



Kooperationsprojekt GROWA+ NRW 2021

Teil IV

Denitrifikation Boden und im Grundwasser

Nordrhein-Westfalens

LANUV-Fachbericht 110

Kooperationsprojekt GROWA+ NRW 2021

Teil IV

Denitrifikation Boden und im Grundwasser
Nordrhein-Westfalens

[LANUV-Fachbericht 110](#)

Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
Recklinghausen 2021

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) Leibnizstraße 10, 45659 Recklinghausen Telefon 02361 305-0 Telefax 02361 305-3215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Autoren	Ralf Kunkel ¹ , Sabine Bergmann ² , Michael Eisele ² , Frank Wendland ¹ ¹ Forschungszentrum Jülich, Institut für Bio- und Geowissenschaften 52425 Jülich; Tel.: 02461 61-0; E-Mail: info@fz-juelich.de ² Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen Leibnizstr. 10, 45659 Recklinghausen, Telefon: 02361 305-0, Telefax: 02361 305-3215 E-Mail: poststelle@lanuv.nrw.de
Titelbild	Fotolia/Countrypixel
Stand	März 2021
ISSN	1864-3930 (Print), 2197-7690 (Internet), LANUV-Fachbericht
Informationsdienste	Informationen und Daten aus NRW zu Natur, Umwelt und Verbraucherschutz unter • www.lanuv.nrw.de Aktuelle Luftqualitätswerte zusätzlich im • WDR-Videotext
Bereitschaftsdienst	Nachrichtenbereitschaftszentrale des LANUV (24-Std.-Dienst) Telefon 0201 714488

Nachdruck – auch auszugsweise – ist nur unter Quellenangaben und Überlassung von Belegexemplaren nach vorheriger Zustimmung des Herausgebers gestattet. Die Verwendung für Werbezwecke ist grundsätzlich untersagt.

Das Projekt GROWA+ NRW 2021

Die Abkürzung GROWA+NRW 2021 steht für:

„Regionalisierte Quantifizierung der diffusen Stickstoff- und Phosphoreinträge in das Grundwasser und die Oberflächengewässer Nordrhein-Westfalens“.

Die Laufzeit des Projekts war über vier Jahre von Anfang Dezember 2015 bis zum Ende des Jahres 2019 angesetzt. Auftraggeber für GROWA+ NRW 2021 war das nordrhein-westfälische Umweltministerium. Unter der Leitung des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) sind das Forschungszentrum Jülich, der Geologischer Dienst Nordrhein-Westfalen (GD), die Landwirtschaftskammer Nordrhein-Westfalen (LWK) und das auf dem Gebiet der Landwirtschaft forschende Thünen-Institut aus Braunschweig die fünf an dem Gemeinschaftsprojekt beteiligten Institutionen gewesen.



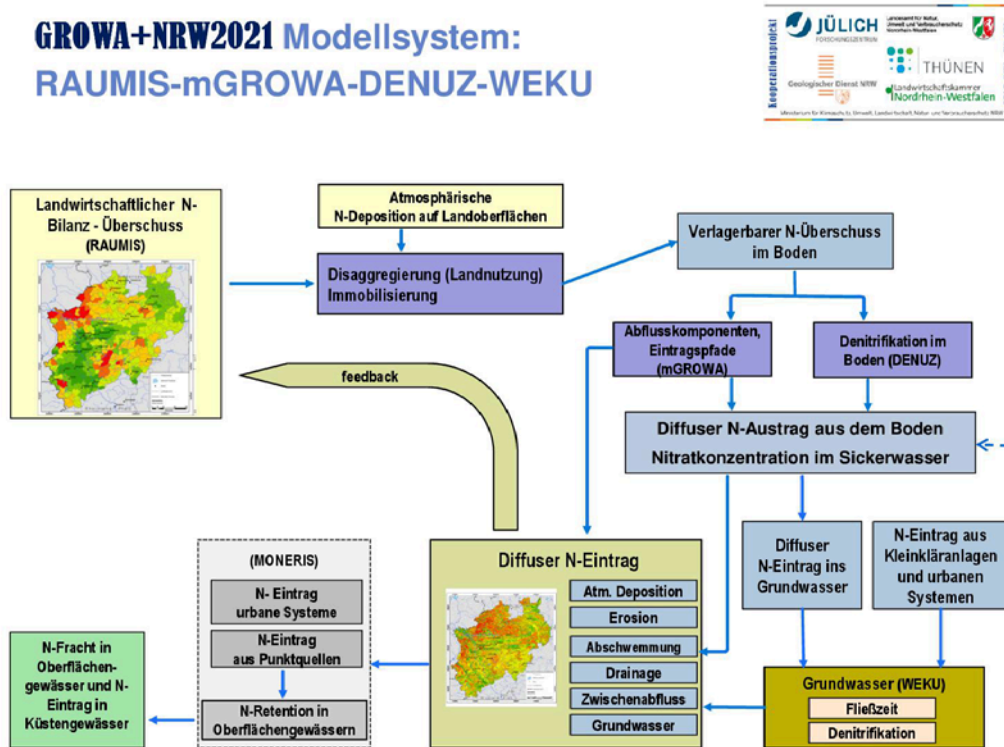
Veranlassung und Zielsetzung:

Die Belastung des Grundwassers und der Oberflächengewässer in NRW durch Stickstoff- und Phosphoreinträge ist ein komplexes Umweltthema. Die Analyse der Eintragspfade und Lösungsansätze können nur fachübergreifend und gemeinschaftlich mit den beteiligten Behörden und öffentlichen Institutionen der Land- und Wasserwirtschaft sowie Forschungseinrichtungen erarbeitet werden. Beispielsweise werden für die Umsetzung der EU-Nitratrichtlinie, der Wasserrahmenrichtlinie und Meeresstrategie-Rahmenrichtlinie und deren zugehörige Maßnahmenprogramme landesweit konsistente und räumlich hochauflösende Angaben zur Herkunft und räumlichen Verteilung der Stickstoff- und Phosphoreinträge benötigt. Ziel ist es hierbei, eine effektive und Verursacher-gerechte Maßnahmenplanung zu ermöglichen.

Da diese Fragestellungen nur durch komplexe Modellberechnungen und genaue Fach- und Gebietskenntnisse beantwortet werden können, wurde das genannte Kooperationsprojekt in NRW in die Wege geleitet. Einerseits sind die Nährstoffeinträge in die Systeme Boden und Gewässer aus Landwirtschaft, Abwasserbereich, atmosphärische Deposition und aus urbanen

Systemen adäquat abzubilden. Andererseits sind die vielfältigen Abbau- und Rückhalteprozesse von Nährstoffen im Grundwasser und in den Fließgewässern sowie Transportwege zu berücksichtigen.

