



Sächsische Landesstiftung
Natur und Umwelt

Akademie

Tagungsbeiträge

Grundwassermonitoring und -probennahme 2022



**15. bis 17.09.2022 in der Brandenburgischen
Technischen Universität Cottbus-Senftenberg**

Schwerpunkte:

- **Probennahme**
- **Regelwerke und Qualitätssicherung**
- **Hydrogeochemische Prozesse und Auswertungen**
- **Zukunftsorientierte Auswertung von Grundwasserdaten**



ARBEITSKREIS
Grundwasser-
beobachtung

Grundwassermonitoring und –probennahme 2022 – Programm



Sächsische Landesstiftung
Natur und Umwelt

Akademie

Donnerstag, 15.09.22

09:30 Begrüßung und organisatorische Einführung
Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung

09:40 Grußwort
Dirk Ilgenstein, Präsident des Landesamtes für Umwelt, Brandenburg

Block 1: Probenahme
Moderation: Peter Börke (LfULG)

10:00 Qualitätssicherung bei der Probenahme, gemeinsame Probenahme der Landeslabore
Uwe Döring (BfUL) S. 4

10:25 Vergleichsprobenahme Grundwasser
Thomas Sommer (DGFZ) S. 11

10:50 Analyse von Spurenstoffen – die Probenahme als Fehlerquelle
Marion Martienssen (BTU) S. 14

11:15 *Kaffeepause*

11:45 Grundwasserdatierung mit Umwelttracern
Jürgen Sültenfuß (Uni Bremen) S. 19

12:10 Technische Durchführung der Stickstoff-Argon-Methode
Heinrich Kreipe (GEO-data) S. 23

12:35 *Mittagspause*

Block 2: Regelwerke und Qualitätssicherung
Moderation: Jens Bölscher (SenUMVK)

13:45 Einordnung von Regelwerken bzw. relevante Änderungen in den Regelwerken
Peter Börke (LfULG) S. 28

14:10 Qualitätssicherung – Datenmanagement im Grundwasserbereich
Mike Neumann (LLBB) S. 30

14:35 Kontinuierliche Messung von Nitrat im Vergleich zu Werten aus der Laboranalytik
Stefan Pohl (LfU Brandenburg) S. 34

15:00 *Kaffeepause*

Block 3: Hydrogeochemische Prozesse und Auswertungen
Moderation: Heiko Ihling (LfULG)

15:30 Altersdatierung und Denitrifikation an Grundwassermessstellen
Jakob Rößger (MLU), Heiko Ihling (LfULG) S. 38

15:55 Befundaufklärung bei Pflanzenschutzmittelnachweisen im Grundwasser
Michael Morgenstern (LELF) S. 45

ca. 16:30 *Ende des Vortragsteiles*

Rahmenprogramm:

18:00 Stadtführung „Altstadt von Cottbus“

20:00 gemeinsames Abendessen in der Mensa der BTU Cottbus (Buffet)

Freitag, 16.09.2022

Block 4: Zukunftsorientierte Auswertung von Grundwasserdaten
Moderation: Jörg Neumann (LfU Bayern)

- 09:00** Auswirkungen von Wetterextremen auf die Mobilisierung von Stoffen in hydrologischen Systemen
Ronald Krieg (UFZ) S. 47
- 09:25** Auswertung von Grundwasserdaten im Kontext zur aktuellen Niedrigwassersituation
Annett Peters (TLULG) S. 51
- 09:50** Bilanzierung Grundwasserdargebot Brandenburg
Falk Bednorz (HGN) S. 55
- 10:15 Kaffeepause
- 10:45** Auswertung von stabilen Isotopen an Lysimetern
Stefan Werisch (BfUL) S. 59
- 11:10** **Ersatzvortrag**
Klimawandel und Wasserwirtschaft in Nordostdeutschland am Beispiel des WW Lindau im Westfläming
Felix Möhler S. 66
- 11:35** **Schlusswort**
Angela Hermsdorf (LfU Brandenburg)
- 12:00 Mittagspause

Block 5: Praktikum auf dem Gelände der BTU Cottbus

13:00 bis 16:00 Uhr

Praktikumsstationen:

1. Vorstellung Labortechnik für die Spurenanalytik ggf. für Mikro- bzw. Molekularbiologie
2. Technische Durchführung der Altersbestimmung des Grundwassers
3. Probennamefahrzeug Brandenburg
4. Geoelektrische und geomagnetische Techniken
5. Technikum der BTU Cottbus

Anschließend:

Zertifikatsübergabe durch den Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung

Samstag, 17.09.2022

Block 6: Exkursion: Cottbuser Ostsee und schwimmende Bauten
Exkursionsleitung: BTU Cottbus und LEAG

08:30 Bustransfer ab BTU Cottbus

ca. 15:00 Rückkehr an die BTU Cottbus

S.



Bearbeiter: Uwe Döring uwe.doering@smekul.sachsen.de
Tel.: 0351 85474-320; Fax: 0351 85474-399
Redaktionsschluss: 26.08.2022

Qualitätssicherung bei der Probenahme, gemeinsame Probenahme der Landeslabore, Akkreditierung, Begutachtungen

1 Allgemeines zum Qualitätsmanagement Grundwasserprobenahme

Die Grundwasserprobenahme (GWPN) ist der erste Teilschritt bei der Durchführung von chemischen und physikalischen Untersuchungen zur Ermittlung der Grundwasserbeschaffenheit. Ziel der Probenahme muss es daher sein, eine für die jeweilige Fragestellung repräsentative Grundwasserprobe zu erhalten. Grundlage hierfür ist die überarbeitete DIN GWPN 38402-A13, Ausgabe 12/21 und weitere Merkblätter.

Zur Sicherstellung und Aufrechterhaltung einer qualitätsgerechten GWPN ist diese in der Staatlichen Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft (BfUL), als Betreiber des sächsischen Grundwassermessnetzes, seit 2004 nach DIN EN ISO 17025 akkreditiert.

Zur Überwachung der Wirksamkeit des Prozesses „GWPN“ wird in der BfUL einmal jährlich ein internes Audit durchgeführt, an dem alle mit dem Verfahren befassten Fachbereiche der BfUL teilnehmen. Weiteres dazu im Punkt 3 und 4 dieses Vortrages.

Im Folgenden werden einige Möglichkeiten von Prüfungen (Audits) im Vorfeld von Akkreditierungen bzw. Wiederholungsbegutachtungen, sowie das Ergebnis einer externen Begutachtung aus rein praktischer Sicht beispielhaft genannt.

2 Länderübergreifende GWPN am 17.10.2019 in Chemnitz

Der Länder- Arbeitskreis „Grundwasserbeobachtung“, in dem die Länder Sachsen, Sachsen- Anhalt, Brandenburg, Berlin und Bayern vertreten sind, hat gemeinsam mit der BfUL am 17.10.2019 in Chemnitz ein erweitertes Grundwasseraudit organisiert, an dem die Grundwasserprobenehmer- und Techniker, sowie die Verantwortlichen dieser Länder teilnahmen.

Teilnehmende Institutionen:

- Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft (BfUL) Sachsen,
- Landeslabore (LL) Brandenburg,
- Umweltforschungszentrum (UFZ) Leipzig,
- Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU Bayern),
- Landesbetrieb für HW- Schutz und Wasserwirtschaft (LHW) Halle,
- LHW Wittenberg.

Wesentliche Inhalte:

- Gegenseitiges Kennenlernen der Mitarbeiter,
- Erfahrungsaustausch zur Probenahmedurchführung und zur bei der Probenahme eingesetzten Mess- und Probenahmetechnik,
- gemeinsame Messung der Vor- Ort- Parameter mit den in den Ländern genutzten Messtechnik.



Abb. 1: Fahrzeugflotte der Teilnehmer

Durchführung

Nach der Begrüßung durch den gastgebenden Fachbereich Chemnitz und einigen fachlich-inhaltlichen Ausführungen zur Veranstaltung in der Dienststelle fuhren die **30** Teilnehmer mit **15** Einsatzfahrzeugen zu den beiden Grundwassermessstellen in Neukirchen bei Crimmitschau. Das Probenahmeteam der BfUL/Fachbereich Chemnitz und das Team vom LfU Bayern bauten ihre Probenahmetechnik in die Messstellen ein führten jeweils eine Probenahme durch. Nach Erreichen des Probenahmezeitpunktes (hydraulisches und Beschaffenheitskriterium) wurden von allen anwesenden Messteams die Vor Ort Parameter gemessen.



Abb. 2: Gemeinsame Messung der Vor Ort Parameter

Die Messergebnisse wurden zusammengestellt und wurden sofort miteinander verglichen. Innerhalb dieser Veranstaltung erfolgte ein internes Audits der BfUL, welches im Punkt 3 genauer erläutert wird.

Impressionen (Fotos im Vortrag)

Während der Veranstaltung erfolgte ein sehr reger Erfahrungsaustausch. Die Teilnehmer besichtigten die Fahrzeuge und die Technik der Messteams und konnten wesentliche interessante Anregungen für ihre Arbeit mitnehmen.

Auswertung

Zum Ausklang der Veranstaltung fand bei einem kleinen Imbiss eine erste Auswertung statt. Sowohl die Durchführung der Probenahme, als auch der Messungen erfolgen in den teilnehmenden Ländern einheitlich nach den geltenden Vorschriften. Es konnte festgestellt werden, dass die Messergebnisse überwiegend übereinstimmten. Ausreißer wurden farblich unterlegt. In der Folge sollten die entsprechenden Messketten nochmals kalibriert und in der Folge intern geprüft werden (Vergleichsmessung mit anderen Geräten, Führen und Bewerten der Mittelwert- bzw. Zielwertkontrollkarten). Sollten weiterhin größere Abweichungen auftreten müssten die Messketten getauscht werden.

Auch wenn die Arbeitsaufgaben zum Teil verschieden sind und einige Institutionen exakt nach Vorgaben der jeweiligen Auftraggeber entsprechend jeder einzelnen zu beprobenden Messstelle handeln müssen ist eine möglichst einheitliche Vorgehensweise bei der GWPN gemäß DIN 38402 zu beachten, vor allem die Einhaltung solcher Vorgaben wie Einhängtiefe der Pumpe, Berechnung des Abpumpvolumens und Abpumpdauer.

Die Durchführung der GWPN erfolgt mittlerweile auf einem hohen Niveau, sowohl hinsichtlich des Standes der Technik, als auch des Umganges mit dieser. Alle beteiligten Institutionen verwenden die

MP1, sowie die WTW- Messtechnik. Die Aufzeichnungen erfolgen online mittels zum Großteil gleicher oder ähnlicher Software. Darüber hinaus erfolgt die GWPN aus unterschiedlichsten Gründen (z.B. Organisationsstrukturen, Auftragsarten, Untersuchungsanforderungen, Entwicklungen im Verlauf der Zeit) mit verschiedener/erweiterter Technik.

Für alle Teilnehmer war besonders interessant:

- die Besichtigung der Probenahme- und Fahrzeugtechnik,
- die verschiedenartige Ausstattung der Fahrzeuge,
- die Entwicklung vielfältiger innovativer Ideen, um die Aufgaben effektiv und mit dem Ziel eines fachlich optimalen Ergebnisses zu gestalten.

Zum Abschluss erhielten alle Teilnehmer ein Zertifikat als erfolgreichen Teilnahmenachweis.

Vorausschau

Es bestand Übereinstimmung, dass die Veranstaltung sehr interessant und informativ war.

Gemeinsam mit den jeweiligen Institutionen und den darin beschäftigten Probenehmern/Technikern wird der Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung prüfen, wie eine weitere zukünftige Veranstaltung inhaltlich gestaltet werden kann. Zum Beispiel könnte man die Einbeziehung aller Teams beim Einbau der PN- Technik und bei der Durchführung der Probenahme, sowie auch die Analytik ausgewählter Parameter in einem Labor in Erwägung ziehen.

3 Durchführung interner Audits in der BfUL (beispielhaft)

(2019 innerhalb der länderübergreifenden Probenahme)

Interne Audits werden in der BfUL einmal im Jahr durchgeführt. Teilnehmer sind alle Geschäfts- bzw. Fachbereiche, in denen die GWPN durchgeführt wird. Die Audits dienen dem Zweck der Gewährleistung eines auf fachlich hohem Niveau stehenden einheitlichen Vorgehens, sowie der Vor- und Nachbereitung der externen Audits (Wiederholungsbegutachtungen).

Durchführung:

- Bericht zur Probenahme des vergangenen Jahres und Vorausschau auf Kommendes (Erfüllung Messprogramm, neue Mess-, Probenahme- und Fahrzeugtechnik, Probleme, besondere Vorkommnisse, u.a.),
- Abstimmung des Vorgehens auf Grundlage externer (DIN, LAWA,.) und interner Vorschriften (SOPs, Merkblätter, u.a.). Gibt es neue Vorschriften ? Was bedeutet das für die weitere Arbeit ? Müssen die internen Vorschriften angepasst werden ? Muss das Verfahren möglicherweise umgestellt werden ?
- Durchführung der Probenahme an einer GW- Messstelle,
- Erfahrungsaustausch!
- Vor Ort Messungen Wassertemperatur, Sauerstoff, Leitfähigkeit, pH, Redox und Trübung in einem Messtopf und Vergleich der Messergebnisse,

- Dokumentation (beispielhaft in der BfUL): PN- Protokoll und Aufzeichnung der Vor Ort Messungen, Nachweisblatt zur Begutachtung, Bewertung der Messergebnisse (Vor Ort Parameter) mit Markierung der Abweichungen Auditbericht mit festgestellten Abweichungen und Maßnahmen zur Fehlerbehebung mit Termin,
- Im Nachgang wird die Fehlerbehebung vom verantwortlichen Mitarbeiter (QMB) geprüft und schriftlich bestätigt.

Im internen Audit am 19.10.2019 wurden 2 Abweichungen festgestellt:

- a) Starke Abweichung des in der Durchflussmesszelle gemessenen Sauerstoffwertes zu den Sauerstoffwerten, die im (gemeinsamen) Messtopf (Eimer) gemessen wurden.
- b) Abweichung der Temperaturwerte des Temperaturreferenzgerätes zu allen anderen Temperaturwerten der WTW- Geräte.

Maßnahmen mit Termin 31.3.2020:

- a) Prüfung, ob die Abweichung in der unterschiedlichen Umströmung Messzelle/Eimer begründet ist oder ob ein Problem am Sauerstoffsensor vorliegt
- b) Neubeschaffung

Prüfung des Termins:

- a) Fehler lag am Sensor. Neubeschaffung. Ist erfolgt.
- b) Neubeschaffung ist erfolgt.

Fachliche Neuerungen mussten im Audit 2019 nicht besprochen werden.

4 Wiederholungsbegutachtung (Re- Akkreditierung) der GW- PN in der BfUL am 11.7.2022 unter dem Aspekt der neuen DIN 38402 GWPN von 12/21

- Externe Wiederholungsbegutachtung für akkreditierte Bereiche (früher Re- Akkreditierung) alle 5 Jahre. Ausführliche Prüfung des Verfahrens,
- Externe Überwachungsbegutachtung im Zwischenzeitraum (etwa nach 2,5 Jahren).

Neue Grundlagen (nur beispielhaft):

DIN 38402-13, seit 12/21 in Kraft:

Die überarbeitete DIN unterscheidet sich wesentlich von der alten DIN von 1985, allein schon im Umfang (34 A4 Seiten, alte DIN 14 A5 Seiten).

Bei der Betrachtung des Punktes 6 „Durchführung der Probenahme“ sind die Unterpunkte wesentlich gründlicher und genauer beschrieben. Weitere Beispiele:

- Das Abpumpvolumen ist hier konkreter beschrieben nach der 1,5 fachen Menge nach Bohrlochdurchmesser und wassergefüllter Filterkiesschüttung,
- Das Erreichen des hydraulischen Kriteriums wird als Hauptkriterium für die Probenahme genannt, die Konstanz der Vor- Ort- Parameter begleitend (ggf.),

- der Entsorgung des Grundwassers (unbelastetes, belastetes Grundwasser) wird ein Kapitel gewidmet.

Das AQS- Merkblatt P-8-2, Probenahme von Grundwasser, befindet sich aktuell im Weißdruckverfahren und tritt voraussichtlich noch in 2022 in Kraft. Das Merkblatt lehnt sich bei der Durchführung der GWPN an die neue DIN GWPN an. Darüber hinaus werden spezielle Qualitätssicherungsmaßnahmen im Zusammenhang mit der Grundwasserprobenahme genannt.

Konsequenzen:

Was bedeuten diese Änderungen bzw. Präzisierungen nun für interne Unterlagen und für die die Akkreditierung ? Die Probenahme erfolgt in allen Ländern des Arbeitskreises nach den von ihm erarbeitenden Regelwerken und in der Folge von den Dienststellen erarbeiteten internen Arbeitsvorschriften und Verfahrensanweisungen. Diese lehnen sich an die überregionalen Normen an, lassen aber fachlich und auch anderweitig begründete Anpassungen zu. In der Wiederholungsbegutachtung wurde das von der Prüfstelle (hier die DAKKs) problemlos akzeptiert (keine Abweichung).

Ergebnisse der Begutachtung:

In der Begutachtung wurden darüber hinaus Empfehlungen gegeben. Diese können, müssen aber nicht umgesetzt werden. Beispielhaft werden hier genannt:

- . Empfehlung 1: Führung der Zielwertkontrollkarten (Kontrolle der Funktionsfähigkeit der Elektroden) nicht mit den Messwerten der wöchentlichen Prüfungen mit den Prüfpuffern, sondern mit den messtäglichen Messungen.

Interne Regelung: Wird noch intern geprüft,

- . Empfehlung 2: Regelmäßige Prüfung des Durchflussmengenmessers mittels Ausliterns.

Interne Regelung: Wird bereits durchgeführt. Nachweis wird deutlicher geregelt.

- . Empfehlung 3: Prüfung der Sauerstoffelektroden (Optische Methode): Blinkt grünes Licht ist die Elektrode auszutauschen oder zumindest gründlicher zu beobachten.

Interne Regelung: Wird zukünftig beachtet, Elektrode wird gründlicher geprüft, aber bei Blinken nicht sofort verworfen. Beachten der Abhängigkeit von Datenentwicklung auf Zielwertkontrollkarte.

- . Empfehlung 4: Beschriftung der Pufferlösung mit Öffnungsdatum (ab Öffnung 6 Monate Haltbarkeit) und Namen.

Interne Regelung: Wird zukünftig so durchgeführt.

- . Empfehlung 5: Spülen der Probenbehälter mit Probenwasser vor dem Abfüllen.

Interne Regelung: Da die Behälter im Labor in modernen Anlagen gründlich gereinigt werden und außerdem die Gefahr der Ansammlung von Inhaltsstoffen am inneren Behälterrand ausgeschlossen bleiben soll entfällt dieser Spülvorgang.

Insgesamt wurde der BfUL ein sehr gutes Zeugnis ausgestellt, sowohl im Vorliegen und Beherrschen der fachlichen Grundlagen, als auch in der praktischen Durchführung der Grundwasserprobenahme.

5. Zusammenfassende Bemerkungen

Die Grundwasserprobenahme erlangt durch die umweltpolitische Entwicklung zunehmende Bedeutung, der aus fachlicher Sicht Rechnung zu tragen ist. Deshalb sollte die GWPN hinsichtlich der Durchführung und der technischen Ausrüstung regelmäßig überwacht werden.

Um den aktuellen Stand abbilden zu können sollte die Akkreditierung nach DIN EN ISO 17025 mittlerweile Pflicht sein. Um die Akkreditierung zu erhalten bzw. bei den Wiederholungsbegutachtungen bestehen zu können sind im Vorfeld interne Prüfungen durchzuführen, die sich auf Grundlage aktueller Normen, vorrangig der DIN 38402-13, bewegen. Es sind interne Vorschriften zu erarbeiten (Verfahrensweisungen, Standardarbeitsvorschriften) die ständig aktuell zu halten sind und ebenfalls geprüft werden.

Interne Audits können auf verschiedene Art und Weise in Abhängigkeit von den jeweiligen fachlichen Bedingungen und Zielen durchgeführt werden.

Fachlich begründete Anpassungen an aktuelle Normen sind möglich und werden in der Regel von den Prüfstellen akzeptiert. Die wesentlichen Grundlagen der Normen müssen dabei aber immer beachtet werden.



**Dresdner Grundwasserforschungs-
zentrum e.V.**

im Grundwasser-Zentrum Dresden

Meraner Straße 10, 01217 Dresden

Internet: <https://www.dgfg.de/vergleichsprobenahme/>

Bearbeiter: Dr. Thomas Sommer
E-Mail: tsommer@dgfg.de
Tel.: 0351 40506 65; Fax: 0351 40506 79
Redaktionsschluss: 12.09.2022

Vergleichsprobenahme Grundwasser

Bei der Vergleichsprobenahme handelt es sich um eine Eignungsprüfung im Sinne von DIN EN ISO/IEC 17025:2018-03. Die Eignungsprüfung dient der Validierung von Ergebnissen von Grundwasseruntersuchungen. Da die Probenahme unmittelbarer Bestandteil einer Grundwasseruntersuchung ist, müssen – insbesondere akkreditierte Labor mit ihren Probenahme-Teams – sich einer Eignungsprüfung zur Probenahme in regelmäßigen Abständen unterziehen. Im Sinne des AQS-Merkblattes 8/2 – Probenahme Grundwasser ist die Vergleichsprobenahme eine „weitere Qualitätssicherungsmaßnahmen“, die der „Objektivierung und Vergleichbarkeit des Prozesses Probenahme im Hinblick auf das Untersuchungsobjekt Grundwasser“ dient. „Die Überprüfung erfolgt objekt- und/oder prozessbezogen durch nicht unmittelbar beteiligte Stellen. Dabei werden alle Bestandteile und Arbeitsschritte regelmäßig anhand von Fragebögen kontrolliert.“

Seit 2018 bietet das Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. zweimal jährlich eine Vergleichsprobenahme Grundwasser an. Bisher wurden bereits 10 Vergleichsprobenahme-Kampagnen durchgeführt.

Bei der Eignungsprüfung „Vergleichsprobenahme Grundwasser“ des DGFZ e.V. werden folgende Normen zugrunde gelegt:

- DIN 38402-13:2021-12
- AQS-Merkblatt P-8/2
- DVGW W112 / DWA-A 909
- BWK Merkblatt 5 (02/2014)

Die Vergleichsprobenahme wird in drei Modulen durchgeführt:

I. Probenahmeplan erstellen (20 P.)

- Einbau der Pumpe
- Abpumpzeit
- Abpumpkriterien
- Beschreibung der Probenahme

II. Probenahme vor Ort (50 P.)

Die Probenahme vor Ort wird in 9 Komplexen geprüft.

