt, um die Denitrifikation zu beurteilen.

Einteilung der Exzess-N <sub>2</sub> -Gehalte nach Konzentrationsbereichen Exzess-N <sub>2</sub> [mg/L]	Anmerkung
< 5	Kein eindeutiges Zeichen, dass der Stickstoff aus der Denitrifikation stammt
> 5 - 10	Leichte Anzeichen von Denitrifikation
> 10 - 20	Eindeutige von der Denitrifikation beeinflusst
> 20	Sehr gutes Vermögen des Bodens / Grundwassers eine Denitrifikation durchzuführen

### **Weiterführende Literatur:**

Bestimmung des Exzess-Stickstoffes in Grundwasser mit der Stickstoff/Argon-Methode an ausgewählten Pilotmessstellen in Nordrhein-Westfalen (Christiane Schwanekamp, 2017)

Nitrat im Grundwasser. Eintrag, Verhalten und Entwicklung. In: DVGW Energie / Wasser-praxis (5), S. 32–39.(N. Cremer ,2015)

Grundwasser - Band 42: Ergebnisse von Stickstoff-Argon-Untersuchungen zur Quantifizierung des Nitratabbaus im Grundwasser Niedersachsens (NLWKN 2022 überarb.)

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

Zusammengestellt von Alexandra Dinzen, Landwirtschaftskammer NRW