Für die Bearbeitung wird eine Modellkette eingesetzt, die in folgender Abbildung veranschaulicht ist:



Modellkette RAUMIS-GROWA/mGROWA-DENUZ-WEKU (Quelle: FZ Jülich & LANUV, 2017)

Projektstruktur und Ergebnisse

Das Projekt gliederte sich in die folgenden verschiedenen Teilprojekte (TP):

- TP 1 Stickstoffbilanzen: (Durchführung: Thünen-Institut in Zusammenarbeit mit Landwirtschaftskammer NRW)
- TP 2 Hydrogeologie, Wasserhaushalt und Stickstoffeintrag: Methodische Weiterentwicklung zur Berechnung der Wasserhaushaltskomponenten und des N-Eintrags ins Grundwasser (Durchführung: FZ-Jülich zusammen mit GD und LANUV)
- TP 3 Hydrogeologie und Stofftransport: Abschätzung mittlerer Verweilzeiten in der ungesättigten Zone und im oberen Grundwasserleiter (Durchführung: FZ-Jülich und Geologischer Dienst NRW zusammen mit GD und LANUV)
- TP 4 Hydrogeologie und Stickstoffabbau: Abschätzung des vorhandenen Denitrifikationspotentials im Grundwasser und Identifizierung von Gebieten mit möglicherweise nachlassender Denitrifikationskapazität (Durchführung: FZ-Jülich zusammen mit GD und LANUV)

- TP 5 Wirkungsanalysen von Maßnahmen: (Durchführung: Thünen-Institut in Zusammenarbeit mit Landwirtschaftskammer NRW)
- TP 6: Modellierung der Phosphoreinträge ins Grundwasser und in die Gewässer NRW's (Weiterentwicklung MEPhos NRW) (Durchführung: FZ-Jülich, LANUV, GD NRW, LWK NRW)
- TP 3.1 Projektionen der Auswirkungen des Klimawandels auf die Grundwasserneubildung regional und landesweit in NRW (Durchführung: FZ-Jülich)

Alle Abschlussberichte sowie umfangreiche Projektdokumentationen sind bislang auf der Internetseite <https://www.flussgebiete.nrw.de> veröffentlicht worden. (Startseite » Lebendige Gewässer entwickeln » Projekte in NRW¹).

In dem vorliegenden LANUV-Fachbericht 110 werden die 9 Teilberichte einzeln veröffentlicht:

- | | |
|------------|--|
| Teil I: | Regionalisierte Quantifizierung der landwirtschaftlichen Flächenbilanzüberschüsse in Nordrhein-Westfalen |
| Teil IIa: | Modellierung des Wasserhaushalts in Nordrhein-Westfalen mit mGROWA |
| Teil IIb: | Ausweisung potenziell dränierten Flächen unter landwirtschaftlicher Nutzung in Nordrhein-Westfalen |
| Teil III: | Modellierung der Verweilzeiten des Sickerwassers in der ungesättigten Zone und der Fließzeiten des Grundwassers in Nordrhein-Westfalen |
| Teil IV: | Denitrifikation Boden und im Grundwasser Nordrhein-Westfalens |
| Teil V: | Stickstoffeintrag ins Grundwasser und die Oberflächengewässer Nordrhein-Westfalens |
| Teil VI: | Phosphoreintrag in die Oberflächengewässer |
| Teil VII: | Minderungsbedarf der Stickstoffeinträge zur Erreichung der Ziele für das Grundwasser und für den Meeresschutz |
| Teil VIII: | Projektionen der Grundwasserneubildung unter dem Einfluss des Klimawandels in Nordrhein-Westfalen mit dem Wasserhaushaltsmodell mGROWA und dem Regionalen Klimaprojektionen Ensemble (ReKliEs) für Deutschland. Forschungszentrum Jülich, März/April 2021 (in prep.) |

¹ <https://www.flussgebiete.nrw.de/regional-hoch-aufgeloeste-quantifizierung-der-diffusen-stickstoff-und-phosphoreintraege-ins-4994>

Inhalt

1	Hintergrund und Zielstellung.....	8
2	Denitrifikation.....	10
2.1	Heterotrophe Denitrifikation	10
2.2	Autotrophe Denitrifikation	11
3	Denitrifikation im Boden.....	12
3.1	Quantifizierung des diffusen N-Austrags aus dem Boden (DENUZ-Modell).....	12
3.2	Einstufung der Denitrifikationsbedingungen im Boden NRW.....	16
4	Denitrifikation im Grundwasser	18
4.1	Hydrochemische Einfluss-und Indikatorgrößen zur Ausweisung des Denitrifikationsvermögens im Grundwasser.....	18
4.2	Modellierung der Denitrifikation im Grundwasser (WEKU-Modell)	23
4.3	Redox-Indikatoren zur Einstufung der Denitrifikationsbedingungen im Grundwasser	23
4.4	Nitratabbauvermögen und Reaktionskinetik der Denitrifikation im Grundwasser NRWs.....	25
4.4.1	Berücksichtigte Grundwassergütedaten	25
4.4.2	Denitrifikationsbedingungen im Grundwasser NRW.....	27
4.4.3	Angenommene Kinetik der Denitrifikation im Grundwasser NRW	30
5	Validierung des eingestuften Denitrifikationsvermögens im Boden und im Grundwasser	32
6	Zusammenfassung	33
7	Literatur	36

1 Hintergrund und Zielstellung

Mit dem gekoppelten Modellsystem RAUMIS-GROWA-DENUZ-WEKU-MoRe wird eine flächendifferenzierte Modellierung der diffusen und punktförmigen N-Einträge ins Grundwasser und die Oberflächengewässer NRWs über die verschiedenen Austragspfade unter Berücksichtigung des Nährstoffabbaus in Boden und Grundwasser vorgenommen.

Abbildung 2-1 zeigt schematisch die Kopplung der einzelnen Modellbausteine zur Quantifizierung der diffusen und punktförmigen N-Einträge in die Grund- und Oberflächengewässer. Grundlage für eine nach den Abflusskomponenten differenzierende, eintragspfadbezogene Quantifizierung der diffusen N-Einträge ins Grundwasser und die Oberflächengewässer ist die flächendifferenzierte Simulation der Wasserhaushaltssituation mit dem mGROWA-Modell (vgl. Teilbericht IIa). Hauptaustragspfade für den N-Eintrag stellen die mit dem Modell mGROWA aus dem Gesamtabfluss separierten Abflusskomponenten des Direktabflusses (Oberflächenabfluss, Abfluss aus urbanen Flächen, natürlicher Zwischenabfluss und Dränabfluss) und die Grundwasserneubildung (Basisabfluss, Grundwasserabfluss) dar.

Gekoppelt an die Abflusskomponenten gelangen die N-Einträge mit unterschiedlicher Zeitverzögerung in die Oberflächengewässer (vgl. Teilbericht III). Zur Ermittlung der diffusen N-Einträge werden die Modelle DENUZ (Kunkel u. Wendland, 2006) und WEKU (Kunkel u. Wendland, 1997) mit dem RAUMIS-Modell (vgl. Teilbericht I) verknüpft. Die Simulation der punktförmigen N-Einträge in die Oberflächengewässer, die Berechnung der N-Retention im Oberflächengewässer sowie die Plausibilitätsüberprüfung der modellierten Gesamt-N-Frachten erfolgt im Projekt GROWA+-NRW 2021 im LANUV basierend auf dem Modell MoRe.