Die Komplexe und deren Bewertungskriterien werden im Vortrag vorgestellt.

III. Analytik der Probe (30 P.)

Die einzelnen Analyseergebnisse der auf Schwermetalle, LHKW und TIC sowie Ks_{4,3} untersuchten Proben sind in der Zertifikatsanlage im Vergleich zum zugewiesenen Wert, der Standardabweichung zur Eignungsbeurteilung sowie der Ober- und Untergrenze des z' Scores im Bereich -2 bis +2 und dem z'-Score des Teilnehmers vermerkt.

Die Teilnahme kann in zwei Varianten erfolgen: Institutionen, in denen der Probenahmeplan in einer anderen Struktureinheit als das Probenahme-Team erstellt wird, können nur mit den Modulen II (Probenahme) und III (Analytik) teilnehmen, die max. Punktezahl ist in diesem Fall 80.

Insgesamt können 100 Punkte erreicht werden. Die Teilnahme wird als erfolgreich bescheinigt, wenn 50 % der maximalen Gesamtpunktzahl erreicht werden.

Die Bewertung erfolgt in Anlehnung an die Vorgaben bei der Akkreditierung und wurden in Abstimmung mit einem als Prüfer der DAkks tätigen Kollegen entwickelt. So werden Abweichungen als kritisch oder nicht kritisch bewertet und führen dementsprechend zu Punktabzügen. Die Bewertungskriterien und die Punktvergabe werden im Vortrag erläutert.

Im Ergebnis der ersten 10 Kampagnen kann eingeschätzt werden, dass bei der Grundwasserprobenahme insgesamt ein hoher qualitativer Stand erreicht ist. Die der Prüfung zu Grunde gelegten Normen und Merkblätter sind bei den Teilnehmern in der Regel präsent. Bei dem Modul Probenahme allein zeigt sich allerdings ein differenziertes Bild. Hier haben nur 42 % der Teilnehmer mehr als die Hälfte der erreichbaren Punktzahl für dieses Modul erreicht (s. Abbildung 1).

Insgesamt konnte jedoch mehr als 95 % der Teilnehmer die Teilnahme als erfolgreich bescheinigt werden.

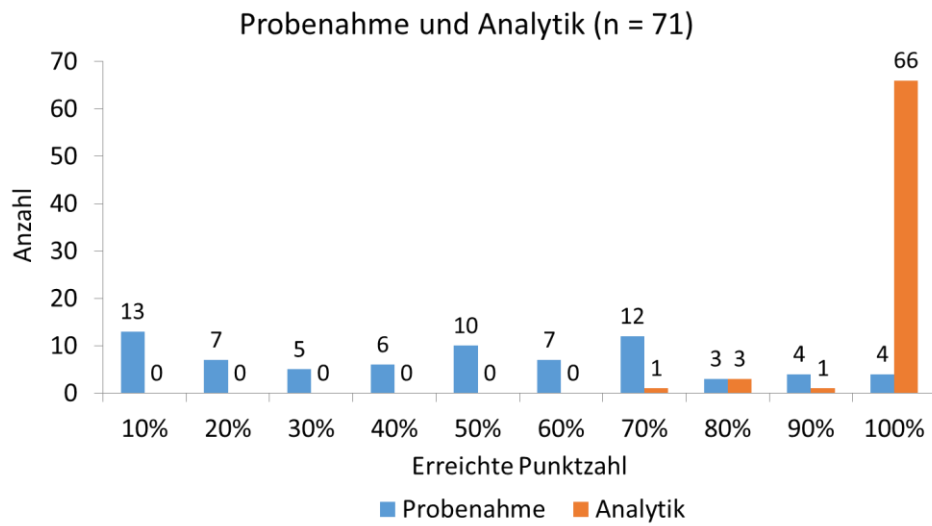


Abbildung 1: Erreichte Punktzahlen in den Modulen Probenahme und Analytik

Bearbeiter: Prof. Marion Martienssen
 E-Mail: marion.martienssen@b-tu.de
 Tel.: 0355 694304
 Redaktionsschluss: 07.09.2022

Analyse von Spurenstoffen - die Probennahme als Fehlerquelle

Einführung

Die Bestimmung von Spurenstoffen stellt in der Grundwasseranalytik in mehrfacher Hinsicht eine erhebliche Herausforderung dar. Einerseits besteht stets die Gefahr, dass durch die verwendete Ausrüstung oder z.B. auch bereits durch einfachen Hautkontakt Stoffe in die zu untersuchende Wasserprobe gelangen. Andererseits können auch Veränderungen der meist deutlich höheren Hintergrundbelastung Änderungen der Spurenstoffkonzentration verursachen. Diesen Besonderheiten ist nicht erst bei der Analyse, sondern auch bereits während der Probenahme Rechnung zu tragen. Die besondere Problematik verdeutlicht ein Vergleich der Konzentrationsbereiche verschiedener Stoffgruppen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Konzentrationsbereiche verschiedener Stoffgruppen

Stoffgruppe	Beispiel	Konzentrationsbereich	
Hauptnährstoffe	CSB, Nitrat	ppm (mg/l)	1 ml in 1 m ³ Wasser
Mikroschadstoffe	AOX, As, Pb	ppb (µg/l)	1 ml in 1000 m ³ Wasser
Spurenstoffe	PSM, Endokrine	ppt (ng/l)	1 ml in 10 ⁶ m ³ Wasser
Ultraspurenbereich	CFC, Spurengase	Sub ppt-Bereich (< 1 ng/l)	

Die Bestimmung von Spurenstoffen erfolgt fast immer mittels Verfahren der instrumentellen Analytik (z.B. ICP-MS für anorganische Elementanalytik, GC/MS und LC/MS für organische Spurenstoffe).

Vor allem bei organischen Spurenstoffen und Spurengasen reicht jedoch in den meisten Fällen selbst die Empfindlichkeit dieser hoch sensitiven Systeme nicht aus, um die Analyten in diesem geringen Konzentrationsbereich direkt nachzuweisen. In den meisten Fällen ist vor der eigentlichen Analyse ein zusätzlicher Anreicherungsschritt unerlässlich. Dabei kann es zu Verlusten an Analyten durch unvollständige Bindung, Überladung des Anreicherungsmediums durch die meist wesentlich höher konzentrierten Makroschadstoffe oder Ausfällungen kommen.

Unkontrollierte Adsorption, Ausfällungen oder Eintrag von Stoffen erfolgen aber häufig auch bereits während der Probenahme oder auch während des Probentransportes in ungeeigneten Behältnissen. Solchen Störungen ist durch den Probenehmer durch Auswahl geeigneter Technik und angepasstem Vorgehen Rechnung zu tragen.

Besonderheiten der Probenahme für Spurenstoffe und potentielle Fehlerquellen

Bei der Probenahme sind die Auswahl der geeigneten Technik einerseits, sowie die Sorgfalt bei der Probenahme andererseits entscheidend.

Grundlegende Informationen zur Probenahme wurden bereits im Handbuch Grundwasserbeobachtung Teil 5 (Grundwasserprobenahme) zusammengefasst. Diese Grundsätze gelten auch für die Untersuchung der meisten Spurenstoffe.

Bei der Wahl der Pumpen ist Unterwasserdruckpumpen eindeutig der Vorzug zu geben. Dabei sind Membranpumpen meist besser geeignet als Motorpumpen. In jedem Fall sollten Verwirbelungen und mögliche Freisetzung von Gasphasen ausgeschlossen werden. Bei der Verwendung in der Spurenanalytik ist die Reinigung aller verwendeten Systeme von besonderer Bedeutung. Im Rahmen der Qualitätssicherung ist zu empfehlen, vor der geplanten Probenahme das gesamte System auf mögliche Kontaminationen hin zu prüfen.

Gegen die Verwendung von peristaltischen Saugpumpen ist nach unserer Erfahrung unter bestimmten Randbedingungen grundsätzlich gleichfalls nichts einzuwenden. Zu diesen Randbedingungen gehören:

- Die zu bestimmenden Verbindungen sind wenig oder nicht volatil (z.B. viele endokrine Verbindungen, oberflächenaktive Substanzen, PFT)
- Die Probenahme erfolgt oberflächennah, so dass die entstehenden Druckunterschiede gering sind
- Das Probevolumen ist gering

Die Entnahme der Probe sollte in diesem Fall möglichst zwischen Messstelle und Pumpe erfolgen, um Einträge aus der Atmosphäre zu vermeiden (Abb. 1).

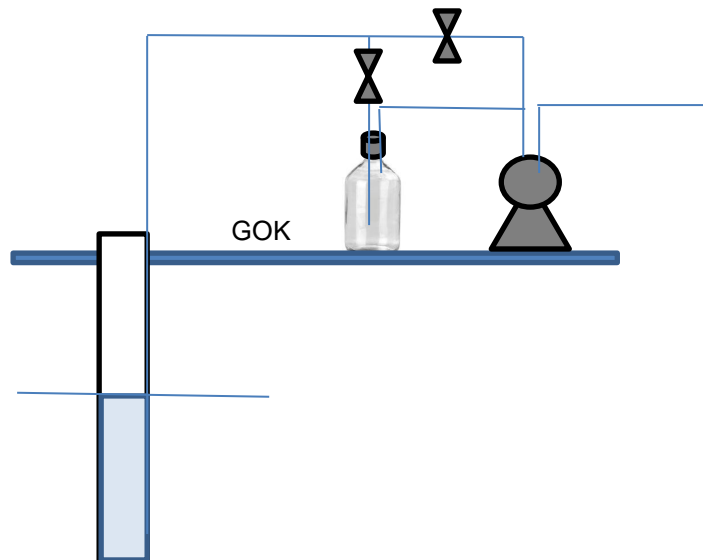


Abb. 1: Kontaminationsfreie Probenahme mit Peristaltikpumpe bei oberflächennahem Grundwasserspiegel

Von Schöpfverfahren ist eher abzuraten, weil die Handhabung häufig zu ungewollten Kontaminationen führen kann.

Dem verwendeten Rohr- bzw. Schlauchmaterial kommt bei Spurenstoffen eine besondere Bedeutung zu. Zahlreiche Fehler beruhen auf der Verwendung von nicht geeignetem Material.

Bei der Untersuchung organischer Spurenstoffe sind vor allem folgende Fehlerquellen relevant:

- Sorption von Wasserinhaltsstoffen durch den Werkstoff
- Desorption von Wasserinhaltsstoffen aus dem Werkstoff und Verschleppungseffekte
- Abgabe von Materialbestandteilen an die Wasserprobe

Abb. 2 zeigt ein charakteristisches GC/MS Chromatogramm bei Freisetzung von Silicon aus dem Schlauchmaterial.

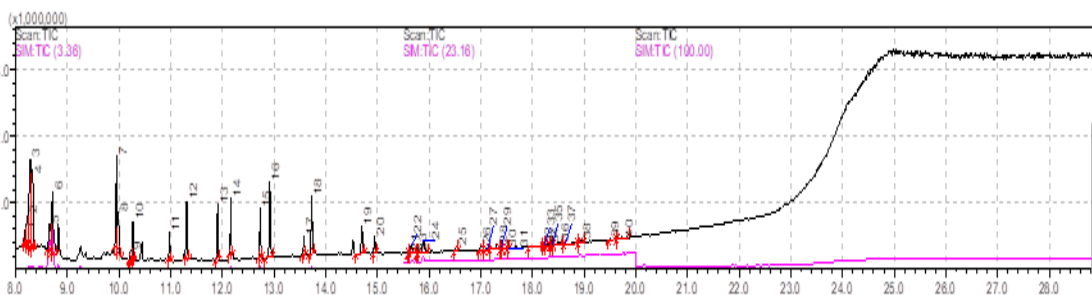


Abb. 2: GC/MS Chromatogramm freigesetzter Silicone

Hinsichtlich der Freisetzung von Materialbestandteilen hat sich vor allem Teflon (PTFE) bewährt. In den vergangenen Jahren hat sich jedoch die Qualität auch verschiedener anderer Schlauchmaterialien deutlich verbessert. Deshalb können ggf. auch Polyurethan und PE in Betracht gezogen werden. Im Vergleich zu PTFE neigen jedoch alternative Materialien wesentlich stärker zu Adsorption und Desorption von Wasserinhaltsstoffen. Die Eignung von Alternativen muss deshalb für den Einzelfall sehr genau geprüft werden.

Darüber hinaus kann auch die Gasdiffusion, insbesondere der Eintritt von Sauerstoff die Wiederfindung der Analyten erheblich beeinträchtigen. Bei Proben aus anoxischen Grundwasserleitern mit hohen Konzentrationen an Fe(II)-Ionen kommt es beispielsweise innerhalb sehr kurzer Zeit zu Ausflockungen. Die entstehenden Trübstoffe binden in nicht unerheblichen Mengen verschiedene Spurenstoffe die bei der Analyse u.U. durch Filtration abgetrennt werden.

Neben einer geeigneten Ausrüstung kommt der Handhabung vor Ort eine nicht zu unterschätzende Rolle zu. Bei der Bestimmung von Spurenstoffen sollte der Kontakt der Probengefäße und der Probe mit der Umgebung so gering wie möglich gehalten werden. Empfehlenswert ist ein geschlossenes Befüllsystem gem. Abb. 1. Bei allen Arbeiten sind während der Probenahme geeignete Schutzhandschuhe (bevorzugt Nitril) zu tragen. Vorsicht: Nicht alle Marken sind für die Spurenanalytik wirklich geeignet. Einige Typen geben selbst erhebliche Mengen an Weichmachern (z.B. Nonylphenol) und endokrinen Substanzen (z.B. Bisphenol A) ab. Die Eignung der Handschuhe sollte vorher im Labor geprüft werden.

Eine zusätzliche Herausforderung stellt die Probenahme für die Bestimmung von Spurengasen z.B. für die Altersbestimmung von Grund- und Quellwasser dar. Hier ist zu beachten, dass die Konzentration der Analyten unterhalb der aktuellen Konzentration in der Atmosphäre liegt. Jeglicher Kontakt mit der Außenluft muss deshalb vollständig ausgeschlossen werden. Für die Probenahme kommen daher nur Rohr- und Schlauchmaterialien in Betracht, die selbst weitgehend undurchlässig für Gase sind (vgl. Tab. 2). Die sicherste Variante stellt eine vollständige Ausstattung in Edelstahl dar. Zur besseren Handhabung können aber auch verschiedene Schlauchmaterialien verwendet werden. Neben Teflon kommt hier auch PVC in Betracht. Dabei ist jedoch zu beachten, dass PVC wegen seiner Adsorptions-Desorptions-Eigenschaften für die meisten anderen Anwendungsfälle nichtgeeignet ist.

Tabelle 2: Gasdurchlässigkeit einiger gebräuchlicher Materialien

Material	Permeabilitätskoeffizienten $10^{-10} \text{ cmN cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ cmHg}^{-1}$		
	O ₂	CO ₂	H ₂ O
Polydimethylsiloxan (Silicon)	605	3240	40000
Naturkautschuk	23,3	153	2600
Polyethylen (LDPE)	6,9	28	90
Teflon	4,9	12,7	33
PVC	0,3	1,5	12

Fazit

Bei der Probenahme für die Analytik im Spuren und Ultraspurenbereich sind zusätzliche Anforderungen an Materialauswahl und Probenahmetechnik zu stellen. Die Eignung des ausgewählten Systems ist in Abhängigkeit von der Art der Analyten für den jeweiligen Einzelfall zu prüfen. Lediglich geschlossene Edelstahlsysteme geben für viele Anwendungen eine sehr hohe Sicherheit, sind aber in der Handhabung aufwändig.

Bearbeiter: Dr. Jürgen Sültenfuß
E-Mail: suelten@uni-bremen.de
Tel.: 0421 218 62152; Fax: 0421 218 9862152
Redaktionsschluss: 17.08.2022

Grundwasserdatierung mit Umweltracern

Einführung in die Technik mit Tritium-Helium

In den letzten Jahrzehnten haben sich inerte Substanzen aus der Atmosphäre als Umweltracer zur Datierung von Grundwasser für das Altersspektrum von einigen Jahrzehnten entwickelt. Das war möglich weil entsprechende Messtechniken entwickelt und die atmosphärischen Konzentrationen gut aufgezeichnet wurden. In dem Beitrag wird kurz auf die Methodik der Datierung eingegangen.

Ausführlicher wird die Grundwasserdatierung mit dem Tracerpaar Tritium-Helium beschrieben.

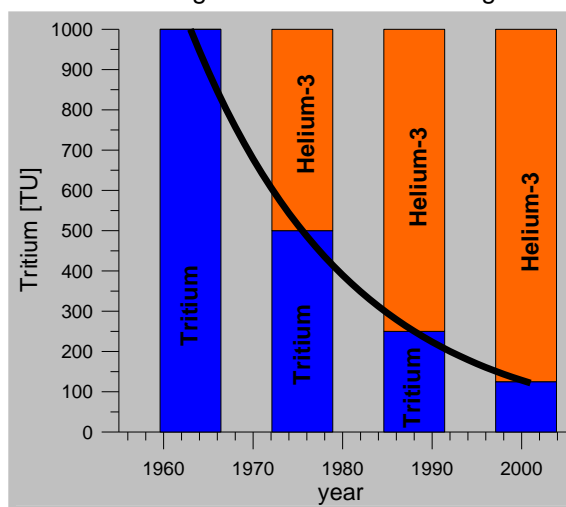
Als Umweltracer für die Grundwasserdatierung eignen sich besonders inerte Gase der Atmosphäre die durch anthropogene Quellen freigesetzt wurden. Diese Gase werden bei der Grundwasserneubildung im Wasser gelöst und mit dem Wasser weiter transportiert. Bei der Probenahme am Brunnen oder der Messstelle werden die Wasserproben mit den darin befindlichen Gasen in spezielle Behälter gefüllt. Diese Gase sind die FCKWs, SF₆, das Krypton Isotop ⁸⁵Kr und das Helium Isotop ³He.

FCKWs wurden ab den 1960er Jahren bis in die 1990er Jahre in vielen Prozessen in die Atmosphäre emittiert. Seit den 1990er sind die FCKW Konzentrationen in der Atmosphäre konstant. SF₆ wurde seit den 1980 Jahren freigesetzt und steigt weiterhin an. ⁸⁵Kr stammt aus den Wiederaufbereitung von Kernbrennelementen und ist mit steigender Konzentration seit den 1960er Jahren in der Atmosphäre zu finden. FCKWs zeigen zum Teil extreme Kontaminationen im Grundwasser oder werden unter anoxischen Bedingungen im GW abgebaut. SF₆ ist stabil, aber in alten Wässern findet man geogen produziertes SF₆. Für ⁸⁵Kr gibt es keine Möglichkeiten der Kontamination oder des Abbaus. Leider sind die Kr-Messkapazitäten sehr beschränkt und die Analyse ist aufwendig und teuer.

Für diese Datierungsmethoden ist es charakteristisch, dass die im Probenwasser gemessenen Werte mit den historischen atmosphärischen Konzentrationen verglichen werden. Deshalb sollten die

atmosphärischen Konzentrationen monotone Funktionen der Zeit sein. Für diese Altersbestimmungen werden auch Annahmen über die Bedingungen für den Gasaustausch bei der Grundwasserneubildung gemacht. Letztlich wird der Wasserprobe ein Zeitfenster für die Neubildung zugeordnet, zu dem die Atmosphäre entsprechende Gaskonzentrationen der Umwelttracer aufwies. Für ^{85}Kr sind die Neubildungsbedingungen irrelevant, weil ^{85}Kr mit den Hauptisotopen wie ^{84}Kr verglichen wird.

Das ^3He in der Probe stammt nicht aus der Atmosphäre sondern aus dem Zerfall von Tritium (^3H), dem radioaktiven Isotop des Wasserstoffs. Tritium wurde in großen Mengen in der 1960er Jahren mit den oberirdischen Fusionsbombentests freigesetzt. Das meiste Tritium gelangte in die oberen Schichten der Atmosphäre, der Stratosphäre, und oxidierte schnell zu H_2O . Im Frühling wird der tritiumhaltige Wasserdampf in die Troposphäre eingemischt und fällt in den darauf folgenden Monaten als Niederschlag aus. Durch Verdünnung mit dem Ozeanoberflächenwasser verringert sich die



Tritiumkonzentration im Niederschlag um ca. 50% bis zum nächsten Frühjahr. Der Tritiumeintrag in das Grundwasser ist für die Datierungsmethode mit ^3He irrelevant, weil hier beide Stoffe, Tritium und ^3He , gemessen werden und das Alter alleine aus dem Verhältnis ermittelt wird. Das ^3H - ^3He -Alter wird

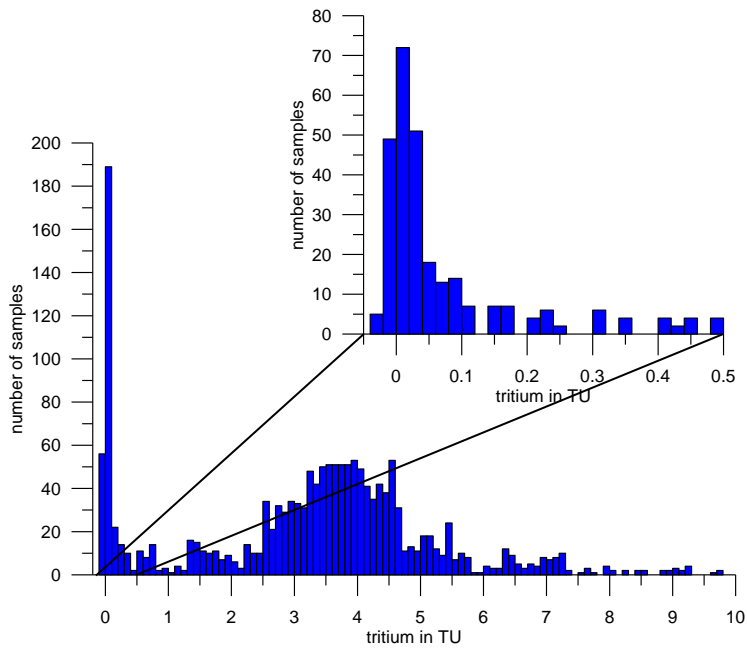
$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{^3\text{He}}{^3\text{H}} \right)$$

Die Halbwertszeit beträgt 12.32 Jahre, die Zerfallskonstante λ entsprechend 0.05626/a

Abb. 1: die Tritium-Helium-Uhr

Die zur Zeit technisch mögliche Zeitauflösung beträgt ca. $\frac{1}{2}$ Jahr. Dass sie nicht besser ist, liegt auch an den abnehmenden Tritiumkonzentrationen im Niederschlag. Typischerweise gibt es Störungen, die eine Auflösung von einem Jahr erlauben. Es ist nämlich nötig, das ^3He aus dem Tritium-Zerfall von anderen He-Quellen zu trennen. Dazu werden zusätzlich ^4He , ^{20}Ne und ^{22}Ne gemessen, auch um die nötigen Informationen über die Infiltrationsbedingungen bei der Grundwasserneubildung zu erhalten. Details zu dem Verfahren findet man bei Kipfer et al. 2002 und Sültenfuß et al. 2011. Ein Nebenprodukt dieser Analysen ist, dass man zusätzlich die Konzentrationen von radiogenem ^4He erhält. Radiogenes He entsteht aus dem Zerfall von Uran und Thorium und deren Tochternukliden und ist ein Maß für das Alter von Wasser welches vor mehr als 100 Jahren neu gebildet wurde. Sehr häufig korrelieren hohe Konzentrationen von radiogenem He mit sehr geringen Tritiumkonzentrationen.