In diesem Teilbericht IV werden die auf dem Transport des Nitrats in der ungesättigten Zone und im Grundwasserraum unterliegenden Nitrat – Abbauprozesse, durch die Belastungen unterliegender Gewässersysteme je nach Standortbedingung deutlich verringert werden können, sofern die Abbaukapazität der Gesteins- und Sedimentformationen nicht überschritten wird, beschrieben.

In Kapitel 2 wird die Ableitung der Denitrifikationsbedingungen im Boden zur Berücksichtigung des reaktiven Nitrattransportes im Boden mit-dem Modell DENUZ beschrieben. Der Nitratabbau im durchwurzelter Boden wird im DENUZ-Modell auf Basis einer gebietsumfassenden Klassifizierung des Nitratabbaupotentials in Boden vorgenommen und die jeweiligen Abbauverluste als Funktion der jeweiligen Standorteigenschaften unter Zugrundelegung einer Michaelis-Menten Kinetik flächendifferenziert quantifiziert. Ausgangsgröße hierfür sind die verlagerbaren N-Mengen im Boden, die sich aus der Differenz zwischen der dem Boden zugeführten N-Menge (N-Dünger plus atmosphärische N-Deposition) und der mit der Erntesubstanz entfernten bzw. im Boden gespeicherten N-Menge ergibt.

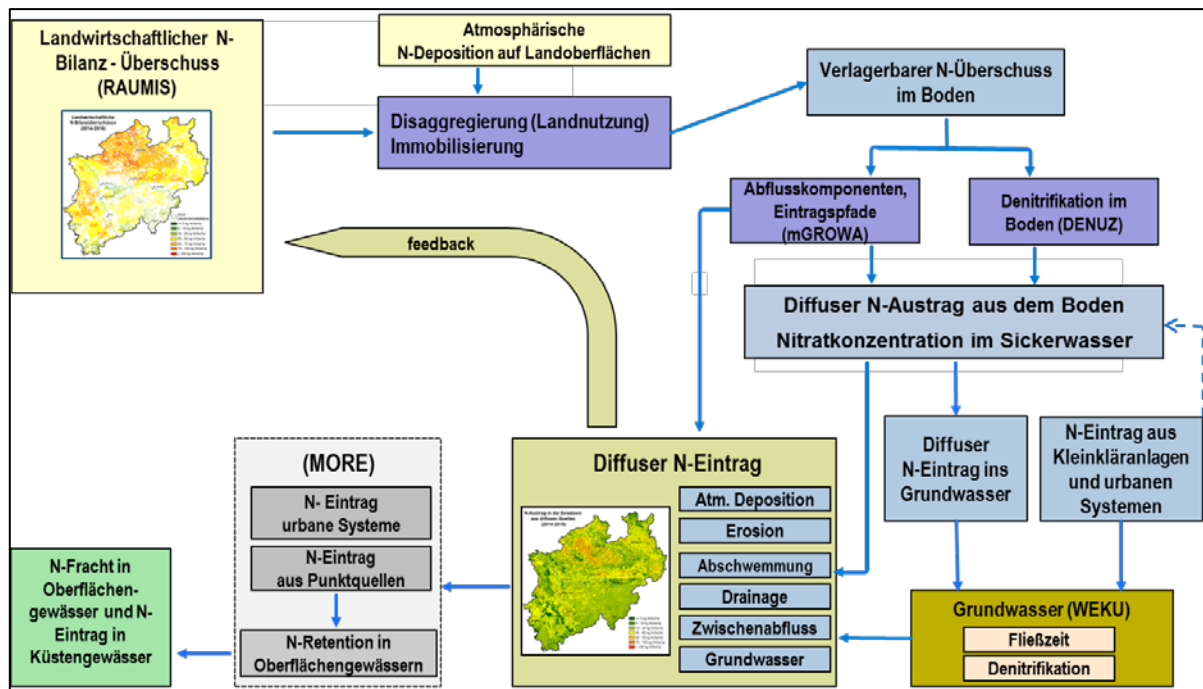


Abb. 2-1: Schematische Darstellung der Simulation der diffusen und punktförmigen N-Einträge in die Oberflächengewässer mit dem gekoppelten Modellsystem RAUMIS-mGROWA-DENUZ-WEKU-MoRe

Anschließend wird in Kapitel 3 die Ableitung der Denitrifikationsbedingungen und der Reaktionskinetik im Grundwasser zur Berücksichtigung des reaktiven Nitrattransports im Grundwasser mit dem Modell WEKU beschrieben (Kunkel u. Wendland 1997; 2000; 2006; Wendland et al. 2004).

In Kapitel 4 sind ergänzend hierzu die Ergebnisse von Auswertungen von N_2/Ar -Analysen zur Bestimmung des Nitratabbaus im Nahbereich einzelner Grundwassermessstellen beschrieben. Ebenso ist in diesem Kap. 4 beschrieben, in welcher Weise die Ergebnisse der N_2/Ar -Analysen zur Nachkalibrierung der Reaktionskinetik der Denitrifikation im Grundwasser verwendet wurde. Der Bericht schließt mit einer Zusammenfassung in Kapitel 5 sowie einer Zusammenstellung der verwendeten Literatur in Kapitel 6.

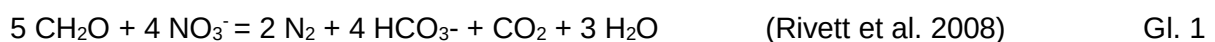
2 Denitrifikation

Die Denitrifikation ist eine Redoxreaktion, wobei eine Elektronenübertragung stattfindet bei der das Nitrat als Elektronenakzeptor dient (Blank, 2006). Nach Pätsch (2006) wird die Denitrifikation als die Nitratatmung von Bakterien bezeichnet, bei der unter anaeroben Bedingungen Nitrat (NO_3^-) über Nitrit (NO_2^-) zu molekularem Stickstoff (N_2), Distickstoffmonoxid (N_2O) oder Stickstoffmonoxid (NO) reduziert wird. Hierbei nutzen die beteiligten Bakterien anstatt Sauerstoff Nitrat als Oxidationsmittel für ihren Stoffwechsel. Die bekanntesten Vertreter unter den Denitrifikanten sind *Thiobacillus denitrificans* und *Pseudomonas denitrificans*, (Malinowsky & Ottow, 1985; Schloe, 1996). Die Denitrifikanten, die alle fakultative Anaerobier sind, haften als Biofilm an der Gesteinsmatrix und sind sowohl im gesättigten als auch im ungesättigten Bereichen zu finden (Pätsch, 2006).

Die Denitrifikation wird anhand der wichtigsten Stoffwechselart der beteiligten Bakterien in die heterotrophe Denitrifikation und die autotrophe Denitrifikation unterschieden werden. Denitrifikationsprozesse, die auf organische Kohlenstoffquellen als Reduktionsmittel (Elektronenlieferant) angewiesen sind, werden als heterotroph bezeichnet (Obermann, 1982). Erfolgt der Nitratabbau dagegen unter Beteiligung von Pyrit als Reduktionsmittel, so spricht man von autotropher Denitrifikation (Kölle, 1989).

2.1 Heterotrophe Denitrifikation

Die heterotrophen Denitrifikanten nutzen eine organische Substanz im Untergrund als Reduktionsmittel. Zur Beschreibung der heterotrophen Denitrifikation wird im Regelfall die folgende Gleichung 1 verwendet:



Bei der heterotrophen Denitrifikation spielt vor allem die Verwertbarkeit des Kohlenstoffs für die Denitrifikanten eine primäre Rolle. Niedermolekulare und gelöste organische Kohlenstoffverbindungen, wie zum Beispiel Zellulose, Glucose bzw. Fulvin- und Huminsäuren, können von den Denitrifikanten einfacher umgesetzt werden können als komplexere, meist fossile, feste organische Verbindungen, wie z.B. Holz, Torf oder Kohle (Pätsch, 2006).

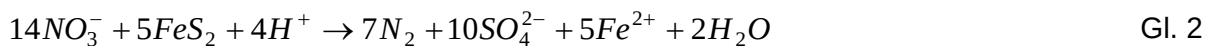
Die niedermolekularen und gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen entstehen durch Zersetzungsprozesse von organischem Material in der Bodenzone. Die heterotrophe Denitrifikation mit C_{org} ist daher vor allem aus Oberböden gut bekannt. Da die Zersetzungsprozesse von organischem Material in der Bodenzone permanent stattfinden, ist die Verfügbarkeit von leicht verwertbarem C_{org} für den Denitrifikationsprozess, vor allem in den oberen Bodenbereichen, nahezu uneingeschränkt gewährleistet. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Gehalt an den leicht für Denitrifikanten verwertbaren C_{org} – Verbindungen ab.

Die im Aquifer befindlichen C_{org} – Verbindungen entstammen oft Rückständen abgestorbener Organismen (Flora und Fauna), die in die Sedimente, die den Aquifer aufbauen, eingebettet wurden (DVGW, 2015). Die Reaktivität der feststoffgebundenen C_{org} – Verbindungen, z.B. Kohlenpartikeln, ist jedoch gering, so dass die Verwertbarkeit der feststoffgebundenen C_{org} -Verbindungen im Aquifer Bedeutung heterotrophen Denitrifikation im Aquifer gering ist, selbst wenn ein Grundwasserleiter hohe Gehalte dieser Stoffe ausweist (DVGW, 2015).

Die heterotrophe Denitrifikation im Grundwasser wird dementsprechend durch die Verfügbarkeit an leicht metabolisierbaren organischen Kohlenstoffverbindungen limitiert (Pätsch, 2006). Dementsprechend ist die heterotrophe Denitrifikation im Aquifer in der Regel auf oberflächennahes Grundwasser beschränkt, speziell im Grundwasser unter Böden mit einem hohen organischen Anteil. Mit zunehmender Tiefe verliert die heterotrophe Denitrifikation an Bedeutung, entscheidend ist dort die autotrophe Denitrifikation.

2.2 Autotrophe Denitrifikation

Bei der autotrophen Denitrifikation werden Metallsulfide als Reduktionsmittel genutzt, wobei es sich in den meisten veröffentlichen Fällen um Pyrit handelte (Pätsch, 2006). Nur wenige spezielle Mikroorganismen sind in der Lage über anorganische Quellen Energie zu gewinnen. Im Falle der autotrophen Denitrifikation wird häufig auf den *Thiobacillus denitrificans* verwiesen (Kölle, 1991; Schlegel, 1992). Der wichtigste Teilschritt der autotrophen Denitrifikation verläuft nach der Reaktionsgleichung:



Entsprechend dieser Reaktion verbraucht 1 kg Nitrat zur vollständigen Denitrifikation 0,69 kg Pyrit. Mit schwer mineralisierbaren Kohlenstoffen wie z.B. partikulären, organischen Substanzen (fossile Kohlenstoffverbindungen = „Braunkohle“) läuft eine Denitrifikation nicht oder nur sehr langsam und in einem untergeordneten Umfang ab (Kölle, 1990). Aquifere mit fossilen Kohlenstoffverbindungen enthalten im Regelfall auch reduzierte Schwefel-Eisen-Verbindungen. Da die meisten fossilen Kohlenstoffverbindungen für den Stoffwechselprozeß der heterotrophen Denitrifikanten schwerer zugänglich sind als die reduzierten Schwefel-Eisen-Verbindungen für den Stoffwechselprozeß der autotrophen Denitrifikanten, reagiert Nitrat erheblich schneller mit Pyrit als mit fossilen Kohlenstoffverbindungen (Postma et al., 1991). Aus diesem Grund verläuft nahezu der gesamte Umsatz der Denitrifikation in einem pyrit- und kohlehaltigen Aquifer mit Pyrit als Reaktionspartner (Kölle, 1989).

Pyrithaltige Aquifere sind in weiten Teilen des Norddeutschen Flachlandes verbreitet (Hahn, 1990), so dass die autotrophe Denitrifikation der dominierende Nitratabbauvorgang im Grundwasser Norddeutschlands ist. In NRW wurde die autotrophe Denitrifikation in den tertiären Porengrundwasserleitern NRWs nachgewiesen (Cremer, 2002).

3 Denitrifikation im Boden

3.1 Quantifizierung des diffusen N-Austrags aus dem Boden (DENUZ-Modell)

Die im Boden vorliegenden verlagerbaren N-Mengen gelangen im Allgemeinen nicht vollständig in das Grundwasser bzw. die Oberflächengewässer. Durch mikrobielle Umsetzungsprozesse im Boden kann ein Teil der organischen und mineralischen Stickstoffverbindungen in reduzierte gasförmige Stickstoffverbindungen umgewandelt werden, die den Bodenraum in die Atmosphäre verlassen können.

Das Ausmaß und die Kinetik der Denitrifikation im Boden hängen in komplexer Weise von einer Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren ab. Begünstigend für die Denitrifikation im Boden sind beispielsweise eine hohe Bodenfeuchte bzw. der Grundwassereinfluss, hohe Gehalte an organischer Substanz, hohe Bodendichten und hohe Bodentemperaturen. Im Gegensatz dazu ist mit einer gehemmten Denitrifikation bei zur Versauerung neigenden Böden und mit einem geringen Humusgehalt zu rechnen (Hoffmann, 1991; Köhne u. Wendland, 1992; Kreins et al., 2010; Kunkel u. Wendland, 2006; Wendland, 1992; Wendland et al., 1993).