Die alleinige Messung von Tritium erlaubt für junge Wässer (Neubildung nach 1970) keine genaue Auflösung des Alters. Wegen weiter abnehmender Tritiumkonzentration im GW (um 50% in 12 Jahren) wird die Analyse mit klassischer beta-counting Technik (Szintillationszähler mit Tritium-Anreicherung) schwieriger.



Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass die genaue Analyse von geringen Tritiumkonzentrationen einen hohen Informationswert hat. Grundwasser welches seit den 1970er neu gebildet wurde, weist Tritiumkonzentrationen von ca. 5 TU¹ auf. Die Nachweisgrenze der Tritiummessung mit dem ³He-Anwachsverfahren beträgt 0,025TU. Somit können noch Spuren von 0,5% von jungem Wasser der letzten Jahrzehnte nachgewiesen werden. Damit können mögliche Schadstoffentwicklungen an Brunnen

vorhergesagt werden.

Abb.2: Tritiumverteilung im Grundwasser in Norddeutschland gemessen mit dem ³He-Anwachsverfahren; skaliert auf 2022

Tatsächlich stellt die Behandlung der Proben und die Analytik besondere Herausforderungen dar. Die ³He-Mengen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-16}$ mol müssen besser als 1% genau gemessen werden. Bei der Probennahme ist jeder Kontakt des Probenwassers mit der Umgebungsluft absolut zu vermeiden, da Helium als sehr kleines Atom besonders schnell diffundiert. Die Wasserproben müssen ohne Beschädigungen in das Labor gelangen und über mehrere Monate absolut gasdicht gelagert werden. Eine Gas-Separationsanlage trennt die Gase vom Wasser und muss auf geringste Leckagen geprüft werden. Typischerweise sind ca. 20% der Analysen der gefüllten Wasserprobenbehälter nicht verwendbar. Deshalb ist für wichtige Proben eine zweifache Probennahme ratsam.

Die Wasserproben werden in spezielle Kupferrohr gefüllt. Das Wasser soll mit geringem Druck ein Kupferrohr durchströmen. Nach einem Durchfluss von mindestens 1L wird das Rohr zunächst an der Auslassseite zugequetscht, danach an der Einlassseite. Bei salzhaltigem Wasser müssen die Rohrenden mit Süßwasser gespült werden, da sonst Korrosion die Klemmstellen beschädigen könnte. In dieser Veranstaltung wird die Probennahme erläutert und die Teilnehmerinnen können selbst Hand anlegen.

Die Wasserprobennahme für Tritiumanalysen ist unproblematisch. Diese Proben können quasi nicht kontaminiert werden.

¹ Gebräuchliche Einheit für Tritiumkonzentration im Wasser
 $1 \text{ TU} = 1 \cdot 10^{-18} \text{ } ^3\text{H}/^1\text{H} = 0,1192 \text{ Bq/kg}$

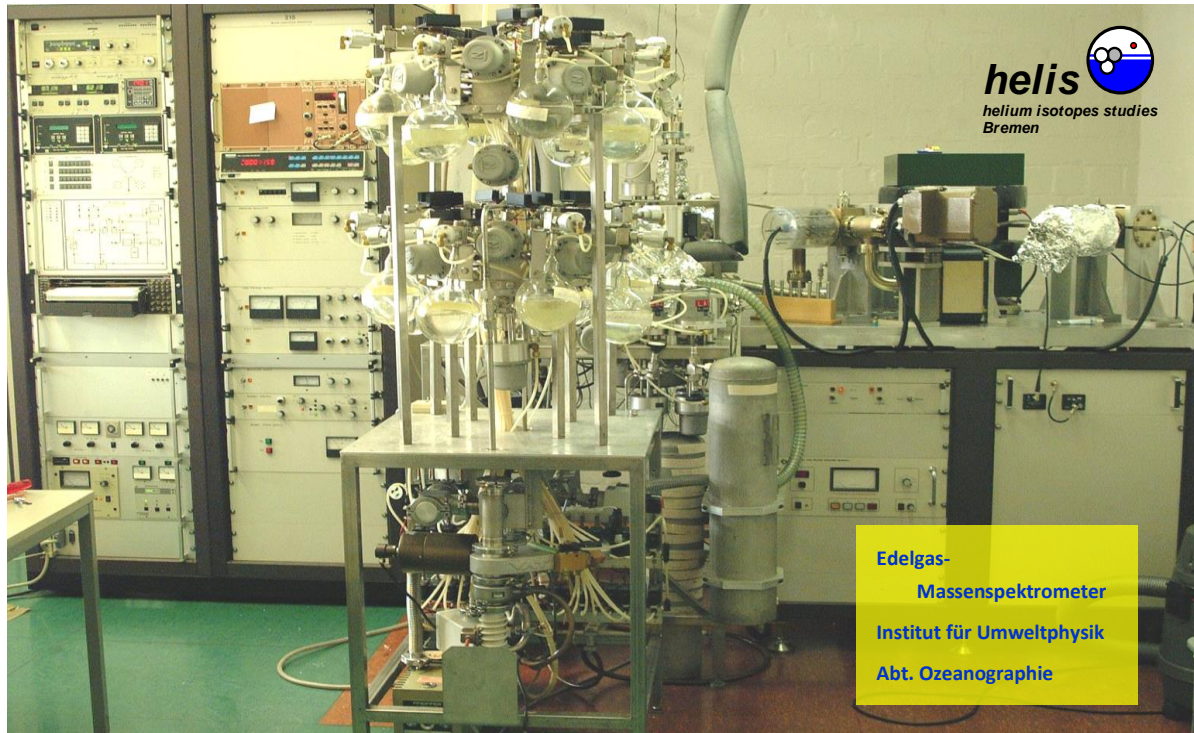


Abb. 3: Massenspektrometer der Uni Bremen für Heliumisotope im Wasser und low-level Tritium

Kipfer R, Aeschbach-Hertig W, Peeters F, Stute M (2002) Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. In: Porcelli D, Ballentine C, Wieler R (eds) Reviews in mineralogy and geochemistry 47. Mineralogical Society of America, Washington, DC, pp 614–699

<https://doi.org/10.2138/rmg.2002.47.14>

Sültenfuß, J., M. Rhein, and W. Roether (2009), The Bremen Mass Spectrometric Facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 45(2), 1-13, [doi:10.1080/10256010902871929](https://doi.org/10.1080/10256010902871929).

Sültenfuß, J., Purtschert, R. & Führböter, J.F. Age structure and recharge conditions of a coastal aquifer (northern Germany) investigated with ^{39}Ar , ^{14}C , ^3H , He isotopes and Ne. *Hydrogeol J* **19**, 221–236 (2011). <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0663-4>

Bearbeiter: Heinrich Kreipe
 E-Mail: kreipe@geo-data.de
 Tel.: 05131 7099 67; Fax: 05131 7099 60
 Redaktionsschluss: 26.08.2022

Technische Durchführung der Stickstoff-Argon-Methode

Einleitung

Die Nitratbelastung des Grundwassers in Deutschland ist ein dauerhaftes Problem. So sind bei der Bewertung des Grundwasserzustands nach EU-Wasserrahmenrichtlinie/Grundwasserrichtlinie etwa 27 % der 1200 deutschen Grundwasserkörper aufgrund der Nitratgehalte in einem schlechten chemischen Zustand (s. Abb. 1).

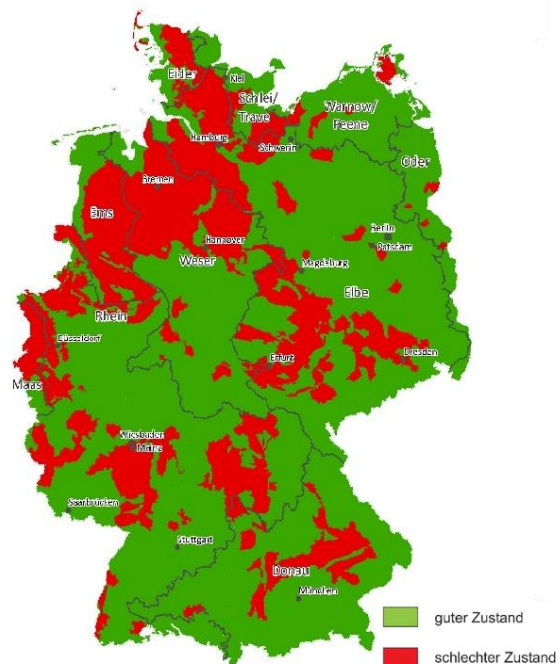


Abbildung 2: Grundwasserkörper in Deutschland, die aufgrund der Nitratbelastung in einem schlechten chemischen Zustand sind (UBA 2017)

Die Nitratkonzentrationen im Grundwasser wären teilweise noch höher, wenn das Nitrat nicht durch die Denitrifikation abgebaut werden würde.

Denitrifikation im Grundwasser

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 (NLWKN 2012).

Für den Ablauf der Denitrifikation müssen neben Nitrat im Grundwasserleiter u. a. hydraulisch und biologisch verfügbare Reduktionsmittel (Eisensulfide/-disulfide bei der chemo-lithotropen oder organischer Kohlenstoff bei der chemo-organotropen 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 und des gelösten Eisens als Produkt einer chemo-lithotropen Denitrifikation bzw. die des Hydrogenkarbonats in Abhängigkeit des pH-Wertes als Produkt einer chemo-organotropen Denitrifikation ansteigen. Oftmals ist auch ein Anstieg des pH-Wertes zu verzeichnen (KÖLLE 2001). 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.

Neben der Denitrifikation im Grundwasser erfolgt auch im Boden bzw. in der ungesättigten Zone ein Nitratabbau. Die dabei entstehenden Abbauprodukte gelangen über die Bodenluft in die Atmosphäre und werden von der N_2 -Ar-Methode nicht erfasst.

Die Stickstoff-Argon Methode

Die Stickstoff-Argon-Methode bietet die Möglichkeit, das im Grundwasserleiter durch Denitrifikation abgebaute Nitrat zu quantifizieren (WEYMANN ET AL. 2008).

Durch die Messung der in Grundwasserproben gelösten Gase N_2 und Ar wird der N_2 -Überschuss (Exzess- N_2) ermittelt und der Nitratabbau berechnet.

Niederschlagswasser bzw. neu gebildetes Grundwasser hat ein bestimmtes N_2/Ar -Verhältnis. Entsteht durch Denitrifikation N_2 , so erhöht sich das N_2/Ar -Verhältnis, da die Konzentration des Edelgases Ar im Grundwasser nicht wesentlich verändert wird. Ein gegenüber dem temperaturabhängigen Gleichgewicht erhöhtes N_2/Ar -Verhältnis im Grundwasser gilt als ein direkter Nachweis für den Ablauf einer Denitrifikation im Zustrombereich des beprobten Messpunktes (Konrad, 2006).

Die Stickstoff-Argon-Methode dient somit dazu, mit Hilfe der im Grundwasser gemessenen Stickstoff- und Argon-Konzentration den durch Denitrifikation im Grundwasser verursachten Nitratabbau zu ermitteln (s. Abb. 2). Auf diese Weise kann auch auf die initialen Nitratreinträge ins Grundwasser geschlossen werden. Dies ist unabhängig davon, wie viel Nitrat im Grundwasser bereits abgebaut wurde. Zusammen mit den tatsächlich gemessenen Stickstoffkonzentrationen und unter

Berücksichtigung von gewissen Unsicherheiten ergibt der Stickstoff-Überschuss, auch Exzess-Stickstoff (Exzess-N₂) genannt, die initiale, also die eingetragene, Nitratkonzentration (NLWKN 2012).

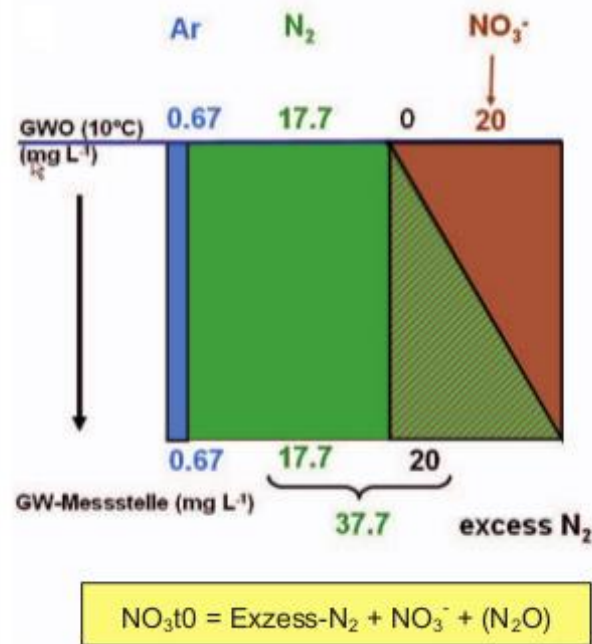


Abbildung 3: Die N₂/Ar-Methode: Theorie und Messung der Denitrifikation (nach ESCHENBACH 2012)

Messung N₂ und Ar mittels MIMS Methode

Die Konzentration der gelösten N₂ und Ar Gase kann mittels der MIMS (engl. „membrane inlet mass-spectroscopy“) Methode gemessen werden (KANA ET AL. 1994). Das MIMS (Abb. 4) 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 equilibriert). 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 (WEISS 1970).

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.

Aus den gemessenen Stickstoff und Argon Konzentrationen kann der N₂-Exzess berechnet werden (s. WEYMANN ET AL. 2008).

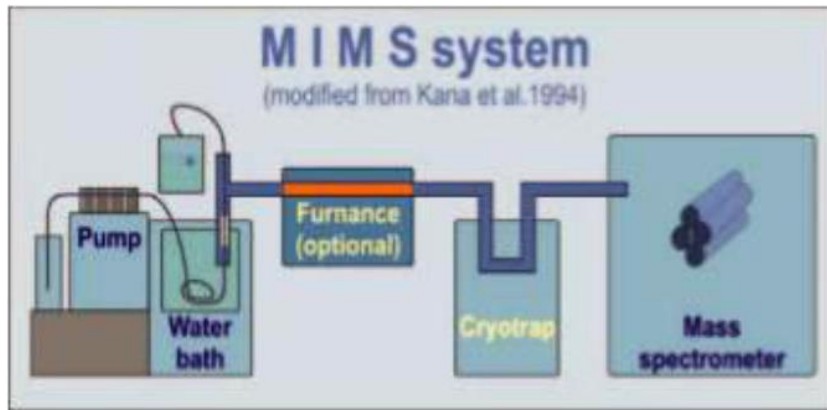


Abb. 4: MIMS Methode zur Messung der gelösten N₂- und Ar-Gase (KANA ET AL. 1994)

Plausibilitätsprüfung mittels QS-Tool N₂ArCheck

Für die Auswertung und Qualitätssicherung von Ergebnissen der N₂/Ar-Methode hat das LBEG ein Excel-basiertes QS-Tool N₂ArCheck entwickelt (GRÖGER-TRAMPE & HEUMANN 2018). Mit Hilfe des Tools lassen sich die Daten-Plausibilität prüfen, falsche Ergebnisse identifizieren und Bewertungsgrenzen überprüfen sowie anwenden. Hierzu werden die Eingangsparameter N₂, Ar, elektr. Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert und der O₂ Wert benötigt.

Neben der Prüfung, ob der N₂-Exzess korrekt berechnet wurde, erfolgt ein Abgleich der O₂-Konzentration mit dem N₂-Exzess. Weiterhin gibt das Tool eine Salinitätswarnung (verringerte Gaslöslichkeiten).

Das QS-Tool N₂ArCheck bietet Anwendern eine umfassende Beurteilung von den N₂/Ar Analyseergebnissen und trifft Aussagen zu Entgasungsprozessen.

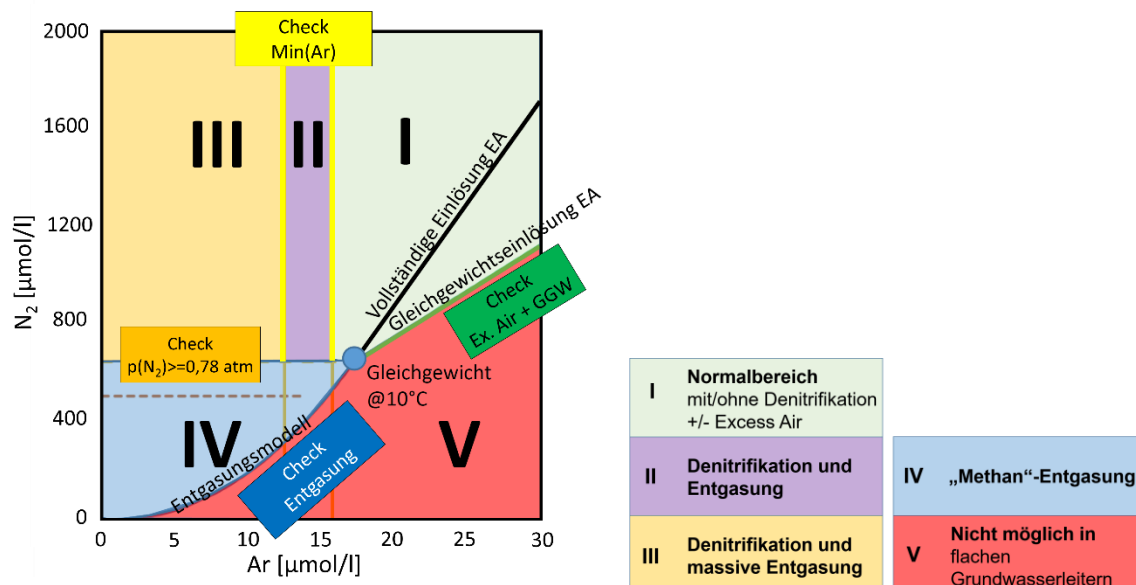


Abbildung 5: Ar vs. N₂ –Plot aus N₂ArCheck mit den Zuordnungs-Zonen I bis V und Prüfkriterien. Blauer Punkt markiert Gleichgewicht bei 10°C (JENS GRÖGER-TRAMPE & SABINE HEUMANN 2018)

Fazit

Die N₂/Ar-Methode erlaubt eine Quantifizierung des Nitratabbaus im Grundwasser. Es können sowohl das Nitratabbauvermögen als auch die initiale Nitratkonzentration ermittelt werden. So können Bereiche, die sobald das Denitrifikationspotenzial verbraucht ist, hinsichtlich Nitrat gefährdet sind, lokalisiert werden.

Entsprechend können potentielle Nitratbelastungen frühzeitig erkannt und präventive Maßnahmen ergriffen werden.

Literatur

- ESCHENBACH, W. (2012): Bestimmung der Denitrifikation mit der N₂/Ar-Methode und der 15N-push-pull Technik. Denitrifikation in Niedersachsen. Vortrag Tagung Denitrifikation in Niedersachsen, 18.4.2012. http://www.lbeg.niedersachsen.de/portal/live.php?navigation_id=27762&article_id=105525&psmand=4.
- GRÖGER-TRAMPE, J & HEUMANN, S. (2018): N₂ArCheck - Ein Tool zur Auswertung und Qualitätssicherung von Ergebnissen der N₂/Ar-Methode. Poster anlässlich der FHDGGV Tagung in Bochum vom 21.-24.03.2018.
- 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.
- KÖLLE, W. (2001): Wasseranalysen richtig beurteilt. - Wiley-VCH, Weinheim.
- KONRAD, C. (2006): Methoden zur Bestimmung des Umsatzes von Stickstoff, dargestellt für drei pleistozäne Grundwasserleiter Norddeutschland. – Dissertation TU Dresden.
- 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.
- UMWELTBUNDESAMT (2017): Grundwasserkörper in Deutschland, die aufgrund der Nitratbelastung in einem schlechten chemischen Zustand sind, unter: <https://www.umweltbundesamt.de/themen/wasser/grundwasser/nutzung-belastungen/faqs-zu-nitrat-im-grund-trinkwasser#wie-ist-die-situation-in-deutschland> (abgerufen am 26.08.2022)
- WEYMANN ET. AL. 2008 / WEYMANN, D., WELL, R., FLESSA, H., VON DER HEIDE, C., DEURER, M., MEYER, K., KONRAD, C. & WALTHER, W. (2008): Groundwater N₂O emission factors of nitrate-contaminated aquifers as derived from denitrification progress and N₂O accumulation, Biogeosciences, 5, 1215-1226.
- WEISS, R. F. (1970): The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. Deep-Sea Research, 1970, Vol. 17, pp. 721 to 735.