Für die Modellierung der Denitrifikation im Boden wird im DENUZ-Modell eine Michaelis-Menten Kinetik zu Grunde gelegt:

$$\frac{dN(t)}{dt} + D_{\max} \cdot \frac{N(t)}{k + N(t)} = 0 \quad \text{Gl.2-1}$$

mit:	N(t):	N-Gehalt im Bodens nach der Verweilzeit t	[kg N/(ha·a)]
	t:	Verweilzeit im Boden	[a]
	D _{max} :	maximale Denitrifikationsrate	[kg N/(ha·a)]
	k:	Michaelis-Konstante	[kg N/(ha·a)]

D_{max} bezeichnet hierbei die von den o.a. Standortbedingungen abhängige maximale Denitrifikationsrate eines Bodens, die sich aus Bodeneigenschaften ableiten lässt. Zur Bestimmung der maximalen Denitrifikationsrate wurde auf Ergebnisse vorliegender Studien zurückgegriffen, in der die Nitratabbaueigenschaften von Böden auf Basis der Bodenkarte 1:50.000 ausgewiesen worden sind (z.B. Wendland, 1992; Kuhr et al., 2013; Wienhaus et al., 2008). Dort wurden fünf Klassen unterschiedlicher Denitrifikationsbedingungen bzw. maximaler Denitrifikationsraten voneinander unterscheiden. Die Michaelis-Konstante (k), welche die Kinetik der Denitrifikation im Bereich geringer Konzentrationen bestimmt, wurde nach Wendland, (1992) auf Werte zwischen 18,7 kg N/(ha·a) (schlechte Denitrifikationsbedingungen) und 2,5 kg N/(ha·a) (gute Denitrifikationsbedingungen) gesetzt. Das Ausmaß des Nitratabbaus wird hierbei durch die bestimmt.

Der in Tabelle 2-1 angegebene Nitratabbau [kg N/(ha·a)] ist als maximal jährlicher Abschlag zu verstehen, um den die verlagerbare N-Menge im Boden im Mittel verringert werden kann. Unberücksichtigt bleiben hierbei aber die unterschiedlichen Verweilzeiten des Sickerwassers in der durchwurzelten Bodenzone (t_{Boden}), die bei der DENUZ-Modellierung jedoch explizit berücksichtigt werden.

Auf diese Weise wird im DENUZ-Modell sichergestellt, dass der Nitratabbau im Boden nur für den Zeitraum angesetzt wird, den sich das Nitrat im Wurzelraum befindet. Wenn also bei der Verweilzeitenmodellierung nach DIN 19732 (vgl. Teilbericht III) für eine Rasterzelle z.B. ein Wert von einem halben Jahr ermittelt wurde, dann wird bei der Modellierung des Nitratabbaus im Boden der betreffenden Rasterzelle auch nur genau 50% des maximal möglichen Nitratabbaus erreicht.

Die in Tabelle 2-1 angegebenen maximalen Denitrifikationsraten wurden daher unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den eigenen Forschungsarbeiten in NRW (Wendland et al., 2010; Kuhr et al., 2014) sowie in den Bundesländern Mecklenburg-Vorpommern (Kunkel et al., 2016), Sachsen-Anhalt (Kuhr et al., 2014), Niedersachsen (Ackermann et al., 2015) und dem Einzugsgebiet der Weser (Heidecke et al., 2015) auf die im Mittel auftretenden Verweilzeiten im Boden bezogen und so modifiziert, dass das Zusammenspiel aus auftretenden Verweilzeiten, verlagerbaren N-Mengen im Boden und maximalen jährlichen Nitratabbauraten im Boden im Mittel eine jährliche Denitrifikationsrate ergibt, die innerhalb der Wertespannen von Tabelle 2-1 liegt. Dies erfolgte iterativ über mehrere DENUZ-Rechnungen.

Die in Tabelle 2-1 ausgewiesenen Nitratabbauraten nach Wienhaus et al. (2008) wurden bei der Modellierung außerdem für die Niederrheinische Bucht in einer Weise modifiziert, die sich bei einer Anwendung des RAUMIS-GROWA-DENUZ-WEKU-Modells in NRW (Wendland et al., 2010; Kuhr et al., 2014) bereits bewährt hatte. Hierbei wird für trockene, oder nur zeitweise vernässte Böden weniger Nitratabbau zugelassen als von Wienhaus et al. (2008) postuliert. Dahinter steht die Überlegung, dass durch die geringen Sickerwasserraten, und den entsprechend höheren Luftgehalt im Boden eine geringere Neigung zur Ausbildung sauerstofffreier Zonen vorherrscht (siehe Tabelle 2-2).

Tabelle 2-1: Denitrifikation in der Wurzelzone von Böden (Wienhaus et al., 2008, modifiziert)

Denitrifikationsstufe	Maximaler jährlicher Nitratabbau [kg N/(ha·a)]	Grund-/ Stauwassereinfluss	Geologische Ausgangssubstrate	Bodentypen (Beispiele)
1: sehr gering	< 10 [10]	[trocken] ganzjährig keine Wassersättigung	[gering humos] flachgründig verwitterte Festgesteine, tiefgründig verwitterte sandige Festgesteine, sandige Lockergesteine	Felshumusboden, Syrosem, Ranker, Regosol, Rendzina, Braunerde, Podsol
2: gering	10 – 30 [20]	[trocken] ganzjährig keine Wassersättigung	[humos] Alluvium, Kolluvium; schluffige und tonige Lockergesteine, erhöhte Humusgehalte, auch im Unterboden	Pararendzina, Parabraunerde, Pelosol, Tschernosem, Auenboden, Kolluvisol, Plaggenesch
		[zeitweise nass] Grund- oder Stauwassereinfluss	[gering humos] sandige Lockergesteine, geringe Humusgehalte	Podsol-Gley (Sand-Gley); Pseudogley
3: mittel	30 – 50 [40]	[zeitweise nass] Grund- oder Stauwassereinfluss	[gering humos] schluffig-lehmige Lockergesteine, geringe Humusgehalte	Gley-Pseudogley, Pseudogley-Gley, Haftnässepseudogley
4: hoch	50 – > 150 [60]	[zeitweise nass] Grund- oder Stauwassereinfluss	[humos] nicht sandige, fluviale, limnogene und marine Lockergesteine	Gley, Stagnogley, Gley-Auenboden
		Grundwasser nur zeitweise im Torfkörper	[Torfe] Hoch- und Niedermoortorfe	Niedermoor, Hochmoor
5: sehr hoch	>> 150 [100]	[nass] ganzjähriger Grundwassereinfluss (MHGW ≤ 6 dm)	[humos] fluviale, limnogene und marine Lockergesteine, (Gesteine mit hohem Anteil an C und reduziertem S)	Gley-Tschernosem, Marschböden
			[Torfe] Torfe, torfhaltige Substrate, organische Mudden	Niedermoor, Hochmoor, Moorgley, Organomarsch

Tabelle 2-2: An die Bedingungen der Niederrheinischen Bucht angepasste mittlere Denitrifikationsraten in der Wurzelzone von Böden

Denitrifikationsstufe der Leitböden	Mittlere Denitrifikationsraten in kg N/(ha·a)	Typische Denitrifikationsraten nach Wienhaus et al. (2008) in kg N/(ha·a)
Sehr gering (1)	9	<10
Gering (2)	13	10 – 30
Mittel (3)	30	30 – 50
Hoch (4)	63	50 – 150
Sehr hoch (5)	140	>150