Bearbeiter: Dr. Peter Börke
E-Mail: peter.Boerke@smekul.sachsen.de
Tel.: 0351 8928-4300; Fax: 0351 8928-4099
Redaktionsschluss: 26.08.2022

Einordnung von Regelwerken bzw. relevante Änderungen in Regelwerken

Fokus Grundwasserprobennahme

Vor dem Hintergrund juristischer Auseinandersetzungen bei der Umsetzung der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zur Gebietsausweisung (AVV, Gebietsausweisung, AVV GeA) gewinnt die normengerechte Grundwasserprobennahme zunehmend an Bedeutung. Auch Auftraggeber und Ingenieurbüros sind gelegentlich mit der Frage konfrontiert: Welche Regel zur Grundwasserprobennahme ist nun die richtige, da verschiedene –auch Werkstandards- angewendet werden und der Auftraggeber keine klaren Vorgaben formuliert. Im Rahmen der technischen Selbstverwaltung gelten zunächst DIN und Regeln des DVGW als allgemein anerkannte Regeln der Technik (a.a.R.d.T.). Jedoch ist auch die Frage zu stellen: In welchem rechtlich zulässigen Rahmen bewege ich mich bei Abweichungen? Die a.a.R.d.T. gelten als der Soll-Zustand einer vertraglichen Leistung, wobei Abweichungen von diesen von beiden Vertragspartnern durchaus vereinbart werden dürfen – und zwar schriftlich. Liegt eine entsprechende Vereinbarung jedoch nicht vor und entspricht die vertragliche Leistung nicht den anerkannten Regeln der Technik, so besteht in der Regel ein Mangel. Gleichwohl kann das Regelwerk des Arbeitskreises Grundwasserbeobachtung als besondere Vereinbarung bei der staatlichen Grundwasserprobennahme verstanden werden, die in Betriebsvorschriften und Standardarbeitsanweisungen konkretisiert wird.

Besonders bei der Anwendung des hydraulischen Kriteriums und des Beschaffenheitskriteriums sieht der Arbeitskreis Diskussionsbedarf, die technischen Regeln hier sinnvoll und verhältnismäßig auszulegen. Das Merkblatt Grundwasserprobennahme wird unter anderem deshalb derzeit überarbeitet. Zudem werden weitere Hilfestellungen für die Probennahme an Quellaustritten, Artesern und bei der Probennahme aus Geringleitern erarbeitet.

Auch Rechtsvorschriften, die die Einhaltung der allgemein anerkannten Regeln der Technik vorgeben und eine Vermutung zu Gunsten bestimmter Regeln oder Regelwerke enthalten, lassen gleichwohl die Freiheit zu, andere technische Regeln zur Erfüllung der gesetzlichen Schutzfunktionen anzuwenden (Cyril, 2005). Allerdings kehrt sich dabei die Beweislast um. Der Rechtsanwender trägt die Beweislast, dass die von ihm angewendeten technischen Regeln ebenfalls eine allgemeine Anerkennung gefunden haben. Aber auch eine Abweichung von dem Gebot der Anwendung der allgemein anerkannten Regeln, die a.a.R.d.T. zu beachten, kann sich aus dem Grundsatz der Verhältnismäßigkeit ergeben. Dieser Grundsatz verbietet, ausnahmslos die Anwendung der technischen Regeln vorzuschreiben, wenn die Sicherheit auf andere Weise gewährleistet wird. Das gilt selbst dann, wenn die Rechtsvorschrift keine ausdrückliche Ausnahmen vorsieht (ebenda).

Somit ist die Frage zu stellen ob die Berechnung des hydraulischen Kriteriums prinzipiell immer aus der Länge der Filterkiesschüttung erfolgen muss, wenn daraus unverhältnismäßig hohe Abpumpzeiten resultieren und die Probennahme früher, ggf. bei Erreichen der Konstanz der Leitkenwerte, also des Beschaffenheitskriterium erfolgen könnte.

Der Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung hat sich in jüngster Vergangenheit hier erfolgreich engagiert, um die Gleichwertigkeit des Status-Quo der Grundwasserprobennahme unter den Gesichtspunkten der Verhältnismäßigkeit sicherzustellen.

Auch der DVGW hat in seiner jüngsten Veröffentlichung Wasser Nr. 111 (DVGW, 2022) das Beschaffenheitskriterium bei der Grundwasserprobennahme als sinnvolle Ergänzung betrachtet:

„In der Abpumpphase sind folgende Parameter (Vor-Ort-Parameter) laufend zu dokumentieren, wobei unter Qualitätssicherungsaspekten eine digitale Aufzeichnung im Echtzeitbetrieb empfohlen wird:

- Pumpenförderleistung (gemessen)
- Wasserspiegelabsenkung
- elektrische Leitfähigkeit
- pH-Wert
- Temperatur
- Sauerstoffkonzentration
- Redoxpotenzial (Empfehlung zur Plausibilitätskontrolle der gemessenen Sauerstoffkonzentration)

Die Konstanz der genannten Vor-Ort-Parameter kann ein ergänzendes Kriterium zur Festlegung des abzupumpenden Wasservolumens sein (Beschaffenheitskriterium).“

Literatur:

Cyril, (2005): Technische Regeln im Spannungsfeld zwischen Selbstverwaltung und gesetzlichen Vorgaben, energie | wasser-praxis 7/8 2005

DVGW, (2022): DVGW-Information WASSER Nr. 111 Hinweise für die Funktions- und Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen, Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches



Direktor
Rudower Chaussee39, 12489 Berlin
Internet: www.landeslabor-bbb.de

Bearbeiter: Dr. Mike Neumann
E-Mail: geschaefsstelle.direktion@landeslabor-bbb.de
Tel.: 030 39784-701; Fax: 030 39784-667
Redaktionsschluss: 19.08.2022

Qualitätssicherung – Datenmanagement im Grundwasserbereich

In Bezug auf das Datenmanagement im Grundwasserbereich ergeben sich verschiedenste Herausforderungen, die bei der Qualitätssicherung einzuhalten sind. Nachfolgend sollen Aspekte beleuchtet werden, die sich aus der Novellierung der DIN EN ISO/ IEC 17025 – Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien - in der Fassung von 2018 ergeben haben und mit Inkrafttreten der novellierten Norm neue Herausforderungen für ein akkreditiertes Prüflaboratorium darstellen. Der Fokus der Betrachtung liegt auf den Bezug zum Datenmanagement und der normenkonformen Darstellung, um das Prüflaboratorium in einen akkreditierfähigen Zustand gegenüber der Deutschen Akkreditierungsstelle GmbH (DAkkS) zu versetzen.

Folgende Aspekte sollen betrachtet werden:

1. Unabhängigkeit der Probenahme – ein Risiko für die QS?
2. Messunsicherheit und Konformitätsaussagen des Labors
3. Herausforderung Messunsicherheitsbeitrag der Probenahme
4. Ergebnisberichte

1. Unabhängigkeit der Probenahme – ein Risiko für die QS?

Gemäß den Normenpunkten 4.1.1 und 4.1.4 muss das Labor eine Bestätigung erbringen, dass sämtliche Labortätigkeiten unparteilich durchgeführt werden. Die Unparteilichkeit ist stets sicherzustellen. Darüber hinaus muss das Prüflaboratorium laufend seine Risiken für die Unparteilichkeit identifizieren.

Insofern ergibt sich für das Labor eine nicht hinnehmbare Gefährdung der Unparteilichkeit und somit ein abzuleitendes Risiko, wenn externe Probenehmer eingesetzt werden, die in vertraglicher Bindung zur zu untersuchenden Stelle stehen, da hier vorrangig wirtschaftliche Interessen nicht ausgeschlossen werden können. Hieraus leiten sich Risiken für das Datenmanagement des Labors ab, da Zweifel an der Datenvalidität bestehen können.

Im Ergebnis ist bei Zuhilfenahme externe Dienstleister die Unparteilichkeit zwischen Auftragnehmer und Auftraggeber mindestens vertraglich zu fixieren. Im Landeslabor Berlin-Brandenburg (LLBB) wird infolgedessen vornehmlich der Weg der Probenahmen im hoheitlichen Bereich bestritten, um Interessenskonflikte auszuschließen. Der Probenehmer steht im öffentlich-rechtlichen Anstellungsverhältnis und bestätigt dem Arbeitgeber im Zuge der Einstellung seine Unparteilichkeit. Seitens der DAkKS wird diese Anforderung im LLBB regelmäßig geprüft, um ein valides Datenmanagement zu gewährleisten (Risikominimierung). Das Landeslabor vereinbart seine hoheitlichen Leistungen mit den auftraggebenden Ämtern und Behörden auf fachlicher Ebene in sogenannten Fachvereinbarungen. Innerhalb dieser (hier am Beispiel Grundwasserbeschaffenheit im Land Brandenburg) findet sich wieder, dass das LLBB gegenüber dem Auftraggeber die Unparteilichkeit der Probenahme gewährleistet.

2. Messunsicherheit und Konformitätsaussagen des Labors

Im Zuge des Datenmanagements ist das Labor nach der DIN EN ISO/ IEC 17025:2018 verpflichtet, zur Messunsicherheit und zur Konformität gegenüber dem Auftraggeber zu berichten. Ausgenommen hierzu sind Verfahren, bei denen die Messunsicherheit bereits im allgemeinen Verfahren aufgenommen wurde, so z.B. teilweise im mikrobiologischen Untersuchungsbereich. Zu nennen sind hier die Normenpunkte 3.7 (Entscheidungsregel) und 7.8.6.2 (Aussagen zur Konformität). Für den Datenaustausch zwischen Auftraggeber und Auftragnehmer muss daher eindeutig definiert sein, ob Messunsicherheiten bereits im Messwert berücksichtigt wurden und ob das Labor Aussagen zur Konformitätsbewertung abgibt.

Im Sinne der Transparenz und der klaren Trennung zwischen den Aufgaben des Landeslabors und der auftraggebenden Behörde wurden hierzu ebenfalls Regelungspunkte in der Fachvereinbarung aufgenommen. Entscheidend ist, dass die Schnittstellen klar definiert sind, um folgenreiche Missverständnisse bei der Datenauswertung und –interpretation auszuschließen. Insofern wurde am

vorliegenden Beispiel Grundwasserbeschaffenheit Brandenburg definiert, dass die Messunsicherheiten getrennt von den Analysenwerten übergeben werden und die Behörde über die Anwendung zum Umgang mit der Messunsicherheit der Laborparameter als auch der Probenahme(!) entscheidet.

3. Herausforderung Messunsicherheitsbeitrag der Probenahme

Mit der Novellierung der Norm an die Anforderungen der Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien wurde die Ermittlung der Messunsicherheitsbeiträge für die Probenahme explizit herausgehoben. Letztlich lässt sich diese bereits aus der vorherigen Normenversion ableiten, wird aber seit der Ausgabe 2018 im Normenpunkt 7.6.1 mit dem Teilsatz „einschließlich der Beiträge, die sich aus der Probenahme ergeben“ gesondert dargelegt. Hierbei wird auf angemessene Auswertungsverfahren verwiesen. Bei der Ermittlung der Messunsicherheit der Probenahme ergeben sich besondere Herausforderungen, denen es zu begegnen gilt.

Unter Zuhilfenahme des EURACHEM / CITAC Guide „Measurement uncertainty arising from sampling – A guide to methods and approaches“ in Verbindung mit den Ausführungen von Dr.-Ing. Michael Koch des Instituts für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft der Universität Stuttgart (AQS Baden-Württemberg) und den seitens des AQS Baden-Württemberg zur Verfügung gestellten Arbeitsmaterialien wurde eine Strategie zur Bestimmung der Messunsicherheit in der Probenahme für die Probenehmer der Abteilung IV – Umwelt, Strahlenschutz im LLBB erstellt.

Es wurden folgende (belastbare) Annahmen getroffen bzw. Ansätze zu Grunde gelegt:

- a. es werden keine „belasteten“ Gewässer beauftragt
- b. gemeinsame Betrachtung der Matrices Abwasser, Grundwasser und Oberflächengewässer
- c. Vergleichsmessung über alle LLBB-Probenahmestandorte (gemeinsames Qualitätsmanagementsystem, standortübergreifender Personaleinsatz)

Insgesamt wurden von elf 2er-Probenahmeteams an einer geeigneten Probenahmestelle Vergleichsuntersuchungen für die gängigen vor-Ort Parameter verwendet. Nach Schätzung der Probenahmepräzision wurde die erweiterte Messunsicherheit durch Kombination der Einzelergebnisse ermittelt.

4. Ergebnisberichte

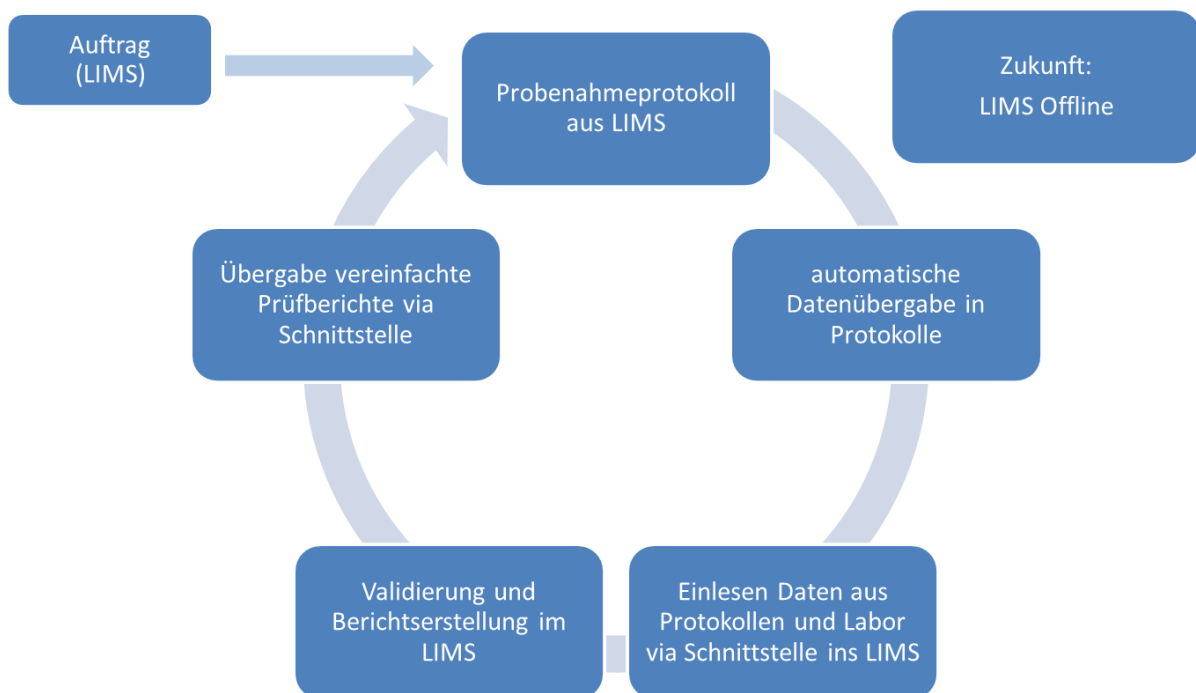
Im Grundwasserbereich werden durch das Landeslabor Berlin-Brandenburg grundsätzlich nur elektronische Prüfberichte aus der Labordatenbank übergeben, um die Validität der Daten an den Schnittstellen abzusichern. Da die Konformitätsbewertung durch den Auftraggeber erfolgt, wird auf die Möglichkeit von vereinfachten Prüfberichten zurückgegriffen. Gemäß DIN EN ISO/ IEC 17025 darf in

dieser Form nur berichtet werden, wenn dies mit den Kunden vereinbart wurde und alle weitere gem. Norm notwendigen Informationen leicht verfügbar gegenüber dem Kunden bereitgestellt werden können.

Um hier die Normenkonformität zu wahren, werden innerhalb der Fachvereinbarung vertragliche Festlegungen zum Umgang mit dem Thema Berichterstattung festgelegt. Die Normenkonformität wurde durch die Deutsche Akkreditierungsstelle GmbH innerhalb von Begutachtungen bestätigt.

LLBB-Weg zum fast vollständig digitalisierten Datenmanagement im Grundwasserbereich

Nachfolgend ist schematisch das Gesamt-Datenmanagement im Grundwasserbereich im Landeslabor in Kurzform dargestellt:





**Abteilung W1,
Referat W15 – Altlasten, Bodenschutz, Grundwassergüte**
Landesamt für Umwelt
Seeburger Chaussee 2
14476 Potsdam, OT Groß Glienicke
Internet: <http://www.lfu.brandenburg.de>

Bearbeiter: Stefan Pohl
E-Mail: stefan.pohl@lfu.brandenburg.de
Tel.: 033201 442445
Redaktionsschluss: 07.09.2022

Kontinuierliche Messung von Nitrat im Vergleich zu Werten aus der Laboranalytik

Die automatische Messung des Grundwasserspiegels mit Datenloggern ist schon seit vielen Jahren eine gängige und bewährte Praxis in der Hydrologie. Wasserstände lassen sich jederzeit und in zuvor eingestellten Messintervallen aktuell digital in Datenbanken übertragen. Diese Messsonden können relativ problemlos mit Temperatur- und Leitfähigkeitssensoren erweitert werden.

In der aktuellen Diskussion über Stickstoffeinträge aus landwirtschaftlichen Quellen in das Grundwasser kommt die bisher weniger verbreitete In-situ-Messung von Beschaffenheitsparametern in den Fokus der Grundwasserüberwachung. Die Länder Brandenburg, Thüringen und Bayern haben erste Erfahrungen mit Nitratsonden gesammelt.

Im Regelfall werden an Beschaffenheitsmessstellen der Landesmessnetze ein bis zwei Grundwasserbeprobungen im Jahr (Frühjahr/Herbst) realisiert, die die Grundlage langjähriger Beschaffenheitsganglinien bilden. Oft weisen diese Nitratganglinien einen großen Schwankungsbereich auf, der auf zeitlich befristete und unterschiedlich intensive Eintragsereignisse im Zustrom der Messstelle zurückzuführen ist, wie z. B. Niederschlagsereignisse, Wasserstandsänderungen und landwirtschaftliche Düngungen. Mit zwei Messungen im Jahr lässt sich eine derartige innerjährliche Nitratdynamik im Grundwasser jedoch nur unscharf wiedergeben. Um den Stickstoffeintrag in das Grundwasser besser nachvollziehen zu können und eine effektive Maßnahmenplanung mit direktem Bezug zum Stickstoffeintragsgeschehen zu bekommen, ist daher die Verdichtung der Messreihen durch kürzere Messintervalle ein zweckmäßiger Lösungsansatz.

Die Nitratsonden wurden in geeigneten Grundwassermessstellen mit unterschiedlichen hydrogeologischen Bedingungen im Rahmen von Pilotversuchen getestet. Die Testmessstellen erfüllen

folgende Kriterien: Filteroberkante bis maximal 8 m u GOK im oberen Grundwasserleiter, gute und schnelle Erreichbarkeit, mehrjährige Beschaffenheits- und Wasserstandsmessungen, Nitratkonzentration über 50 mg/l, Ausbaudurchmesser mindestens DN65. Die Konzentrationsdifferenzen zwischen zwei halbjährlichen Beprobungsterminen erreichen über 80 mg/l und deuten auf hohe Nitrateintragsdynamiken in den Grundwasserleitern hin.

Nach mehrmonatigen Testphasen wurden je Sonde tausende Nitratmessungen (4-8 Werte pro Tag) durchgeführt und über das Mobilfunknetz übertragen.

Die Sondenmesswerte wurden mit nach konventioneller Probennahme ermittelten Laborwerten verglichen. Es ließen sich gute Übereinstimmungen der Labor- und Sondenmesswerte feststellen. Die auftretenden Abweichungen zwischen dem Labormesswert und dem zuvor gemessenen Sondenmesswert betragen bis zu 20 mg/l bzw. liegen bei max.14 %. Sie können mit dem sich durch die Pumpprobennahme einstellenden vergrößerten vertikalen und horizontalen Grundwasserzstrombereich erklären lassen.

Durch den Einsatz der Nitratsonde konnten erhebliche Konzentrationsänderungen für Nitrat innerhalb weniger Tage nachgewiesen werden. Die Ursachen für diese Schwankungen bzw. eine klare Zuordnung der Nitrateintragsquelle sind bisher nicht im Detail bekannt. Es bestehen jedoch Hypothesen, dass Niederschlagsereignisse, Schneeschmelze und landwirtschaftliche Bewirtschaftung einen direkten zeitlichen Bezug zur Nitratkonzentration haben. Lange Verweil- und Fließzeiten des Sicker- bzw. Grundwassers von mehreren Jahren können dagegen die Zuordnung von Stickstoffeintragsereignisse an den Nitratkonzentrationsverlauf im Grundwasser erschweren bzw. verhindern. Die Testphasen mit den Nitratsonden verlief nahezu störungsfrei. Der Einsatz der Sonde eignet sich insbesondere in nitratgefährdeten Gebieten mit hoher Konzentrationsdynamik. Die Messstellen sollten grundwasserspiegelnah in unbedeckten Grundwasserleitern mit jungen neugebildeten Grundwässern sowie in Gebieten mit geringer Verweilzeit des Sickerwassers und gut durchströmten Grundwasserleitern verfiltert sein. Die Messergebnisse können hier zum besseren Verständnis der Nitratdynamik und zur Ableitung geeigneter Maßnahmen zur Nitratreduzierung beitragen. Die Nitratsonde kann jedoch die „klassische“ Beprobung und Laboranalytik nicht ersetzen. In allen drei Bundesländern ist ein weiterer Einsatz der Nitratsonden in geeigneten Grundwassermessstellen geplant.

Messstelle Barchfeld (Nitratsonde)

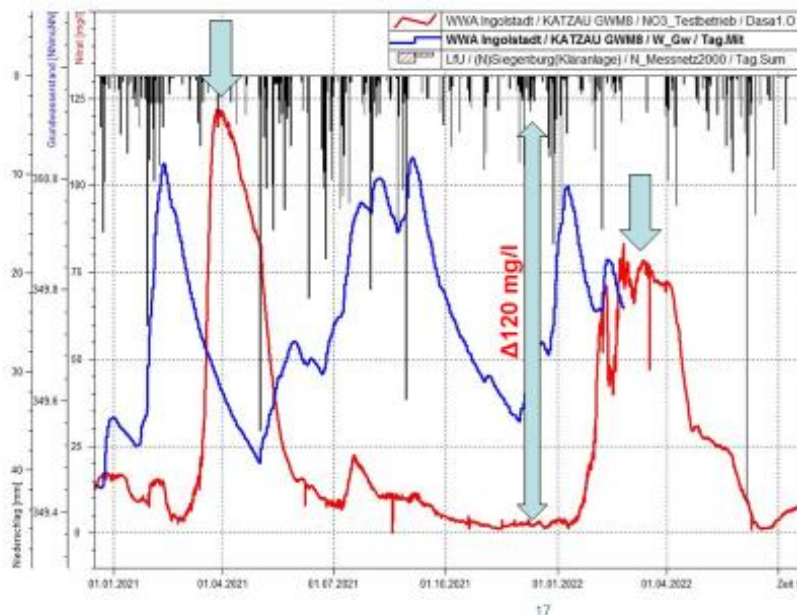


- Grundwasserschwankungen haben Einfluss auf die Nitratkonzentration
- hier erzeugen hohe Grundwasserstände erhöhte Nitratkonzentrationen, durch das Lösen/die Mobilisierung von Nitrat aus dem oberflächennahen Bereich
- auch Niederschlagsereignisse zeigen sprunghafte Anstiege der Nitratkonzentration, durch Mobilisierung von Nitrat aus der ungesättigten Zone

Pilotversuch: kontinuierliche Messung der Nitratgehalte

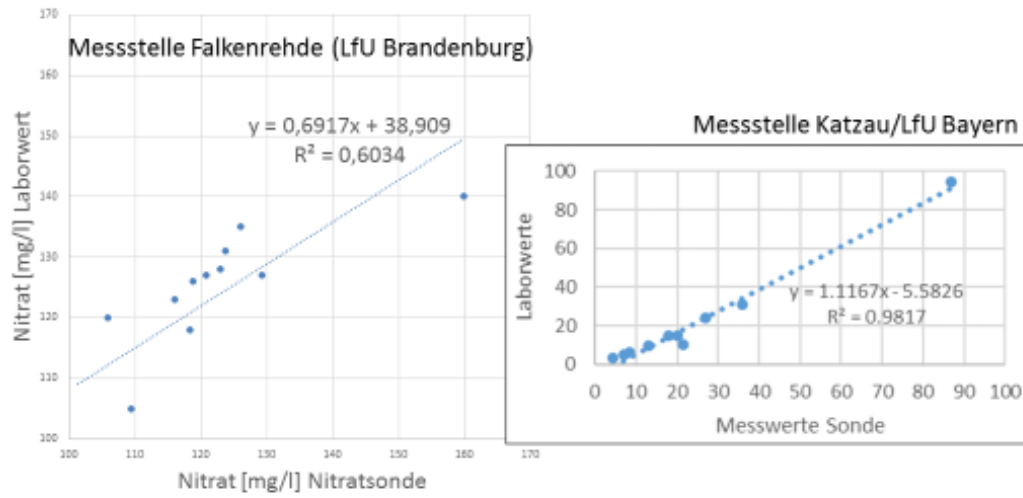


Messdaten (NO₃⁻, Grundwasserstand, Niederschlag)



- Messzeitraum Dez 2020 – Aug 2022 (Niederschlag; schwarz, Grundwasserstand: blau, Nitrat: rot)
- NO₃⁻ Dynamik: rd. 3 – 123 mg/l
- Nitratpeak 2021 von Mar-Apr
- Nitratpeak 2022 von Feb-Apr
- Kein eindeutiger Zusammenhang mit Grundwasserständen

Korrelation Nitratsonde vs. Laborwerte





MARTIN-LUTHER-UNIVERSITÄT
HALLE-WITTENBERG

LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE



Freistaat
SACHSEN

Abteilung Wasser, Boden, Wertstoffe

Zur Wetterwarte 11, 01109 Dresden

Internet: www.lfulg.sachsen.de

Bearbeiter: Heiko Ihling, Jakob Rößger
E-Mail: Heiko.Ihling@smekul.sachsen.de; jakob.roessger@student.uni-halle.de
Tel.: 0351 8928-4310; Fax: 0351 8928-4099; 01775577098
Redaktionsschluss: 26.08.2022

Altersdatierung und Denitrifikation an Grundwassermessstellen

Das Sächsische Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) führte in Zusammenarbeit mit dem Helmholz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ) der Abteilung Catchment Hydrology eine Auswertung der im Zeitraum 2019 - 2020 gewonnenen Stickstoffexzessdaten mittels N₂-Ar-Methode, Tritium-Helium-Altersdaten und hydrochemischen Messreihen durch, um die Evaluierung der Denitrifikationspotentiale in den Grundwasserleitern (GWL) ausgewählter Messstellen unter dem Gesichtspunkt der vorherrschenden Nitratbelastungssituation zu forcieren.

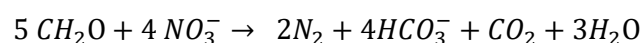
Im Rahmen der Umsetzung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie bis 2027 und dem Anspruch eines kontinuierlich physiko-chemisch sauberen Trinkwassers nach der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) zeigt mit Blick auf den Parameter Nitrat deutlichen Handlungsbedarf.

Für die integrale Auswertung standen isotopenhydrologische Daten des Stickstoffexzesses und des Grundwasseralters im Einklang mit den hydrologischen-, hydrogeologischen und hydrochemischen Daten von **34 Grundwassermessstellen** des Freistaates Sachsen zur Verfügung. Diese wurden nicht nach ihren Zustrombereichen betrachtet, sondern stellen eine punktuelle heterogene Verteilung über Sachsen dar. Daher sollte in Bezug auf die hydrogeologische Situation eine integrale Auswertung der zur Verfügung gestellten Daten zur Charakterisierung der Denitrifikationspotentiale in Sachsens GWL erfolgen. Dies geschah auf der Basis hydrochemischer Messreihen und deren qualitativer Auswertung mit der Verknüpfung isotopenhydrologischer Tracerdaten zum Stickstoffexzess und der mittleren Verweilzeit. Des Weiteren standen Landnutzungsdaten aus dem Corine Land Cover Datensatz aus dem Jahr 2018, sowie Daten zur Nitratimmissionskulisse des LfULG von 2021 zur Überprüfung des räumlichen Zusammenhangs zur Verfügung.

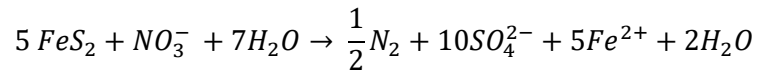
Ziel war es ein Prozessverständnis der Denitrifikationspotentiale in den Grundwasserleitern von Sachsen unabhängig der Zustrombereiche zu den Grundwassermessstellen im Zusammenhang verschiedener Landnutzungsformen und Bodenvergesellschaftungen zu gewinnen. Es konnte festgestellt werden, dass der dominante Denitrifikationsprozess autotroph (chemolithotroph) ist und 45 % der Grundwassermessstellen ein rezentes Abbaupotential aufweisen. Des Weiteren wurde an 60 % der untersuchten Grundwassermessstellen ein mittleres bis niedriges **gesichertes Denitrifikationspotential** bestimmt, welche jedoch außerhalb der stark nitratbelasteten Gebiete (Nitratkonzentrationen > 50 mg/l) liegen. Ein gesichertes Denitrifikationspotential liegt vor, wenn es eine Übereinstimmung der hydrochemischen Bewertung durch die Korrelation zwischen Redoxpotential und Sauerstoff im Einklang mit einem gemessenen Stickstoffexzess mittels N₂-Ar-Methode gibt. Die Korrelation zwischen Redoxpotential und Sauerstoff ist im Vergleich zu den nicht redoxsensitiven Parametern (Eisen oder Nitrat) und Sauerstoff am höchsten und bringt mit diesen hydrochemischen Bewertungs-methoden die besten abgrenzbaren Ergebnisse (HYDOR, 2017). Durch diese Korrelation wird bestätigt, dass bei niedrigen Redoxpotentialen und Sauerstoffgehalten kein Nitrat aufgrund der möglichen Denitrifikationsprozesse anzutreffen ist. Die Landnutzungsform Ackerland besaß neben den höchsten Nitratkonzentrationen (Mittelwert: 66 mg/l) auch die höchsten Denitrifikationsraten (Mittelwert: 6 mg N/l). Der durchschnittliche Stickstoffexzess in den einzelnen Bodenvergesellschaftungen war in Braunerden (6,14 mg N/l) und Kolluvisolen (5,83 mg N/l) am größten. Zudem konnten geeignete hydrochemische Schwellenwerte der milieucharakterisierenden Parameter Redoxpotential und Sauerstoff im Grundwasser zur Bewertung eines Denitrifikationspotentials ermittelt werden.

Der Denitrifikationsprozess ist ein geochemisch und mikrobiell katalysierter Abbauprozess, bei dem unter anaeroben Bedingungen im Grundwasser gelöstes Nitrat über mehrere Zwischenreaktionen (Redoxreaktionen) zu molekularem Stickstoff reduziert wird. Dafür muss das Sediment des Grundwasserleiters über ein ausreichendes Nitratabbauvermögen verfügen, welches durch die Gehalte an reduktiven Phasen der einzelnen Schichten im GWL bestimmt wird (DVGW, 2015). Zudem sind bei den verschiedenen Zwischenschritten der Nitratreduktion zu Stickstoff unterschiedliche Bakteriengemeinschaften nötig, welche je nach Art und Zusammensetzung eine hohe Diversität erreichen können (GRIEBLER & LUEDERS, 2009). Generell wird anhand der im GWL verfügbaren Reduktionsmittel in zwei verschiedene Denitrifikationsarten unterschieden:

1. **Heterotrophe (chemoorganotrophe) Denitrifikation**, bei deren Reaktion organische kohlenstoffhaltige Verbindungen als Elektronenakzeptor anstelle des Sauerstoffs verbraucht werden:



2. **Autotrophe (chemolithotrophe) Denitrifikation**, bei deren Reaktion anorganisches reaktives Material in Form von Schwefel-Disulfidverbindungen (Pyrit, Markasit) verbraucht wird:



Die autotrophe Denitrifikation konnte dabei als Hauptmechanismus in den oberflächennahen Grundwasserleitern Deutschlands identifiziert werden (HYDOR, 2017; SMITH et al., 1994, ROESSGER et al. 2021).

Der Begriff „Grundwasseralter“ oder „Altersdatierung“ stützt sich auf die Auswertung von im grundwassergebundenen (^3H , ^3He), beziehungsweise wassergelösten (^{14}C , ^{36}Cl , ^{40}Ar) chemischen inerten Isotopen (Umwelttracer) zur Bestimmung der seit der Grundwasserneubildung vergangenen Verweilzeit (NEUKUM et al., 2020), welche einer bestimmten Zerfallsdynamik unterliegen. Somit besitzen diese Umwelttracer unterschiedliche Zeitskalen zur Rekonstruktion der im Grundwasserleiter vorherrschenden Altersverteilung. Man spricht dabei von einer Altersverteilung in einer Grundwasserprobe, da physikalisch-chemische Prozesse, wie Dispersion und Diffusion zu einer Vermischung der Grundwässer neueren Alters führt (NEUKUM et al., 2020). Des Weiteren müssen für den Parameter Grundwasserdynamik zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit verschiedene Modelle angenommen werden (Pistonflow-Modell, Exponential-Pistonflow-Modell). Daher ergeben sich unterschiedliche Begrifflichkeiten und Randbedingungen bei der Anwendung im Hinblick auf die tracerspezifische Aussagekraft der Methodik. Die Tritium-Helium-Methode nach SÜLTENFUSS & MASSMANN (2004) bietet sich aufgrund der Weiterentwicklung vieler Analyseverfahren der letzten Jahrzehnte als eine verlässliche Methode zur Altersbestimmung junger Grundwässer (1 – 40 Jahre) an. Dabei werden die in einer Grundwasserprobe gemessenen Tritiumkonzentrationen (^3H) seinem Zerfallsprodukt Helium (^3He) ins Verhältnis gesetzt, so dass man mit der bekannten Tritiumhalbwertszeit von 12,32 Jahren die mittlere Verweilzeit des neugebildeten Grundwassers durch die Annahme eines Piston-Flow-Modells unabhängig der atmosphärischen Eintragsbedingungen datieren kann.

Die durch den niedersächsischen Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (NLWKN) entwickelte isopenhydrologische Stickstoff-Argon-Methode lässt anhand des Verhältnisses von dem gemessenen Exzess-Stickstoff zum konservativen Tracer Argon in einer Grundwasserprobe einen Rückschluss auf die abgebaute Nitratmenge (Stickstoffexzess) und die bei der Grundwasserneubildung eingetragene Nitratmenge, die sogenannte Nitrateintragskonzentration (NO_3t_0), zu. Damit lässt sich ein Nitratabbau direkt quantifizieren. Zieht man die mittlere Grundwasserverweilzeit hinzu, lassen sich die jährlichen Nitratabbauraten berechnen. Diese stellen jedoch nur sogenannte „Mindestraten“ dar, da die Betrachtung des Fließweges vom Ort der Grundwasserneubildung bis zur Denitrifikationsfront nicht berücksichtigt oder nur modellhaft angenommen wird und somit die bereits abgelaufenen Abbauprozesse unterschlagen werden (NLWKN, 2012).

Bevor die Evaluierung der Denitrifikationspotentiale erfolgte, wurden die vorherrschenden Grundwassermilieubedingungen an den jeweiligen GWM charakterisiert. Zu den untersuchten Parametern zählten: Redoxpotential, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Nitrat, Ammonium, Gesamtstickstoff, Sulfat, Hydrogenkarbonat, Chlorid, Eisen, Mangan und der gelöste organische Kohlenstoff (DOC). Des Weiteren erfolgte der Nachweis einer Redoxzonierung als Hinweis auf eine geochemische Schichtung im Grundwasserkörper durch Prüfung der Filtermitte unterhalb der Grundwasseroberfläche im Zusammenhang mit den Nitratkonzentrationen. An 68 % der GWM konnten zudem niedrige Sauerstoffgehalte $< 2 \text{ mg/l}$ gemessen werden, so dass ihnen eine hohe Nitratabbauwahrscheinlichkeit zugeordnet werden konnte.

Unter Betrachtung aller Parameter ließ sich ein überwiegend reduzierendes Milieu in den Grundwasserleitern ausweisen. Somit waren die Bedingungen für eine Denitrifikation grundsätzlich gegeben. Trotzdem findet sich eine klare Gruppierung der milieucharakterisierenden Parameter für oxische (hohes Redoxpotential und hohe Sauerstoffgehalte) und reduzierende (niedriges Redoxpotential und niedrige Sauerstoffgehalte) wieder. Durch die heterogene räumliche Verteilung der GWM treten daher lokal oxische und reduzierende Bedingungen auf, die unter den gegebenen Standortbedingungen im weiteren Verlauf dieser Arbeit evaluiert wurden. Hinzukam, dass die chemischen Indikatorparameter für eine Identifizierung des Denitrifikationsprozesses (Hydrogenkarbonat, Sulfat, Chlorid) im Durchschnitt immer über den ubiquitär bestimmten Hintergrundwerten liegen, so dass im Anschluss durch die Ganglinienanalyse diese Prozesse identifiziert werden konnten. Zudem wurde eine Redoxzonierung durch den Zusammenhang zwischen Lage der Filtermitte unterhalb der Grundwasseroberfläche und der Nitratkonzentrationen als Voraussetzung für eine Denitrifikation nachgewiesen.

Für die Ermittlung der Art des Denitrifikationsprozesses wurden die hydrochemischen Messreihen der milieucharakterisierenden Parameter aus mindestens fünf Jahren für eine **Ganglinienanalyse** genutzt, um ein Denitrifikationspotential abzuleiten (HYDOR 2017). Anhand der Entwicklung beider Konzentrationsverhältnisse zu den Nitratkonzentrationsverhältnissen kann dann der heterotrophe und autotrophe Abbauprozess identifiziert werden. Zudem muss eine gleichzeitige Betrachtung der Chloridganglinie erfolgen, da der gleichzeitige Anstieg mit den Sulfatkonzentrationen einen Eintrag anthropogener Herkunft anzeigt. Bei der Analyse wurden erst die geochemischen Milieubedingungen anhand der Zeitverläufe des Redoxpotentials und der Sauerstoffkonzentrationen beschrieben und anschließend die Verlaufskurven der Ganglinien von Hydrogenkarbonat und Sulfat betrachtet. Von reduzierenden Bedingungen wird ausgegangen, wenn die Redoxpotentiale $< 200 \text{ mV}$ und die Sauerstoffgehalte unter 2 mg/l liegen. Findet in einer GWM kein Nitratintrag statt, ändert sich der Kurvenverlauf nicht und die Verlaufskurven der Ganglinien der chemischen Parameter Hydrogencarbonat und Sulfat zeigen keine Anzeichen eines Denitrifikationsprozesses. In Grundwasserleitern mit fehlenden Abbaupotentialen steigen neben den Nitratkonzentrationen auch die Sulfat- und Chloridkonzentrationen durch eingetragene Wirtschaftsdünger an (HYDOR, 2017). Die Erschöpfung eines vorhandenen Abbaupotentials geht mit einem Nitratkonzentrationsanstieg bei gleichbleibenden Chloridgehalten einher. Bei einem vorhandenen Abbaupotential steigen die Sulfat-

und/oder Hydrogencarbonatkonzentrationen an, was mit einem Absinken der Nitratkonzentrationen verbunden ist. Die Eisengehalte fließen mit in die Bewertung ein, da bei einem chemolithotrophen Abbau Eisen(II) freigesetzt wird.

Des Weiteren erfolgte die Hydrochemische Bewertung nach CREMER (2015). Die hydrochemische Bewertung nach CREMER (2015) ist eine Methode zur Abschätzung der „Lebensdauer“ und Identifizierung einer chemolithotrophen Denitrifikation durch die zeitliche Differenz des molaren Sulfat/Chlorid-Verhältnisses einer hydrochemischen Messreihe. Dabei werden die einzelnen Sulfat/Chlorid-Verhältnisse einer Zeitreihe ermittelt und anschließend die Differenz des Minimal- und Maximalquotienten berechnet. Mit dem Vergleich zu dem Referenzverhältnis kann dann anhand des Anstiegs des Verhältnisses durch eine Sulfatfreisetzung auf die chemolithotrophe Denitrifikation geschlossen werden, da sich die Chlorid-konzentrationen nicht ändern.

Als letztes erfolgte eine Überprüfung des räumlichen Zusammenhangs zwischen Stickstoffexzess je Landnutzung und Bodengesellschaft durch den Vergleich der Varianzen und Standardabweichungen. Insgesamt führte dies zu folgenden Ergebnissen:

1. Bei der Identifikation des Denitrifikationsprozesses war der dominante Prozess in den GWM die autotrophe (chemolithotrophe) Denitrifikation. Bei 42 % der untersuchten GWM wurde eine Kombination beider Denitrifikationsarten festgestellt. Nur 3 % der untersuchten Messstellen wiesen eine alleinige heterotrophe (chemoorganotrophe) Denitrifikation auf. Durch die hydrochemische Bewertung nach CREMER (2015) konnte in 45 % der Messstellen ein rezentes autotrophes Abbaupotential zugeordnet werden, wohingegen 55 % ein abnehmendes Potential aufweisen.
2. Die alleinige Auswertung der Stickstoffexzessdaten ergab, dass an 82 % der GWM ein aktiver Nitratabbau gemessen werden konnte (Mittelwert: 5 mg/l). Hydrogeologisch ist ein leichter Trend nicht nitratabbauender GWM in den Bezugseinheiten der fluviatilen und glazifluviatilen Ablagerungen der Elster- und Weichselkaltzeit zu erkennen. Im Vergleich dazu wurden in den glazifluviatilen Ablagerungen der Saalekaltzeit in 43 % der untersuchten GWM kein Nitratabbau nach dem Eintrag der initialen Nitratkonzentration gemessen, was wiederum 25 % der untersuchten GWM ausmacht. Des Weiteren konnten in den Bezugseinheiten der elster- und weichselkaltzeitlichen Schmelzwasserablagerungen neben dem geringen Nitratabbau auch ein moderater Nitratabbau, insbesondere für die weichselkaltzeitlichen Ablagerungen, festgestellt werden.
3. Durch die Kombination der hydrochemischen Bewertung mittels Redoxpotential und Sauerstoff im Einklang mit den Stickstoffexzessdaten der N₂-Ar-Methode wurde nur in 60 % der GWM ein mittleres bis niedriges gesichertes Denitrifikationspotential bestimmt. Des Weiteren wies nur rund ein Viertel der Messstellen ein hohes gesichertes Denitrifikationspotential auf. Diese liegen jedoch alle außerhalb der nitratbelasteten Gebiete der Nitratimmissionskulisse von 2021 für den Freistaat Sachsen. Die eingetragenen Nitratinitialkonzentrationen konnten nur zu 50 % durch

Denitrifikationsprozesse abgebaut werden, was einem geringen Abbau entspricht. Die Mindestraten bzw. Verweilzeiten lagen jeweils durchschnittlich im mittleren Bereich mit jeweils 2 - 5 mg N/Jahr bzw. 5 - 20 Jahre.

4. Die räumliche Interpretation des untersuchten Datenbestandes ergab für die Landnutzungsform Ackerland die höchsten Nitratkonzentrationen und Denitrifikationsraten. Aufgrund der hohen Abundanz der Sulfatkonzentrationen wird vermutet, dass das Abbauvermögen der oberflächennahen elster- und saaleiszeitlich geprägten Grundwasserleiter in Hinblick auf die autotrophe Denitrifikation stark schwankend ist. Darüber hinaus dominierte der Stickstoffexzess bei den Bodengesellschaften Braunerde und Kolluvisole. Gley- und Lessivierte Böden besaßen trotz der erhöhten DOC-Konzentrationen im Grundwasser und den aus der Literatur zugesprochenen guten Denitrifikationseigenschaften (ZWEIG et al., 2006; HYDOR, 2017) niedrigere gemessene Stickstoffexzesse. Dies bestätigt die Untersuchungen von DVGW (2015), wonach die DOC-Konzentrationen als Indikator für eine heterotrophe Denitrifikation in den meisten Wassergewinnungsgebieten vernachlässigt werden können.

Für ein weiteres zukünftiges Vorgehen bei der Bewertung der Denitrifikationspotentiale im Grundwasserleiter und der Bestimmung der mittleren Verweilzeit (Grundwasseralter) im Zusammenhang mit der für Sachsen bevorstehenden Nitratimmissionskulisse wurde auf Basis der hydrochemischen Schwellenwerte der Parameter Nitrat, Sauerstoff und Redoxpotential ein Probennahmeschema erstellt. Dies sollte bei der weiteren Untersuchung der staatlichen GWM und bei bevorstehenden Altersbestimmungen des Messnetzes in Betracht gezogen werden. Neben der erforderlichen Tritium-Helium-Altersbestimmung werden bei der Erstanalyse der Grundwasserproben die zur Denitrifikation erforderlichen Grundwassermilieubedingungen anhand der Schwellenwerte der Parameter Nitrat, Sauerstoff und Redoxpotential bewertet, um anschließend weitere isotopehydrologische Untersuchungen (z.B.: N₂-Ar-Methode) zur Bewertung des Denitrifikationspotentials und zur Identifizierung der Nitrateintragsquellen ($\delta^{18}\text{O-NO}_3, \delta^{15}\text{N-NO}_3$) durchzuführen.