Die Denitrifikation im Boden, in Gl.2–2 als d_{Boden} bezeichnet, ergibt sich dann aus dem Verhältnis des N-Austrags aus dem Boden, der durch (numerisches) Lösen von Gl.2–1 berechnet wird, und der verlagerbaren Nitrat-N-Menge im Boden.

$$d_{\text{Boden}} = \frac{N(D_{\text{max}}, k, N_0, t_{\text{Boden}})}{N_0} \quad \text{Gl.2-2}$$

mit: d_{Boden} Relative Denitrifikationsverluste im Boden [-]
 N : verlagerbare Nitrat-N-Menge unter der Wurzelzone [kg N/(ha·a)]
 N_0 : verlagerbare Nitrat-N-Menge im Boden [kg N/(ha·a)]

Eine Reihe von Untersuchungen belegen, dass in der ungesättigten Zone unterhalb des durchwurzelten Bodenbereichs kein nennenswerter Nitratabbau stattfindet (Obermann, 1981; Schulte-Kellinghaus, 1987; Voss, 1985), was jedoch nicht bedeutet, dass regional nicht doch in Grundwasserdeckschichten ein Nitratabbau stattfinden kann, z.B. in Regionen, in denen eine DOC-Einwaschung stattgefunden hat und ein Luftabschluss auftritt.

Aufgrund unzureichender Datengrundlagen konnten Gebiete, in denen solche Schichten im Untergrund anstehen, jedoch nicht regionalen ausdifferenziert werden. Auf eine Ausweisung des Nitratabbauvermögens in den Grundwasserdeckschichten NRW wurde deshalb generell verzichtet. Vereinfachend wurde stattdessen davon ausgegangen, dass die quantifizierten Stickstoffausträge aus dem Boden bzw. die Nitratkonzentrationen im Sickerwasser also die Mengen bzw. Konzentrationen darstellen, die in das Grundwasser oder über die Direktabflusskomponenten „künstliche Entwässerungssysteme“ (Dränabfluss) oder „natürlicher Zwischenabfluss“ in die Vorfluter eingetragen werden.

3.2 Einstufung der Denitrifikationsbedingungen im Boden NRW

Das Ausmaß und die Kinetik der Denitrifikation im Boden hängen in komplexer Weise von einer Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren ab. Begünstigend für eine Denitrifikation im Boden sind eine hohe Bodenfeuchte, hohe Bodendichten und hohe Bodentemperaturen, während die Denitrifikation bei zur Versauerung neigenden nicht-bindigen Böden mit einem reduzierten Humusgehalt gehemmt ist.

Viele dieser Einflussgrößen wurden bereits in Zusammenhang mit den für die Wasserhaushaltsmodellierungen mit mGROWA erforderlichen bodenkundlichen Datengrundlagen in Teilbericht IIa aufbereitet und beschrieben. In Teilbericht III finden sich entsprechende Darstellungen zu den bodenkundlichen Parametern, die für die Verweil- und Fließzeitenermittlung unentbehrlich sind.

Konkret handelt es sich hierbei um folgende Bodenparameter:

- Bodentypen (Teilbericht IIa)
- Bodenarten (Teilbericht IIa)
- Vernässungsgrad stau- und haftwasserbeeinflusster Böden (Teilbericht IIa)
- Mittlerer Grundwasserstand (Teilbericht IIa)
- Nutzbare Feldkapazität (Teilbericht III)
- Feldkapazität (Teilbericht III)
- Effektive Durchwurzelungstiefe (Teilbericht III)
- Pflanzenverfügbares Wasser im effektiven Wurzelraum (Teilbericht III)

Unter Einbeziehung dieser Bodenparameter wurden vom FZ Jülich und dem GD NRW die nach dem in Tabelle 2-1 aufgeführten Schema abgeleiteten Nitratabbaubedingungen im Boden dargestellt. Abb. 3-4 zeigt die sich ergebende Verteilung der Denitrifikationsbedingungen in den Böden NRW.

Gute Denitrifikationsbedingungen weisen demnach vor allem die grund- und staunässebeeinflussten Böden in den Niederungsbereichen des Münsterlandes sowie am Niederrhein auf. Ein sehr geringes Denitrifikationspotenzial weisen dagegen flachgründige skelettreiche Braunerden in Mittelgebirgsregionen sowie leichte Sandböden auf. Die Denitrifikationsbedingungen in den Böden der Börderegionen wurden als gering eingestuft. Zwar weisen die dort überwiegend auftretenden Parabraunerden ein hohes Wasserspeichervermögen auf, jedoch sind die Böden in der Regel gut durchlüftet, was sich auf den Nitratabbau im Boden ungünstig auswirkt.

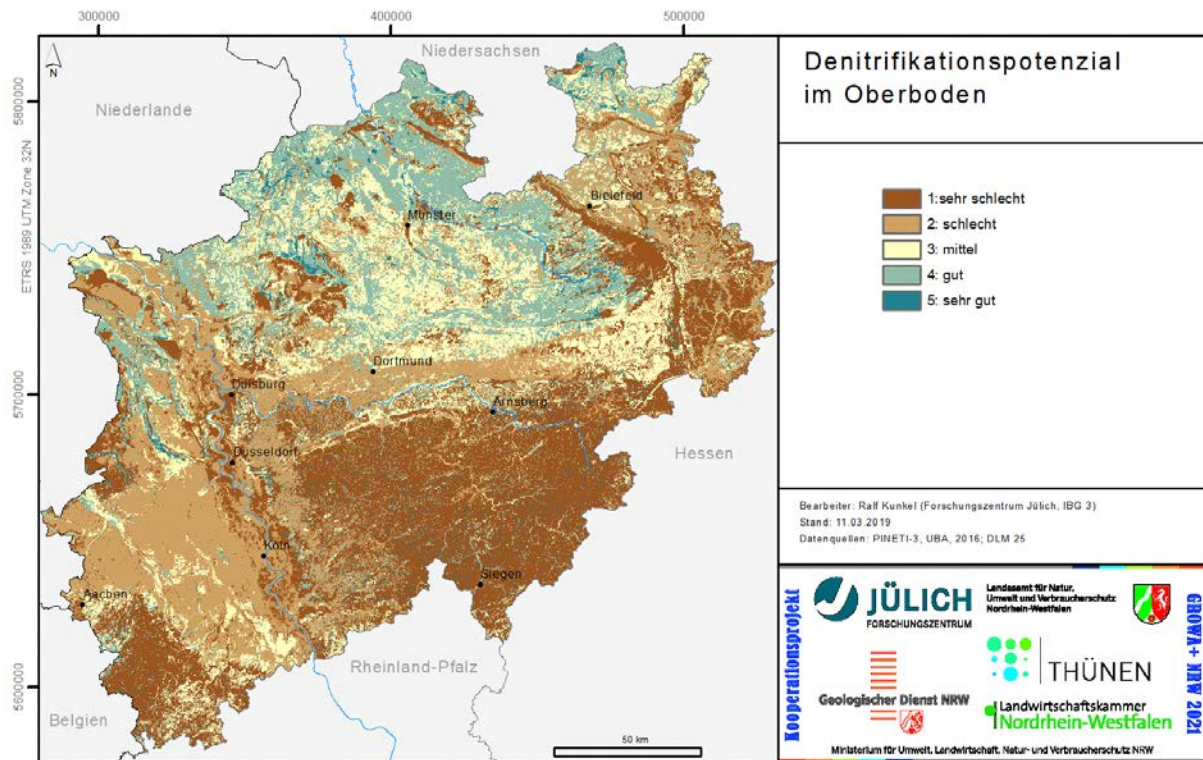


Abbildung 3-4: Denitrifikationsbedingungen im Boden

4 Denitrifikation im Grundwasser

Gelangt Nitrat mit der Grundwasserneubildung in den Aquifer, so ist dessen Ausbreitung, neben den hydrogeologischen Bedingungen, auch von Abbauprozessen im Aquifer abhängig. Nitrat kann nämlich auch im Aquifer über mikrobiell gesteuerte Redox-Reaktionen mineralisiert, also in N_2O oder N_2 reduziert werden. Im Gegensatz zum Nitratabbau im Boden ist der Nitratabbau im Grundwasser jedoch irreversibel, d.h. es kommt zu einem Erliegen der Denitrifikation im Aquifer sobald die am Nitratabbau beteiligten reaktiven Substanzen im Grundwasserleiter (Pyrit, DOC, fester organischer Kohlenstoff) durch die Denitrifikation aufgebraucht wurden. Rohmann und Sontheimer (1985) bezeichnen diesen Prozess als „Nitratdurchbruch“. Um die Denitrifikationsleistung eines Aquifers so lange wie möglich zu erhalten, sollte mit dem Nitratabbauvermögen reduzierter Aquifere deshalb schonend umgegangen werden.

Im Folgenden werden die wichtigsten Einfluss- und Indikatorgrößen auf das Denitrifikationsvermögen vorgestellt, welche später als Berechnungsgrundlage für das Nitratabbauvermögen in Nordrhein-Westfalen dienen sollen. Hierzu muss vorher festgestellt werden, welche Größen sich als Berechnungsgrundlage eignen und ob es Informationsgrundlagen gibt, worüber sich die ausgewählten Größen flächendeckend darstellen bzw. berechnen lassen.

4.1 Hydrochemische Einfluss- und Indikatorgrößen zur Ausweisung des Denitrifikationsvermögens im Grundwasser

Um das Nitratabbauvermögen in NRW flächenhaft ausweisen zu können, ist es notwendig die Einfluss- und Indikatorgrößen auf die Denitrifikation zu betrachten.

Als rein chemische bzw. thermodynamische Größen sind vor allem die Temperatur, der pH-Wert, das Redoxpotential, das Eisen, das Mangan, der Sauerstoff sowie der Nitratgehalt selbst zu nennen. Aus hydrogeologischer Sicht nehmen die hydrogeologischen Gesteinseinheiten, die hydraulischen Gebietseinheiten und die Grundwasserneubildung besonderen Einfluss auf das Denitrifikationsvermögen. Chemische, thermodynamische und hydrogeologische Einflussgrößen beeinflussen sich zusätzlich gegenseitig, was bedeutet, dass die Einflussgrößen miteinander gekoppelt und demnach in Wechselwirkung zueinander stehen.

Entnahmetiefe

In der Regel findet der Transport der von der Erdoberfläche eingetragenen Stoffe vorwiegend im oberflächennahen Grundwasser statt. Dadurch findet man auch häufig eine mehr oder weniger ausgeprägte Altersschichtung im Grundwasserleiter. Im Hinblick auf die Einstufung des Nitratabbauvermögens ist es aber zumindest in pyrit- und/oder C_{org} -haltigen Lockergesteinsaquifern häufig eine Frage der Entnahmetiefe, ob man ein sauerstoff- und nitrathaltiges oder ein nitrat- und sauerstofffreies, dafür aber ein eisen(II)- und mangan(II)-haltiges Grundwasser antrifft. Wie von verschiedenen Autoren (z.B. Kölle, 1990; Obermann, 1982; Andersen & Kristiansen, 1984; Korom, 1992; Böttcher et al., 1989) ausgeführt wurde, ist in reduzierten Aquifern in Abhängigkeit von den jeweils vorherrschenden hydrogeologischen Verhältnissen häufig erst ab einer bestimmten Tiefe (ca. 2-10 m unter der Grundwasseroberfläche) mit einem

Nitratabbau zu rechnen. Oberflächennah gefördertes Grundwasser aus ansonsten reduzierten Aquiferen kann daher durchaus Merkmale oxidierter Aquifere aufweisen.

Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der Denitrifikationsrate beruht auf der Zunahme der Enzymaktivität bei steigender Temperatur bis zu einem Optimum (Reinheimer, 1988). Der Lebensbereich der Denitrifikanten erstreckt sich zwischen 0°C und 50°C, wobei das Optimum bei 40°C liegt (Reinheimer, 1988). Bei einer Erhöhung der Temperatur um 10°C in einem Temperaturbereich zwischen 10°C und 50°C würde es zu einer Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit kommen (Pätsch, 2006). Bei der Optimierung der technischen Denitrifikation konnte eine vergleichsweise hohe Aktivität der Denitrifikanten bei 8°C bis 12°C festgestellt werden (Böckle et al., 1984). Danach Pätsch (2006) im Grundwasserleiter die Durchschnittstemperatur meist konstant bei 10°C liegt, können im Allgemeinen günstige Temperaturbedingungen für die Denitrifikation im Grundwasser angenommen werden.

pH-Wert

Der optimale pH-Bereich für die heterotrophe Denitrifikation liegt im leicht alkalischen Milieu zwischen 7 und 8 (Knowles, 1982; Reinheimer, 1988). Für einen gegebenen pH-Wert stellen sich nach Merkel et al. (1993) verschiedene Spezies mit jeweils optimalen Lebensbedingungen ein, so dass es erst bei Überschreitung einer bestimmten pH-Schwelle zu einem deutlichen Rückgang der Denitrifikationsleistung kommt. In diesem Zusammenhang stellten Mehranfar & Well (2002) fest, dass eine Denitrifikation bereits bei einem pH-Wert von 3,5 messbar ist. Da pH-Werte < 3,5 in bergbaulich unbeeinflussten Grundwässern nicht zu erwarten sind und jeweils andere Spezies in einem gegebenen pH-Wert-Bereich bestimmend sind, stellen Unterschiede im pH-Wert keine sensitiven Parameter zur regionalen Auszudifferenzierung der Nitratabbaubedingungen im Grundwasser dar.