Literatur

CREMER (2015): Nitrat im Grundwasser – Konzentrationsniveau, Abbauprozesse und Abbaupotential im Tätigkeitsbereich des Erftverbands.

DVGW (2015): Abschlussbericht - Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleiter. DVGW, Förderkennzeichen W 1/06/08. DVGW. Bonn. August 2013.

GRIEBLER & LUEDERS (2009): Microbial biodiversity in groundwater ecosystems. In: Freshwater Biology 54 (4), S. 649–677.

HYDOR (2017): Charakterisierung der Milieubedingungen im Grundwasser als Voraussetzung für die Quantifizierung des Nitratabbauvermögens in Sachsen-Anhalt.

NEUKUM et. al. (2020): BGR: Standortauswahl 9S2019070000 - Ausschlusskriterium Grundwasseralter (Abschlussbericht).

NWLKN (2012): Messung des Exzess-N₂ im Grundwasser mit der N₂/Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz. Grundwasser – Band 15. Hrsg. Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz. Norden. 1. Auflage. August 2012.

ROESSGER et. al. (2021): Altersdatierung und Denitrifikation an Grundwassermessstellen. LfULG-Schriftenreihe, Heft 11/2022. Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie. Dresden. 22.12.2021.

SUELTFUSS & MASSMANN (2004): Datierung mit der ³He-Tritium-Methode am Beispiel der Uferfiltration im Oderbruch. In: Grundwasser 9 (4), S. 221–234.

ZWEIG et. al. (2006): Diffuse Belastung von Grundwasserkörpern in Sachsen. In: Wasserwirtschaft 96 (6), S. 20–25.



Abteilung Pflanzenschutz

Müllroser Chaussee 54, 15236 Frankfurt Oder
Internet: lelf.brandenburg.de und <https://www.isip.de/>

Bearbeiter: Michael Morgenstern
E-Mail: michael.morgenstern@lelf.brandenburg.de
Tel.: 0335 606762107; Fax: 0331 275484038
Redaktionsschluss: 29.07.2022

Befundaufklärung bei Pflanzenschutzmittelnachweisen im Grundwasser

Der Schutz des Grundwassers vor Pflanzenschutzmitteleinträgen ist ein Grundanliegen beim Einsatz der Pflanzenschutzmitteln.

Wenn es aber trotzdem zu Grenzwertüberschreitungen im Grundwasser kommt, ordnet die Zulassungsbehörde eine Fundaufklärung durch den Zulassungsinhaber zur Abklärung der Ursachen an. Das Verfahren wurde in den letzten Jahren gestrafft und überarbeitet.

Im hier vorgestellten Fall einer Befundaufklärung durch den Pflanzenschutzdienst Brandenburg im Umfeld des Wasserwerks Oschätzchen ab 2015, handelt es sich dagegen um den Versuch, auffällige Grundwasserbefunde mit nicht relevanten Metaboliten (nrM) der Wirkstoffe S- Metolachlor und Metazachlor aufzuklären und nach Möglichkeit abzustellen.

Ausgangspunkt der Aktivitäten waren sehr hohe Nitratwerte von ~85 mg/l Nitrat im Vorfeld des Trinkwasserschutzgebietes und auch der Nachweis der nicht relevanten Metabolite (nrM) S- Metolachlorsäure und Metazachlorsulfonsäure. Die Wirkstoffe dazu finden Anwendung bei der Unkrautbekämpfung von Mais und Winterraps.

In mehreren Beratungen von regionalen Behörden und zuständigen Fachbehörden des Landes Brandenburg –darunter des Pflanzenschutzdienstes im LELF- wurden Maßnahmen besprochen und Informationen und Ergebnisse ausgetauscht.

Das Wasserwerk Oschätzchen fördert das Grundwasser für die Trinkwasserversorgung im Süden Brandenburgs (Elsterwerda und Bad Liebenwerda sowie Umfeld) aus einem flach anstehenden ungeschützten Grundwasserleiter. Als Besonderheit ist hier die Lage des Trinkwassergebietes direkt an der Grenze zu Sachsen und die vorherrschende Grundwasserfließrichtung von Süd nach Nord zu nennen.

Die Nachweise der nrM S-Metolachlorsäure und Metazachlorsulfonsäure bewegten sich oberhalb des gesundheitlichen Orientierungswertes (GOW) von 3 µg/l für nrM aber noch deutlich unter dem Eingreifwert von 10µg/l. An der Probenentnahmestelle P1 im Vorfeld der Trinkwasserschutzzone lagen die Werte z.B. für S-Metolachlorsäure bei drei Messungen im Januar, Juni und Dezember 2015 bei 5,4; 4,53 und 4,49 µg/l und für Metazachlorsulfonsäure bei einer Messung im Dezember 2015 bei 5,97µg/l.

Damit ist keine gesundheitliche Gefährdung für das Grund- bzw. Trinkwasser zu befürchten, die Stoffe sind aber trotzdem im Grundwasser unerwünscht.

Vom Pflanzenschutzdienst wurden die Landwirtschaftsbetriebe mit Flächen im Schutzgebiet bzw. am Rand des Schutzgebietes ermittelt und zur Ermittlung der angebauten Kulturen und des tatsächlichen Herbizideinsatzes kontrolliert. Keiner der Betriebe hat die entsprechenden PSM in 2015 und zwei Jahre davor eingesetzt. In den entnommenen Bodenproben wurden die Wirkstoffe analysiert, konnten aber nicht nachgewiesen werden. Die Betriebe wurden über die Befundlage und über alternative Einsatzstrategien zur Unkrautbekämpfung aufgeklärt.

Mit der gleichen Zielrichtung hat der Pflanzenschutzdienst des Freistaates Sachsen die an der Grenze zum Trinkwasserschutzgebiet Oschätzchen wirtschaftenden Landwirtschaftsbetriebe aufgeklärt und geschult.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass die Information und Zusammenarbeit der regionalen Fach- und kommunalen Behörden sowie der Landesbehörden sowie auch der Pflanzenschutzdienste über Landesgrenzen hinweg erfolgreich war. Die landwirtschaftlichen Unternehmen im Umfeld des Wasserwerks bzw. des Trinkwasserschutzgebietes wurden auch dort kontrolliert, über die Problemlage und auch über alternative Maßnahmen informiert.

Die Auswirkungen veränderter Bewirtschaftungsstrategien lassen sich allerdings nicht kurzfristig im Grundwasser feststellen. Es braucht dazu „einen langen Atem“.

Die Qualität des Trinkwassers des Wasserwerks Oschätzchen war und ist nicht gefährdet.

Im Reinwasserausgang des Wasserwerks wurde z.B. im Oktober und Dezember 2018 der nrM S-Metolachlorsäure mit 0,333 und 0,234 µg/l und S-Metolachlor-Sulfonsäure mit 0,234 und 0,23 µg/l weit unterhalb des GOW analysiert.

Bearbeiter: Ronald Krieg
E-Mail: ronald.krieg@ufz.de
Tel.: 0345-558 5228
Redaktionsschluss: 26.August 2022

Auswirkungen von Wetterextremen auf die Mobilisierung von Stoffen in hydrologischen Systemen

Ronald Krieg, Christin Müller und Kay Knöller

Die natürliche Klimavariabilität war in den letzten Jahren Stresseinwirkungen mit extremen Charakter ausgesetzt. Neben Hochwasser führten Dürreperioden zu existenzbedrohlichen Zuständen. Dürreextreme hatten in niederschlagsarmen Gebieten sehr schnell sichtbare und messbare Auswirkungen (Mishra & Singh 2010; Bernhofer et al. 2015; Zhang et al. 2017, Aslam et al. 2018). Der Harz ist als nördlichstes Mittelgebirge Deutschlands mit etwa 1.600 mm/Jahr eines der niederschlagsreichsten Gebiete Deutschlands. In Abhängigkeit von der Ausrichtung der Hauptniederschläge von West nach Ost existiert jedoch ein hoher vertikaler Gradient der Niederschlagsmengen (Lee- Effekt). Somit ist das nordöstliche Harzvorland als Mitteldeutsches Trockengebiet mit Jahresniederschlägen von 450 bis 530 mm geeignet, um Klimaveränderungen mit hoher natürlicher Hintergrundvariabilität zu beschreiben (Maruschke 2018). Das nördliche Harzvorland bildet einen eigenen Klimabezirk aus. Aktuelle Modellierungen aus WETTERREG +A1B zeigen für 2011 bis 2040 eine Abnahme der Niederschlagsmengen im östlichen Harzvorland von 5 bis 15% voraus. Die Gebirgsböden im Hochharz haben geringe Speicherkoeffizienten. Das anfallende Niederschlagswasser fließt sehr schnell in die Vorfluter ab.

Untersuchungen

Neben den quantitativen Änderungen der hydrologischen Fließdynamiken war zu untersuchen, welche qualitativen Variabilitäten für die Inhaltsstoffe von Oberflächenwasser zu erwarten waren und wie bzw. ob sich diese im Grundwasser wiederfinden. Die Nutzung von Isotopenuntersuchungen am Nitrat sollen die Stoffflüsse im Oberflächen- und Grundwasser unterstützen (Savard et al. 2010).

Untersuchungsgebiet

Beginnend auf der höchsten Erhebung des Harzes, dem Brocken wurde das gesamte Bode-Einzugsgebiet (EZG) seit 2012 bis 2017 an 133 Vorflutern auf einer Fläche von ca. 3.200 km² untersucht (Müller 2018; Müller et al. 2016; 2018).

Ab 2018 wurden vier ausgewählte Flusseinzugsgebiete (EZG) für ein intensives Monitoring ausgewählt (Holtemme, Ilse, Sauerbach Meisdorf und Ströbecker Fliess). Dazu wurden in den dazugehörigen Grundwasserleitern 24 Grundwassermessstellen ausgewählt sowie 11 Niederschlagsstationen und 10 Bodenmesspunkte errichtet.

Die hier vorgestellten Ergebnisse erschließen das EZG der Holtemme mit 47 km Flusslänge auf einer Größe von 278 km² mit drei quartären Grundwasserleitern (GWL 64; 65 und 67). Zum Monitoringprogramm im Holtemme EZG gehören 10 GWMS, 4 Messpunkte im Oberflächenwasser und 7 Niederschlagsstationen.

Ergebnisse

Während der Dürreperiode 2018 bis 2020 waren die Wasserstandspegel der Holtemme im Mittellauf zunehmend länger unter dem mittleren Wasserstand der Vergleichsjahre 1972-2016 (MQ 1,31 m³/s). Während im Vergleichszeitraum an 251 Tagen/ Jahr der MQ unterschritten wurde, waren es 2018 bereits 262 Tage, 2019: 280 Tage und 2020: 311 Tage. Hauptursache waren die Niederschlagsdefizite bis zu 45% des Jahresniederschlages.

Der Nitratgehalt des Oberflächenwassers sank während der Dürreperioden in Abstromrichtung (14,5 auf 10,1 mg/l). Nach Wiederanstieg des Abflusses in 2021 stieg auch die Nitratkonzentration sehr schnell wieder an. Da die Saisonalität der Fließpfade während der Trockenphase unverändert war, kommt nur die Bodenpassage als Remobilisierungszone in Frage. Vermutlich werden mit verstärkter Schneeschmelze und ansteigenden Niederschlagsmengen in 2021 die vorausgegangenen Applikationen aus der Landwirtschaft mobilisiert und oberflächlich sehr schnell eingespült. Die Landnutzung, Bodenbewirtschaftung und Bodenfeuchte sind die Hauptfaktoren zur Regulierung des Nitratgehaltes im Oberflächenwasser nach Dürreperioden. Für die zunehmende Trockenheit und wachsenden Bodenstress bedeutet dies eine Veränderung oder Anpassung von landwirtschaftlichen Managementmaßnahmen. Fruchtfolge, Bodenbearbeitung, Nährstoffbilanzierung und Einhaltung von Schutzabständen sind Schwerpunkte für zukünftige Managementmaßnahmen. Jedoch gehören zur Gesamtbetrachtung ebenfalls die Inputgrößen für Stoffe aus Klärwerken und Industrie.

Die Grundwasserstände im Holtemme- EZG waren in der gesamten Dürrephase tendenziell sinkend. Die oberflächennahen GWMS wiesen eine typische jahreszeitliche Schwankung auf, jedoch konnte eine zunehmende Dämpfung der Wiederauffüllung der GWL im Winter beobachtet werden. Auch hier war wie beim Oberflächenwasser die Bodenpassage eine limitierende Größe für die Grundwasserneubildung, neben ausbleibenden Niederschlägen. Der Beginn des Wiederanstieges im Grundwasser im Herbst/ Winter verlagerte sich innerhalb von drei Dürrejahren zum Jahresende hin.

Die Jahresverläufe der oberflächennahen GW- Stande glichen in der Amplitudenausprägung dem Verlauf vor der Dürre, jedoch etwa 50 cm tiefer als im Vergleichszeitraum 1994- 2017.

Diese Tendenz war bei oberflächenfernen GW-Ständen (> 10 m uGOK) nicht so stark ausgeprägt. Es konnten in 2018 und 2019 noch Auffülfefekte der GWL verzeichnet werden, jedoch mit einer sehr geringen Amplitude und tendenziell fallenden Wasserständen. Im dritten Dürrejahr 2020 konnte trotz starker einzelner Niederschlagsereignisse überhaupt keine Reaktion im GWL aufgezeichnet werden. Die Grundwasserstände fielen auf das Niveau des langjährigen Niedrigwasserstandes und erholten sich auch 2021 nicht von dieser absinkenden Tendenz.

Bemerkenswert war der übereinstimmende Rückgang des Nitratgehaltes in oberflächennahen und - fernen GWL. Innerhalb von drei Dürrejahren konnte ein Rückgang um nahezu 50 % der Ausgangskonzentration von Nitrat gemessen werden, während die Chlorid- Konzentration auf gleichbleibendem Niveau blieb. Die Ursache wird in einer fehlenden Nachlieferung von Nitrat bei gleichzeitigem Abbau der Nitrat- Pools gesehen. Nach der Dürreperiode war innerhalb von 5 Monaten noch keine Nitratanreicherung festgestellt worden. Hier wird der Verzögerungseffekt der Bodenpassage wirksam, während wie oben beschrieben der schnelle Abfluss von Regenwasser zu einem sofortigen Reaktionsbild im Fluss führte. Hinzu kommen gelöste Stoffe von Pflanzenresten im Oberboden, die nicht verrotten konnten.

Konsequenzen für hydrologische Systeme

In Abhängigkeit vom Niederschlag und der Bodensättigung verlaufen die Nährstoffänderungen in den Kompartimenten Oberflächenwasser und Grundwasser unterschiedlich. Generell wurde in Dürrezeiten in beiden Kompartimenten eine Abnahme des Nitratgehaltes festgestellt.

Die Isotopensignaturen für $\delta^{15}\text{N-NO}_3^-$ und $\delta^{18}\text{O-NO}_3^-$ wiesen im Quellbereich von Flüssen eine klare Zuordnung zu Niederschlagswasser auf, jedoch einhergehend mit tendenziell steigenden Nitratgehalten. Im Abstrom dagegen wird der Landnutzungseffekt sichtbar, aber es konnte eine abfallende Nitratkonzentration festgestellt werden. Das Nitrat wird in Dürreperioden im Boden gespeichert und bei Wiedereinsetzen von Niederschlägen sofort mobilisiert.

Im Gegensatz dazu ist im Grundwasser diese schnelle Reaktion auch ein Jahr nach der Dürreperiode nicht erkennbar. Neben absinkenden Wasserständen geht eine Nitratreduktion (Denitrifizierung) einher. Wann dieser Trend und in welcher Stärke sich umkehrt, können nur Beobachtungen der nächsten Jahre aufzeigen. Hypothetisch wird erwartet, dass mit steigendem GW- Stand auch der Nitratgehalt ansteigt, jedoch nicht in der Stärke wie vor der Dürre.

Während und nach Dürreperioden sind besonders die Maßnahmen der Landnutzung und des landwirtschaftlichen Managements entscheidend für zukünftige Nährstofffrachten in Flüssen und Speichern im Grundwasser. Hier wird eine effektive Reserve für die zukünftige Nitratreduktion in hydrologischen Systemen gesehen.

Literatur:

Aslam, R.A.; Shrestha, S.; Pandey, V.P. (2018): Groundwater vulnerability to climate change: A review of the assessment methodology. *Science of The Total Environment*, Volume 612, 2018, 853-875

Bernhofer, C., Hänsel, S., Schaller, A.; Pluntke, T. (2015): Untersuchungen zur Erfassung und Charakterisierung von meteorologischer Trockenheit. Schriftenreihe des LfLUG Sachsen, Heft 7/2015, 1-20

Maruschke, J-M. (2018): Erfassung und Bewertung von Dürren in Sachsen-Anhalt (1951 – 2015) mittels verschiedener Indikatoren bzw. Parameter bezogen auf ausgewählte Anwendungsbereiche. *Hercynia N. F.* 51/1; 30-57

Mishra, A.K., Singh, P.S. (2010): A review of drought concepts. *Journal of Hydrology* 391 (2010) 202-216

Müller, C. (2018): Isotope patterns of trace large scale Nitrogen fluxes and flow dynamics in a European river catchment. Diss. Univ. Halle/S., <http://dx.doi.org/10.25673/2252>

Mueller C, Zink M, Samaniego L, Krieg R, Merz R, Rode M, Knöller K (2016): Discharge Driven Nitrogen Dynamics in a Mesoscale River Basin As Constrained by Stable Isotope Patterns, *Environmental Science and Technology*, DOI: 10.1021/acs.est.6b01057

Müller C, Musolff A, Strachauer U, Brauns M, Tarasova L, Merz R, Knöller K (2018): Tomography of anthropogenic nitrate contribution along a mesoscale river, *Science of the Total Environment*, Volume 615, pages 773–783

Savard, M.M. et al. (2010): Nitrate isotopes unveil distinct seasonal N-sources and the critical role of crop residues in groundwater contamination

Zangh, X., Chen, N., Li, J., Chen, Z., Niyogi, D. (2017): Multi-sensor integrated framework and index for agricultural drought monitoring. *Remote Sensing of Environment* 188 (2017) 141- 163



Referat 83 Hydrogeologie, Bodenkunde
Carl-August-Allee 8-10, 99423 Weimar
Internet: www.tlubn.thueringen.de

Bearbeiter: Annett Peters
E-Mail: annett.peters@tlubn.thueringen.de
Tel.: +49 361 57 3941 635; Fax: +49 361 57 3941 666
Redaktionsschluss: 07.09.2022

Auswertung von Grundwasserdaten im Kontext zur aktuellen Niedrigwassersituation

Um den Einfluss der klimatischen Veränderungen auf das Grundwasser systematisch beurteilen zu können, wurde in Thüringen ein statistisches Auswerteverfahren angewandt, das die spezifische Hydrodynamik der unterschiedlichen Grundwasserleitertypen berücksichtigen kann. Dazu wurden aus dem Grundwasserstandsmessnetz des TLUBN repräsentative Messstellen ausgewählt, die eine Charakterisierung aller wichtigen Grundwasserleiter Thüringens hinsichtlich des Grundwasserstands und ihrer Schwankungsbreiten erlauben. Diese Messstellen erschließen das obere nutzbare Grundwasserstockwerk und müssen über möglichst lückenlose und lange Zeitreihen verfügen (mindestens seit 1981). Außerdem sollten Sie nicht durch künstliche Entnahmen oder Einleitungen beeinflusst sein.

Vor einer Beurteilung der Grundwasserstände sind zuerst für jede Messstelle die langjährigen Grundwasserstände in einem 30jährigen Referenzzeitraum auszuwerten. Dieser Referenzzeitraum liegt zwischen dem 01.01.1981 und dem 31.12.2010. Für jeden Monat des Referenzzeitraums werden die ermittelten Grundwasserstände statistisch bewertet und klassifiziert. Somit steht für jede Grundwassermessstelle der charakteristische Jahresgang als Bewertungsgrundlage zur Verfügung. Im Ergebnis liefert der Vergleich der aktuellen Grundwasserstände mit den langjährig ermittelten Referenzzeiten eine statistisch gesicherte Bewertung des betrachteten Zeitpunktes.

Diese Auswertemethodik, die in Thüringen seit knapp sechs Jahren angewendet wird, wurde in die Landesdatenbank FIS-Gewässer implementiert, so dass direkt beim Eingang neuer Messwerte - nach erfolgter Plausibilitätsprüfung - eine entsprechende Einstufung vorgenommen werden kann.

Ursprünglich wurde diese Methodik bereits im Jahr 2015 für das gesamte Elbeinzugsgebiet durch die Fachgruppen der IKSE (Internationalen Kommission zum Schutz der Elbe) gemeinsam mit den tschechischen Kollegen abgestimmt und auf ausgewählte Grundwassermessstellen angewendet. Die Ergebnisse für die Jahre 2015 und 2018 können in den beiden vorliegenden Publikationen eingesehen werden:

1. https://www.ikse-mkol.org/fileadmin/media/user_upload/D/06_Publikationen/02a_Niedrigwasser/2017_IKSE-NW-2015.pdf
2. https://www.ikse-mkol.org/fileadmin/media/user_upload/D/06_Publikationen/02a_Niedrigwasser/2022_IKSE-NW-2018.pdf

Mit Hilfe dieser Klassifikationen werden neben der Messstellen-bezogenen Auswertung auch Bewertungen der landesweiten Grundwasserstandsentwicklung ermöglicht.

Seit Beginn des Jahres 2022 stellt das TLUBN die klassifizierten Grundwasserstände jeweils für den Vormonat flächendeckend zur Verfügung. Die nachfolgende Abbildung 1 zeigt beispielsweise die Einstufung der Grundwasserstände für den Monat Juli 2022. Hier wird deutlich, dass die Mehrzahl der Grundwassermessstellen einen extrem niedrigen Grundwasserstand aufweist. Knapp 80% der Messstellen befinden sich im Niveau niedriger bis extrem niedriger Grundwasserstände.

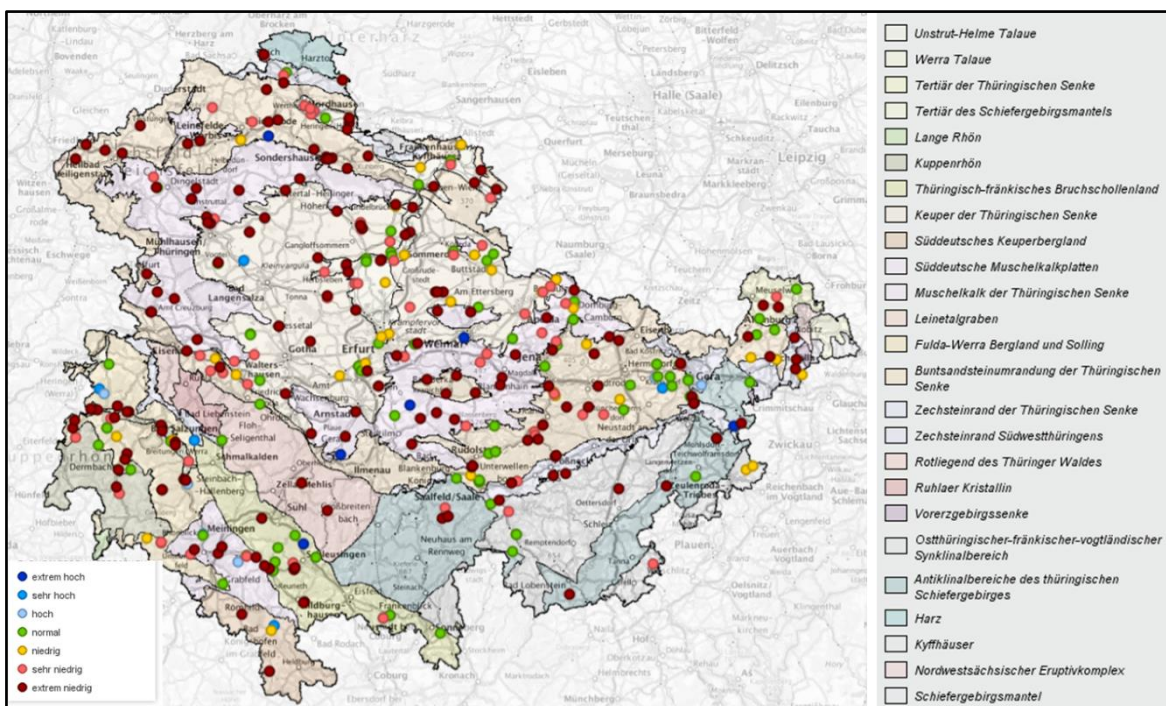


Abbildung 1: Grundwasserstände in Thüringen im Monat Juli 2022 (<https://tlubn.thueringen.de/kartendienst>)

Zahlreiche Messstellen unterschreiten im Juli 2022 sogar das Minimum aus der Referenzperiode (siehe Abbildung 2).

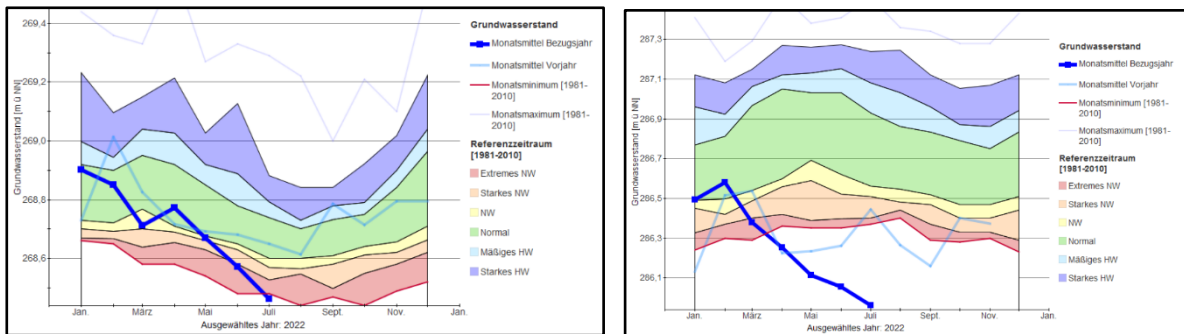


Abbildung 2: links: Messstelle in Bad Berka (GWL: Quartär): der Juli-Wert 2022 unterschreitet das Minimum der Referenzperiode; rechts: Messstelle in Tannroda (GWL: Unterer Buntsandstein): bereits im April 2022 wird das Minimum unterschritten.

Betrachtet man weiter zurückliegenden Zeiträume, so gab es immer wieder Jahre mit extrem niedrigen Grundwasserständen. Langjährige Auswertungen der Grundwasserstände belegen, dass beispielsweise in einzelnen Jahren (z. B. 1964 oder 1976), aber auch mehrere Jahre in Folge (z. B. 1990 bis 1993) ähnlich niedrige Grundwasserstände bzw. lokal sogar noch niedrigere Grundwasserstände in Thüringen auftraten als in den vergangenen vier bis fünf Jahren. Allerdings zeigt sich auch, dass im vergangenen Jahrzehnt die Tendenz zugenommen hat, dass mehrere Jahre in Folge niedrige Grundwasserstände beobachtet werden (Abbildung 3), während Jahre mit überwiegend hohen Grundwasserständen nur noch vereinzelt auftreten (wie z. B. 2010 oder 2013).

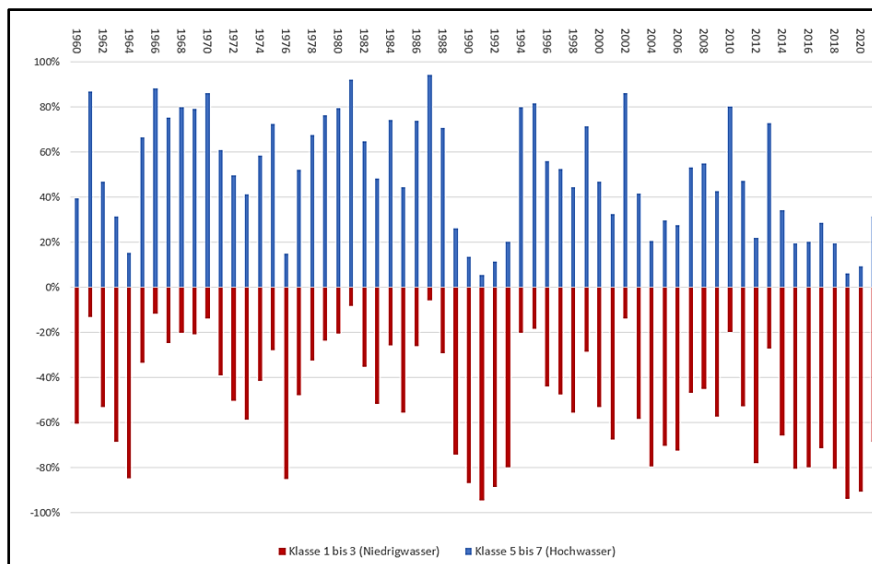


Abbildung 3: prozentuale Abweichung der Grundwasserstände vom normalen Grundwasserstand für den Betrachtungszeitraum 1960 bis 2021

Die genannten Messwerte finden Eingang in das instationäre Grundwasserströmungsmodell Thüringens (gekoppelt mit einem Wasserhaushaltsmodell) und stellen eine wichtige Kalibriergröße dar. Das Modell wird jährlich aktualisiert und liefert neben einer zeitlich hochaufgelösten Grundwasserneubildung (mindestens auf Monatsbasis) Informationen zu der sich verändernden Grundwasserdynamik inkl. aktueller Grundwasserflurabstände.

Mit diesen Informationen steht nicht zuletzt ein wesentlicher Baustein für eine korrekte Einschätzung der ständig verfügbaren Grundwasserressource zur Verfügung. Diese ist eine wichtige Grundlage für Bilanzentscheidungen bei Grundwasserentnahmen und muss kontinuierlich auf die aktuellen klimatischen Bedingungen angepasst werden. Damit auch langfristig die gestatteten mittleren Grundwasserentnahmen die verfügbaren Grundwasserressourcen nicht überschreiten, werden in Thüringen derzeit auch die möglichen Veränderungen der Grundwasserdarangebote unter Berücksichtigung ausgewählter Klimaprojektionsberechnungen (RCP 2.6 „Klimaschutzszenario“ und RCP8.5 „Weiterwie-bisher“-Szenario) ermittelt. Die Berechnungen liefern eine erste Abschätzung für die nahe (2021-2050), mittlere (2051-2070) und ferne Zukunft (2071-2100).



HGN Beratungsgesellschaft mbH

Landesamt für Umwelt Brandenburg

Neuendorfstr. 20d, 16761 Hennigsdorf
Internet: www.hgn-beratung.de

Postfach 601061, 14 410 Potsdam
www.lfu.brandenburg.de

Bearbeiter: Dr. Falk Bednorz; Marco Meinert, Angela Hermsdorf

E-Mail: f.bednorz@hgn-beratung.de; m.meinert@hgn-beratung.de; angela.hermsdorf@lfu.brandenburg.de

Tel.: 03302 2022 602

Redaktionsschluss: 06.09.2022

Bilanzierung Grundwasserdargebot Brandenburg

Schaffung eines WEB-Gis-basierten Werkzeugs im wasserrechtlichen Vollzug

Mit dem ständig zunehmenden Bedarf an Grundwasser (GW), insbesondere in dicht besiedelten Regionen und in der Landwirtschaft, stehen der natürlichen Begrenzung des GW-Dargebots eine Vielzahl anthropogener Eingriffe gegenüber. Eine wichtige Aufgabe der Wasserwirtschaft ist daher, zielgerichtet Vorausplanungen durchzuführen, Nutzungskonflikte und nachteilige Beeinflussungen, wie eine Überbeanspruchung des GW-Dargebotes mit sinkenden GW-Ständen, zu vermeiden und ein verfügbares GW-Dargebot für die Zukunft in guter Quantität und Qualität zu sichern. Erst durch die Erfassung und optimale Nutzung vorhandener GW-Vorräte kann einer Überbelastung des GW-Systems vorgebeugt und somit verhindert werden. Als Grundsatz für eine nachhaltige Nutzung des GW-Vorkommens gilt, dem System langfristig nicht mehr Wasser zu entziehen als auf natürlichem Wege neu gebildet wird, wobei ein ökologischer Mindestabfluss erhalten bleiben muss. Dieser Ansatz spielt gerade im Rahmen der Veränderung der klimatischen Rahmenbedingungen eine wichtige Rolle, um die GW-Ressourcen schonend zu bedienen und auch für spätere Generationen zu sichern. In Europa wird der rechtliche Rahmen für den chemischen und mengenmäßigen Zustand des Grundwassers durch die Europäische Wasserrahmenrichtlinie (WRRL, Richtlinie 2000/60/EG) und die Grundwasserrichtlinie (Richtlinie 2006/118/EG) abgesteckt. Diese beiden Richtlinien werden in Deutschland durch die Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung, GrwV vom November 2010) umgesetzt und haben letztlich zum Ziel, einen guten chemischen und mengenmäßigen Zustand des GW zu erreichen.

Um diesen fachlichen und gesetzlichen Hintergründen gerecht zu werden bedeutet das, hinreichende Grundlagen zu schaffen und detaillierte Kenntnis zu haben, um diese guten Zustände im Grundwasser langfristig zu bewahren.

Die Durchführung einer landesweiten Grundwasserbilanzierung einschließlich unmittelbar angrenzender Bereiche wurde 2021 vom LfU Brandenburg beauftragt. Dieses Vorhaben beinhaltet die folgenden Schwerpunkte:

1. Datenrecherche und -bewertung

- **Wasserbuch, Abflüsse LfU, Wasser- und Schifffahrtsverwaltung (WSA) und benachbarter Länder, Ermittlung Überleitungen, Trend Wasserstände, Vorratserkundungen, Bilanzierungsmethoden und Daten benachbarter BL (GW-Neubildung und Wasserrechte, Abflüsse), Übernahme Daten zum ökol. Mindestabfluss**
- **GIS-Implementierung**

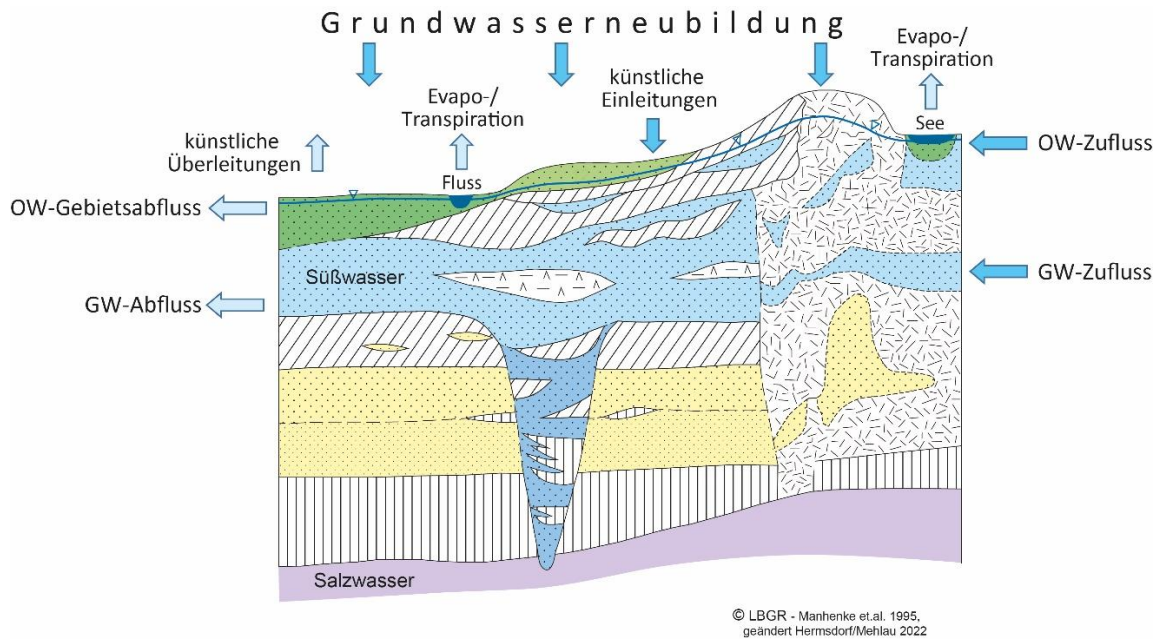
Im Rahmen der Grundwasserbilanzierung war zunächst eine Recherche zum aktuellen Gesamtüberblick der vorhandenen Daten u. a. zum nutzbaren Dargebot des Grundwassers zu erstellen. Hierzu wurden vorliegende Datenerhebungen aus den Grundwasservorratsprognosen aus den 1990er Jahren für Ostbrandenburg, Potsdam und Südtteil Brandenburg, untergeordnet Neubrandenburg und Schwerin, sowie Daten und Unterlagen des Landesamtes für Umwelt Brandenburg (LfU) und des Landesamtes für Bergbau, Geologie und Rohstoffe Brandenburg (LBGR) recherchiert und in einer Datenbank hinterlegt.

Es wurden weiterhin die Abflussdaten, Überleitungen, Informationen hauptsächlich zu den GW-Entnahmedaten und GW-Neubildungsdaten recherchiert und erfasst. Um nicht Datenbrüche an den Landesgrenzen zu erhalten, wurden die anliegenden Bundesländer in einem Puffergebiet und Berlin ganz berücksichtigt

2. Datenauswertung / Bilanzierung

- **Aufbau Datenbank, Bilanzierungsmatrix, Zuordnung Bilanzpegel, Ausweisung nicht nutzbarer Bereiche,**
- **Aufstellung Gesamtwasserbilanz, iterative Prüfung Plausibilität und Aktualisierung einzelner Bilanzglieder,**
- **Anschließend Grundwasserbilanzierung, Ermittlung des verfügbaren und noch nutzbaren GW-Dargebotes für mittlere Verhältnisse**
- **Ermittlung des Auslastungsgrades für die Bilanzgebiete**
- **Trendbewertung Landesmessstellen nach Grimm-Strehle (klimabereinigt)**
- **Berechnung der Bilanzgebiets-Auslastung für Trockenwetterverhältnisse**
- **Berechnung der Bilanzgebiets-Auslastung für Klimaprojektion 2031 - 2060**

Im Ergebnis der umfangreichen Datenrecherche wurde eine Bilanzierung nach Einzugsgebieten sowie Teileinzugsgebieten angebunden an die Oberflächengewässer (OW), sowie nach den ausgewiesenen Grundwasserkörpern entsprechend Wasserrahmenrichtlinie unter Berücksichtigung von Daten zur GW-Neubildung (BAGROV_GLUGLA) und zu GW-Entnahmen durchgeführt. Für die Grundwasserbilanzierung wurden vom LfU, Daten mit den ökologischen Mindestabflüssen für die betreffenden Bilanzpegel der Bilanzgebiete übergeben.



Methodische Grundlage der Bearbeitung ist die in den 1980er Jahren von MEINERT/WEDER entwickelte und angewandte Methodik der Grundwasservorratsprognose zur einheitlichen Bilanzierung von Grund- und Oberflächenwasser durch Verknüpfung natürlicher, hydrologischer und wasserwirtschaftlicher Bilanzglieder des Wasserkreislaufes.

Grundannahme der Methodik ist die naturgegebene Einheit von Grund- und Oberflächenwasserressourcen. Aus diesem Grund muss ein Grundwasservorrats- bzw. Dargebotsnachweis auf regional kontrollfähige wasserhaushaltliche und wasserwirtschaftliche Bilanzen zurückgeführt werden. Die Ein- und Ausgangsgrößen für die einheitliche Bilanzierung sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt.

3. Erarbeitung von Steckbriefen für die Bilanzgebiete

Für jedes Bilanzgebiet wurde ein Steckbrief mit Lageplan, Bilanzgliedern und verfügbarem Dargebot für mittlere Verhältnisse, Trockenwetterverhältnisse und für das Klimaszenario (RCP 8.5) 2031-2060 erstellt.

4. WEB-GIS Werkzeug

Die Ergebnisse der Bilanzierung sollen von den Unteren Wasserbehörden der Landkreise als auch der Oberen Wasserbehörde Brandenburgs als einheitliche Grundlage für die GW-Bilanzierung und die weitere Vergabe und Überprüfung von Wasserrechten mittels

behördenübergreifendem Web-GIS-Werkzeug genutzt werden. Die Gestaltung und Einrichtung des WEB-GIS ist inzwischen durch die Fa. IDU IT+Umwelt GmbH Zittau realisiert. Derzeit erfolgt ein Testlauf in drei Landkreisen.

Ausblick:

Nach dem Testlauf erfolgt eine Anpassung und Verfügbarmachung des WEB-GIS-Tools für alle Unteren und Oberen Wasserbehörden Brandenburgs.

Aufgrund ständiger Veränderungen im Rahmen von wasserrechtlichen Genehmigungsverfahren ist eine regelmäßige Aktualisierung der Bilanzen bei Neueinträgen im elektronischen Wasserbuch geplant.

Daraus ergibt sich eine Nachführung der Bilanzierung für mittlere Verhältnisse in 5-Jahres-Schritten mit aktualisierter Grundwasserneubildung, GW-Dynamik, OW Abflüsse; nächste Zeitreihe 1990 bis 2020 einschließlich einer Aktualisierung Bilanzierung für Trockenwetterverhältnisse und Klimaszenarien.

Eine Vertiefung der fachlichen Zusammenarbeit mit den benachbarten Bundesländern bzgl. Informations- und Datenaustausch zur Bilanzierung im Grundwasser ist angestrebt.

FB31-Messnetzbetrieb Wasser, Meteorologie und Lysimeter Brandis

Lysimeterweg 1-3, 04821 Brandis

Internet: www.bful.sachsen.de

Bearbeiter: Stefan Werisch
E-Mail: Stefan.Werisch@smekul.sachsen.de
Tel.: 034292 529-312; Fax: 034292 529-399
Redaktionsschluss: 07.09.2022

Auswertung von stabilen Isotopen an Lysimetern

Einleitung

In der Lysimeterstation Brandis werden seit 1980 kontinuierlich die maßgeblichen Bodenwasserhaushaltsgrößen auf verschiedenen Bodentypen unter einheitlichen klimatischen Randbedingungen beobachtet. Da sich alle Böden unter einheitlicher landwirtschaftlicher Nutzung befinden, werden zusätzlich die Stoffbilanzen erfasst. Insbesondere die Stickstoffbilanz landwirtschaftlicher Systeme steht bei aktuellen Bemühungen im Gewässer- und Grundwasserschutz im Fokus. Es besteht die Hoffnung, dass eine ausgeglichene Stickstoffbilanz zu einem reduzierten Austrag von Nitrat in das Grundwasser führen kann.

Ein herausragender Vorteil von Lysimetern ist die direkte Erfassung des Sickerwassers, also dem Wasser welches dem Grundwasser zufließt. Die Grundwasserneubildung kann mit Lysimetern nicht nur sehr genau quantifiziert werden, sondern durch entsprechende Laboranalytik auch hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe untersucht werden. Somit bieten Lysimeter den großen Vorteil, dass sie den Austrag von Stickstoff mit der Grundwasserneubildung direkt quantifizierbar, sondern auch bilanzierbar machen.

Auf Basis der nun mehr als 40 jährigen Untersuchung der Stickstoffbilanzen auf verschiedenen Bodentypen ist leider festzustellen, dass diese Beziehung zwischen Input-Überschuss (N-Saldo) und Nitrataustrag keineswegs so klar erscheint wie oft angenommen wird. Vielmehr können bisher, trotz seit Mitte der 90er verbesserter Bewirtschaftung im Sinne des Stickstoffsaldos, keine Verbesserungen im sickerwassergebundenen Stickstoffaustrag festgestellt werden.

Informationen die über die reine Betrachtung von Input-Output-Beziehungen hinausgehen, können durch die Analyse von stabilen Isotopen gewonnen werden. Konkret kann die Analyse einen relevanten Beitrag zur Beantwortung wichtiger Fragen für die erfolgreiche Umsetzung von Maßnahmenprogrammen leisten:

1. Welchen Herkunftsraum hat Nitratstickstoff in der Grundwasserneubildung/Grundwasser ?
2. Was sind die maßgebenden Prozesse für den Nitrataustrag mit der Grundwasserneubildung ?
3. In welchem zeitlichen Zusammenhang stehen landwirtschaftliche Bewirtschaftung und Stickstoffaustrag ?

Nachfolgend sollen die Probenahme und Grundlagen der Isotopenanalyse, Voraussetzungen für die Zuordnung der Quellen, sowie exemplarische Ergebnisse aus den Analysen der Brandiser Sickerwässer erläutert werden.

Grundlagen und Möglichkeiten der Analyse der Stabilisotope von ^{15}N und ^{18}O von Nitrat im Sicker- und Grundwasser

Bei Isotopen handelt es sich um Atome des selben Elementes mit einer unterschiedlichen Anzahl von Neutronen. Aufgrund der unterschiedlichen Neutronenzahl der verschiedenen Isotope eines Elementes unterscheiden diese sich auch in ihren Atommassen (Kendall, 1998). Die Kennzeichnung von Isotopen erfolgt durch die Angabe ihrer Atommassen (Summe aus Protonen und Neutronen) als Hochzeichen vor dem Elementbuchstaben.

Vom Stickstoff existieren zwei stabile Isotope, er kommt hauptsächlich als ^{14}N und seltener als schwereres ^{15}N in der Umwelt vor. Selbiges gilt für Sauerstoff, welcher hauptsächlich als ^{16}O vorliegt und seltener als ^{18}O . Isotopensignaturen, also das Verhältnis vom schwerem zum leichten Isotop eines Elements ($R = ^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$), werden üblicherweise in der Delta-Notation angegeben (Kendall und McDonnell, 1998). In der Delta-Notation wird das Verhältnis von schweren zu leichten Isotopen in einer Probe (R_P) in Relation zu diesem Verhältnis eines Standards (R_S) gesetzt und in ‰ angegeben:

$$\delta [\text{‰}] = (R_P / R_S - 1) * 1000$$

Folglich bedeutet ein positiver delta-Wert ein höheres Isotopenverhältnis der Probe als im Standard, die Probe enthält also verhältnismäßig mehr schwere Isotope eines Elements. Im nachfolgenden Text wird der delta-Wert auch als Isotopensignatur bezeichnet. Weiterhin ist anzumerken, dass die Isotopensignatur lediglich Aussagen über die Isotopenverhältnisse trifft und keine Aussagen über Stoffkonzentrationen oder -mengen zulässt.

Aufgrund der unterschiedlichen Atommassen zwischen leichten und schweren Isotopen eines Elementes ergeben sich geringfügige Unterschiede in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Vor allem sind Moleküle welche schwere Isotope eines Elementes enthalten stabiler, als Moleküle welche nur aus leichten Isotopen bestehen (Kendall und McDonnell, 1998; Robinson 2001)

Voraussetzung für die Ableitung der maßgeblichen Quellen des Nitrats

Lassen sich spezifische Isotopensignaturen (Delta-Werte) der potentiellen Quellen eines Stoffes identifizieren, kann aufgrund eines beobachteten Verhältnisses im Analyseprodukt auf dessen Ursprung zurückgeschlossen werden (Kendall, 1998). Weiterhin können, unter Anwendung eines geeigneten mixing models, die Anteile der verschiedenen Quellen im Analyseprodukt geschätzt werden (Robinson, 2001; Philips and Gregg, 2003; Parnell et al., 2010). Darüber hinaus kann ebenfalls auf potentielle Umwandlungsprozesse geschlossen werden, die auf diesen Stoff eingewirkt haben, solange das Fraktionierungsverhältnis des Prozesses bekannt ist. Die typischen Quellen für das in der Grundwasserneubildung, unter landwirtschaftlichen Flächen, enthaltene Nitrat sind in Abbildung 6 dargestellt.

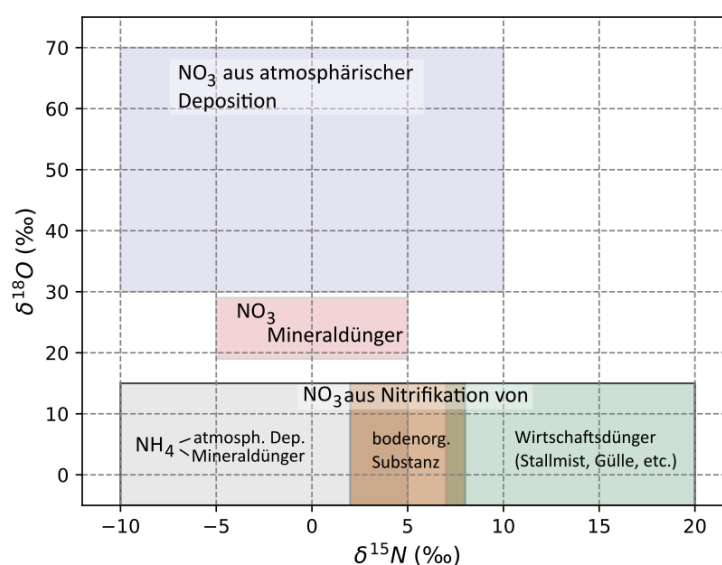


Abbildung 6: $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen typischer Nitratquellen in landwirtschaftlich genutzten Systemen. Grafik modifiziert nach Mongelli et al. (2013) mit Daten aus Xue et al. (2009). Die unteren drei Kästen beschreiben die Isotopensignaturen von Nitrat aus der Nitrifikation von Ammonium aus drei unterschiedlichen Quellen.

Bei diesen Quellen handelt es sich um Einträge aus der atmosphärischen Deposition (mit dem Niederschlag), mineralischen Düngemitteln und Nitrat aus der bodengebundenen Nitrifikation. Diese drei Hauptkompartimente lassen sich vor allem aufgrund ihrer deutlichen Unterschiede in den $\delta^{18}\text{O}$ - Signaturen unterscheiden. Eine Unterscheidung zwischen diesen drei Kompartimenten anhand der $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen ist schwierig bis unmöglich. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen erlauben allerdings eine qualitative Unterscheidung zwischen den im Boden ablaufenden Prozessen der Nitrifikation aus Ammonium (Dünger oder Niederschlag), der bodenorganischen Substanz selbst oder aus organischen Düngern tierischen Ursprungs (Gülle oder Stallmist). Letztlich basiert die Isotopenmethode Nitrat auf einer grafischen Einordnung der analysierten Probe in Bezug auf die potentiellen Quellen. Die Isotopenmethoden eignen sich daher vor allem für die Identifikation der Nitratquellen, der qualitativen

Schätzung der Anteile der verschiedenen Stickstoffquellen und weniger für quantitative Aussagen (Kendall, 2007).

Probenahme und Konservierung

Für die Gewinnung einer repräsentativen Wasserprobe zur Untersuchung der Nitratisotope können die üblichen Verfahren und Materialien genutzt werden, spezielle Rohre oder Sondermaterialien sind nicht notwendig. Von der Wasserprobe werden 40-50ml durch einen 0,2 µm Spritzenfilter filtriert und bis zur Analyse in einem Zentrifugenröhrchen eingefroren. Die minimale Nitratkonzentration in der Wasserprobe sollte 0,25mg/l überschreiten. Im eingefrorenen Zustand ist eine Lagerung möglich bevor die Proben gefroren in das Labor geliefert werden können.

Analytik

Generell erfolgt die Analyse der $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ Signaturen des Nitrats mit der sogenannten „Denitrifizier-Methode“. Dazu muss das im Wasser gelöste Nitrat vollständig in das gasförmige N_2O überführt werden (Casciotti2002, Stock 2020), was durch Denitrifikation mit Bakterien der Art *Pseudomonas aureofaciens* geschieht. Diese Bakterienkultur führt eine unvollständige Denitrifikation des vorhandenen NO_3 zu N_2O durch, da ihr das Gen zur Bildung des Enzyms Lachgasreduktase fehlt (Michalski et al., 2011, Haslun et al., 2018).

Die Analyse der Isotopenverhältnisse des gelösten Nitrats im Sickerwasser der Brandiser Lysimeter wurde im Institut für Grundwasserbewirtschaftung der TU Dresden durchgeführt. Am Institut für Grundwasserbewirtschaftung der TUD kommt ein neuartiges Verfahren (Stock et al., 2020) auf Basis der Kombination der Verfahren von Sigman et al. (2001), Coplen et al. (2012) und Zhu et al. (2018) zur Anwendung. Nach der mikrobiellen Aufbereitung der Proben wird die simultane Analyse von $\delta^{15}\text{N}$ und $\delta^{18}\text{O}$ mit einem Stabilisotopenmassenspektrometer des Typs DeltaV Plus durch Kopplung mit einer Gas-Bench II und einem Denitrifikationsset (alle Thermo Fisher Scientific) durchgeführt.

Beispielhafte Ergebnisse der Brandiser Lysimeter

In Brandis werden seit 2019 die Nitratströme von neun verschiedene Bodentypen zusätzlich hinsichtlich ihrer $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ Signaturen untersucht. Ziel ist die Identifikation der maßgeblichen Quellen des Nitrats im Sickerwasser. Eine grafische Einordnung der Isotopensignaturen ausgewählter Sickerwasserproben aus den Sickerwasserperioden der Jahre 2019, 2020 und 2021 ist in Abbildung 7 dargestellt. Aus dieser grafischen Einordnung wird deutlich sichtbar, dass die Isotopensignaturen aller analysierten Monatsmischproben Nitrat enthalten welches vor allem durch Nitrifikation im Boden entsteht. Die Stickstoffquelle für die Nitrifikation scheint ausschließlich der bodenorganische Pool des Lysimeters zu sein, da alle Punkte innerhalb der hellblauen Fläche liegen, welche den Bereich der im Boden vorgefunden $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen darstellt. Folglich kann für dieses Lysimeter festgestellt werden, dass im Beobachtungszeitraum keine direkte Auswaschung überschüssigen Düngernitrat beobachtet werden konnte, sondern das Nitrat vorwiegend aus dem bodenorganischen Pool stammt. Es besteht somit eine indirekte Beziehung zwischen Überschussnitrat und Stickstoffausträgen mit dem Sickerwasser über den bodenorganischen Pool. Diese Erkenntnis gilt für

alle der in Brandis untersuchten Böden im Untersuchungszeitraum und suggeriert, dass der Zusammenhang zwischen landwirtschaftlicher Bewirtschaftung und sickerwassergebundenem Stickstoffaustrag deutlich komplizierter ist, als häufig angenommen. Konkret zeigen die Isotopenuntersuchungen an den Lysimetern, dass (Werisch und Burghardt, 2021):

1. der bodenorganische Stickstoffpool eine wichtige Funktion als Stickstoffspeicher und Treiber der Stickstoffdynamiken in landwirtschaftlichen Böden spielt,
2. der Nitrataustrag mit dem Sickerwasser nicht direkt von den kurzfristigen Stickstoffsalden der Bewirtschaftung abhängt, sondern vielmehr von der langfristigen Entwicklung beeinflusst wird
3. die Aufenthaltszeit von Stickstoff im Boden wahrscheinlich deutlich höher als die Aufenthaltszeit des Bodenwassers ist.

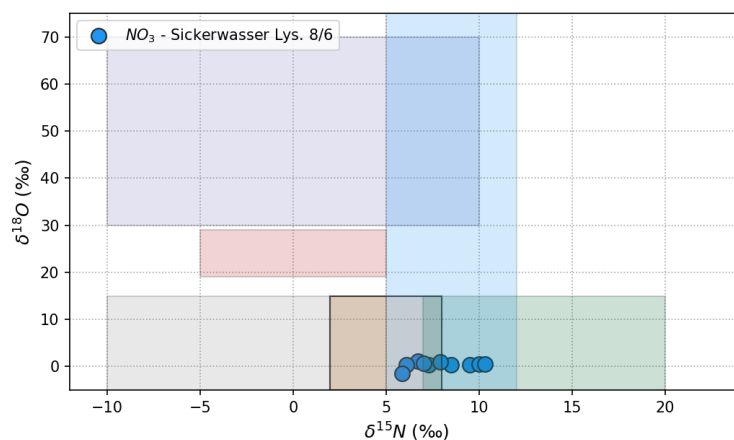


Abbildung 7: Einordnung der $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen des Sickerwassernitrats ausgewählter Monatsproben des Lysimeters 8/6. Die eingefärbten Flächen markieren die typischen Signaturen der potentiellen Quellen: atmosphärische Deposition (grau-blau, oben), mineralische Dünger (rot, mitte), Nitrifikation (grün, unten). Zusätzlich ist der tatsächliche Bereich der im Boden vorgefundenen $\delta^{15}\text{N}$ -Signaturen durch die hellblaue Fläche gekennzeichnet.

Möglichkeiten in der Grundwasseranalyse

Grundsätzlich ist die detaillierte Analyse und Interpretation der $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ Signaturen des Sickerwassernitrats zur quantitativen Aufklärung der maßgebenden Prozesse und Quellen nicht trivial. Dennoch ist die Anwendung der $\delta^{15}\text{N}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenanalytik für die Einordnung von Nitratkonzentrationen an Grundwassermessstellen ein geeignetes Werkzeug. Insbesondere kann die Methode einen Beitrag zur Aufklärung der Frage leisten ob an Messstellen niedrige Nitratkonzentrationen vorliegen, weil nur geringe Einträge stattfinden oder aber weil die Denitrifikation eine entscheidende Rolle spielt ?

Da bei der Denitrifikation vor allem Nitrat mit schweren Isotopen im Sickerwasser verbleibt, findet eine simultane Anreicherung von ^{15}N und ^{18}O im verbleibenden Nitrat statt, welche mit der vorgestellten Analyseverfahren sichtbar werden (Clark und Fritz, 1997, Kendall et al., 2008). Weiterhin kann an Messstellen mit hohen Nitratkonzentrationen eine erste Einschätzung möglicher Quellen und

maßgebender Prozesse erfolgen um auf deren Basis Maßnahmenprogramme zu entwickeln um zu einer zeitnahen Verbesserung der Wasserqualität zu kommen.

Die Untersuchungen in Brandis haben gezeigt, dass eine Beprobung der Böden (bspw. im Anstrom ausgewählter Messstellen) dringend geboten ist, da sich Böden unter längerer landwirtschaftlicher Bewirtschaftung doch deutlich in ihren Isotopensignaturen von den Angaben aus der Literatur unterscheiden können, insbesondere wenn in der Historie häufiger Wirtschaftsdünger eingesetzt wurde. Ohne die Kenntnis der tatsächlichen Isotopensignaturen der Böden, würde häufig Wirtschaftsdünger als Hauptquelle des Nitrats identifiziert werden, obwohl dies evtl. aus dem bodenorganischen Pool stammt. Eine falsche Zuordnung der Quellen birgt die Gefahr, dass in entsprechenden Gebieten falsche Maßnahmen zur Eintragsreduktion empfohlen werden.

Literatur

Casciotti, K., Sigmann, D., Galanter Hastings, M., Böhlke, J. und Hilkert, A. (2002): Measurement of the Oxygen Isotopic Composition of Nitrate in Seawater and Freshwater using the Denitrifier Method, *Analytical Chemistry*, 74, S. 4905-4912, doi: 10.1021/ac020113w

Clark, I. und P. Fritz (1997). Chapter 6: Groundwater Quality, in : *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Hrsg. von I. Clark und P. Fritz. CRC Press LLC. isbn: 9780429069574, doi: 10.1201/9781482242911.

Coplen, T. u. a. (2012). Determination of the $\delta^{15}\text{N}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of nitrate in Water. RSIL Lab Code 2900, USGS.

Haslun, J., Ostrom, N., Hegg, E, Ostrom, P. (2018): Estimation of isotope variation of N_2O during denitrification by *Pseudomonas aureofaciens* and *Pseudomonas chlororaphis*: implications for N_2O source apportionment, In: *Biogeosciences* 15, S. 3873-3882, doi: 10.5194/bg-15-3873-2018.

Kendall, C. und J. J. McDonnell (1998a): Chapter 2: Fundamentals of Isotope Geochemistry, In : *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, Hrsg. von C. Kendall und J. J. McDonnell, Elsevier, Amsterdam, ISBN: 978-0-444-81546-0.

Kendall, C. (2007): Chapter 12: Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems, In : *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, Hrsg. von R. Michener und K. Lajtha, Blackwell Publishing, Maiden. ISBN: 978-1-4051-2680-9.

Michalski, G., S. K. Bhattacharya und D. F. Mase (2011): Chapter 30: Oxygen Isotope Dynamics of Atmospheric Nitrate and its precursor Molecules, In : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Advances in Isotope Geochemistry*, Hrsg. von M. Baskaran. Springer-Verlag, Berlin. doi: 10.1007/978-3-642-10637-8-30.

Mongelli, G., M. Paternoster und R. Sinisi (2013): Assessing nitrate origin in a volcanic aquifer using a dual isotope approach, In: *International Journal of Environmental Science and Technology* 10, S. 1149-1156, doi:10.1007/s13762-012-0169-9.

Parnell, A., Inger, R., Bearhop, S., Jackson, A. (2010): Source Partitioning Using Stable Isotopes: Coping with too much variation In: *PLoS One* 5.3, e9672, doi: 10.1371/journal.pone.0009672.

Philips, D. L. und J. W. Gregg (2003): Source partitioning using stable isotopes: coping with too many sources, *Oecologia* 136, S. 261_269, doi: 10.1007/s00442-003-1218-3.

- Robinson, D. (2001): $\delta^{15}\text{N}$ as an integrator of the nitrogen cycle. In: Trends in Ecology and Evolution, 16.3, S. 153-162.
- Sigman, D., Casciotti, K., Andreani, M., Barford, C., Galanter, M., Böhlke, J. (2001): A Bacterial Method for the Nitrogen Isotopic Analysis of Nitrate in Seawater and Freshwater, In: Analytical Chemistry 73(17), S. 4145-45153, doi: 10.1021/ac010088e.
- Stock, P., S. Roder und D. Burghardt (2020): Further optimization of the denitrifier method for the rapid ^{15}N and ^{18}O analysis of nitrate in natural water samples, In: Rapid Communications in Mass Spectrometry 35, e8931, doi: 10.1002/rcm.8931.
- Werisch, S. und Burghardt, D. (2021): Identification of mechanisms controlling nitrogen export from agricultural lysimeters, In: 19. Gumpensteiner Lysimetertagung 2021, S. 71-78, ISBN: 978-3-902849-83-0
- Xue, D., Botte, J., De Baets, B., Avvoe, F., Nestler, A., Taylor, P., Van Cleemput, O., Berglund, M., Boeckx, P. (2009): Present limitations and future prospects of stable isotope methods for nitrate source identification in surface- and groundwater, In: Water Research 43.5, S. 1159-1170. doi: 10.1016/j.watres.2008.12.048.
- Zhu, J., Yu, L., Bakken, L., Mørkved, P., Mulder, J., Dörsch, P. (2018): Controlled induction of denitrification in *Pseudomonas aureofaciens*: A simplified denitrifier method for dual isotope analysis in NO_3 , In: Science of the Total Environment, 633, S. 1370-1378. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.236.



GCI GmbH, Grundwassermodellierung
Bahnhofstr. 19, 15711 Königs Wusterhausen
Internet: gci-kw.de

Bearbeiter: Felix Möhler
E-Mail: felix.moehler@gci-kw.de
Tel.: 03375 2947-85; Fax: 03375 2947-18
Redaktionsschluss: 08.09.2022

Klimawandel und Wasserwirtschaft in Nordostdeutschland am Beispiel des WW Lindau im Westfläming

Das WW Lindau (Zerbst) im Westfläming an der Landesgrenze zu Brandenburg stellt mit einer technischen Kapazität von 50.000 m³/d ein bedeutendes Wasserwerk im Verbundsystem der Trinkwasserversorgung Magdeburg GmbH (TWM) dar. Das Förderwasser wird durch natürliches Grundwasserdargebot aus Grundwasserneubildung auf der Hochfläche gespeist. Messwerte zeigen für die letzten 50 Jahre einen kontinuierlichen klimabedingten Rückgang der Grundwasserneubildung und unabhängig von der Wasserwerksbewirtschaftung fallende Grundwasserstände.

Zur strategischen Planung der Bewirtschaftung des WW Lindau und als Grundlage für eine Messnetzoptimierung hat die TWM die GCI GmbH mit modellgestützten wasserhaushaltlichen Untersuchungen mit Klimaprojektionen beauftragt. Hierzu wurde ein ca. 1.200 km² großes instationäres Grundwasserströmungsmodell aufgebaut. Das heutige gewinnbare Grundwasserdargebot und dessen Entwicklung bis zum Jahr 2100 im Einzugsgebiet des WW Lindau wurde unter Annahme sich verändernder klimatischer Bedingungen projiziert. Die Annahmen, die den Klimaszenarien zugrunde liegen, stützen sich auf den aktuellen Stand der globalen und regionalen Klimaforschung.

Grundlage der hier vorgestellten Klimaauswertungen ist das mitteldeutsche Kernensemble¹ (MDK), das von den Ländern Sachsen-Anhalt, Sachsen und Thüringen im Jahr 2020 veröffentlicht wurde. Das MDK reduziert zahlreiche vorliegende Klimaprojektionen auf Basis verschiedener Klimamodelle auf jeweils sieben Klimaprojektionen für die Klimaszenarien RCP 2.6, RCP 4.5 und RCP 8.5 mit dem Ziel, mit der Auswahl die Bandbreite der Änderung der einzelnen Klimavariablen sowie die Gesamtbandbreite über möglichst alle Klimavariablen abzubilden.

Die vorliegenden 21 Klimaprojektionen des MDK wurden für das Modellgebiet statistisch ausgewertet. Nach einer Biaskorrektur für Niederschlag und Verdunstung wurde die Grundwasserneubildung instationär bis zum Jahr 2100 mit einem Bodenwasserhaushaltsmodell berechnet. Dabei zeigte sich eine große Bandbreite potentieller Änderungen der Grundwasserneubildung. Die auf Basis der MDK-Daten projizierte modellgebietsweite regionale Veränderung der Grundwasserneubildung liegt im Bereich von ca. -30% bis +40% bis 2100 gegenüber 1975-2020. Lokal sind weitere Abweichungen möglich. Die große Bandbreite ergibt sich aus hohen Unsicherheiten von für die Zukunft projizierten Niederschlagsmengen und räumlichen wie zeitlichen Verteilungsmustern des Niederschlages.

Die Untersuchungen zeigen, dass langfristig mit weiteren erheblichen Veränderungen des GW-Dargebotes und der Hydrodynamik im Einzugsgebiet zu rechnen ist. Das Messnetz im Einzugsgebiet kann auch im Hinblick auf erwartbare Veränderungen hin optimal ausgerichtet werden. Auf dieser Grundlage kann die TWM den andauernden Prozess des Klimawandels im Einzugsgebiet des WW Lindau erfassen und frühzeitig auf die Veränderungen reagieren, um die Trinkwasserversorgung langfristig zu sichern.

1: Struve, Ehlert, Pfannschmidt, Heyner, Franke, Kronenberg, Eichhorn, 2020: Mitteldeutsches Kernensemble zur Auswertung regionaler Klimamodelldaten – Dokumentation – Version 1.0 (2020), Halle (Saale), März 2020