Sauerstoff

Wird der Sauerstoff in der ungesättigten Zone nicht vollständig für Oxidationsprozesse aufgebraucht, gelangt er mit dem Sickerwasser in gelöster Form in das Grundwasser. Im Allgemeinen liegt die Konzentration des im Grundwasser gelösten Sauerstoffs zwischen 2 und 8 mg O₂/l. Die Sauerstoffsättigung bei den typischen Grundwassertemperaturen von 8 bis 10 °C liegt zwischen 9,5 und 12 mg O₂/l.

Im Aquifer wird der eingetragene Sauerstoff zur Oxidation verschiedener anorganischer und organischer Substanzen (z.B. Torf, Braunkohle) verbraucht. Für die in diese Redoxprozesse involvierten Mikroorganismen im Grundwasser bedeutet die Sauerstoffatmung den höchsten Energiegewinn, weswegen sie erst bei sehr niedrigen Konzentrationen in der flüssigen Phase zur Nitratatmung übergehen. Für die Einschätzung des Nitratabbauvermögens eines Aquifers ist die Konzentration des Sauerstoffs deshalb der einflussreichste Faktor.

Übereinstimmendes Ergebnis von Untersuchungen, die sich mit dem Nitratabbau im Grundwasser befassen, ist, dass niedrige Sauerstoffkonzentrationen eine Grundvoraussetzung für die Denitrifikation sind. Über die Sauerstoffkonzentration, die im Grundwasser als Grenzbereich für ein sauerstoffarmes nitratreduzierendes Milieu angesehen wird, gibt es jedoch uneinheitliche Angaben. Selbst bei Sauerstoffkonzentrationen von ungefähr 5 mg O₂/l sind noch

Denitrifikationsprozesse festgestellt worden (Hölting, 1984; Rohmann & Sontheimer, 1985). Von Pätsch (2006) wurde in diesem Zusammenhang festgestellt, dass es selbst in Aquiferen mit oxidierenden Bedingungen im freien Wasser durch lokale Sauerstoffzehrung der Mikroorganismen im Biofilm lokal zur Denitrifikation kommen kann (Pätsch, 2006). Häufig werden jedoch schon Sauerstoffkonzentrationen im Bereich von 1 mg O₂/l (Ebeling et al., 1988; DVWK, 1988) bzw. 2 mg O₂/l (Obermann, 1981) als Grenze zwischen nitratabbauenden und nicht-nitratabbauenden Bedingungen im Grundwasser angesehen. Im Allgemeinen steigt das Denitrifikationsvermögen eines Grundwassers mit abnehmender Sauerstoffkonzentration an.

Sauerstofffreie Grundwässer sind vor allem in den Lockergesteinsaquiferen Norddeutschlands anzutreffen, während sauerstoffreiche Grundwässer vor allem für Festgesteinsaquifere typisch sind (WENDLAND & KUNKEL 1999). Auch eine Reihe regional bedeutsamer Lockergesteinsaquifere, z.B. in den Terrassensedimenten des Rheins, weisen hohe Sauerstoffgehalte auf.

Nitrat

Der geogene Anteil an Nitrat im Grundwasser ist gering und stammt in erster Linie aus Abbauprodukten organischer Substanzen im Boden und Grundwasser. Grund hierfür ist, dass alle Nitratsalze sehr leicht wasserlöslich sind, so dass im Laufe der Erdgeschichte keine Nitratgesteine gebildet wurden, aus denen Nitrat durch das zirkulierende Grundwasser gelöst werden kann.

Eine potenzielle Nitratquelle stellen die in der Biosphäre gespeicherten Stickstoffmengen dar. Die dort vorliegenden organischen und anorganischen Stickstoffverbindungen werden jedoch im biogenen Stickstoffkreislauf ineinander überführt, so dass unter natürlichen Bedingungen nur geringe Stickstoffmengen aus der Wurzelzone ausgewaschen werden und in das Grundwasser gelangen.

Großflächig auftretende Nitratkonzentrationen im Grundwasser oberhalb von 1 mg NO₃-N/l können als sicheres Indiz für flächenhafte anthropogene Belastungen aus der Landwirtschaft und aus Siedlungen interpretiert werden. Aufgrund der Nitratabbauprozesse im Boden und im Grundwasser unter reduzierten Bedingungen ist jedoch der Umkehrschluss, nämlich dass ein nitratfreier Aquifer gleichbedeutend ist mit einem anthropogenen unbeeinflussten Aquifer, nicht in jedem Fall zulässig.

Eisen

Eisen kommt in fast allen Böden und Gesteinen vor und ist in den meisten Grundwässern nachweisbar. In basischen Magmatiten sind silikatische Eisenminerale, wie z.B. Olivin, weit verbreitet. Bei Verwitterungsprozessen bilden sich hieraus, je nach hydrochemischem Milieu, Eisensulfide (z.B. Pyrit), Eisenoxide (z.B. Hämatit) und Eisenhydroxide. Eisen gilt als vierthäufigstes Element der Erdkruste und ist Bestandteil in fast allen Böden, womit es auch in allen Grundwässern vorzufinden ist.

In oxidierten Grundwässern ist es jedoch nur in Spuren nachweisbar, weil es in diesem Milieu nur als oxidiertes Fe(III)-Hydroxid vorliegt. Aus diesem Grund gibt es keinen nennenswerten Eintrag von Eisen ins Grundwasser über die Sickerwasserpassage (Kölle, 2001). Lediglich in

stark sauren Gewässern ($\text{pH} < 2,5$) ist mit gelöstem dreiwertigen Eisen zu rechnen (Kölle, 2001).

Im Gegensatz zu Fe(III) ist Fe(II) im Grundwasser zwischen $\text{pH } 5$ und $\text{pH } 9$ relativ gut wasserlöslich, weshalb das gesamte im Grundwasser gelöste Eisen zumeist als Eisen (II) vorliegt. Hohe Eisenkonzentrationen im Grundwasser sind in der Regel natürlichen Ursprungs und typisch für sauerstoffarme („reduzierte“) Grundwässer. Matthess (1990) gibt als typischen Konzentrationsbereich reduzierter Grundwässer einen Bereich zwischen 1 und 10 mg Fe(II)/l an. Nach DVWK (1992) ist jedoch schon ab Fe(II) -Gehalten von mehr als ca. 0,2 mg Fe(II)/l die Anwesenheit von Nitrat auszuschließen. Es ist deshalb davon auszugehen, daß hohe Fe(II) -Konzentrationen mit niedrigen Nitratkonzentrationen einhergehen. Nach Wendland & Kunkel, (1999a) ist eine Eisen(II)-Konzentration $> 0,2 \text{ mg Fe(II)/l}$ ein guter Orientierungswert zur Kennzeichnung des Übergangsbereichs von einem oxidierenden zu einem reduzierenden und damit nitratabbauenden Milieu im Grundwasserleiter. Im Allgemeinen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um ein nitratabbauendes Grundwasser handelt, mit zunehmender Eisenkonzentration an.

Mangan

Mangan hat ähnliche geochemische Eigenschaften wie das Eisen und ist deshalb in der Regel in Gesellschaft mit Eisen anzutreffen (Kölle, 2001). Aufgrund dessen geringerer Verbreitung liegen die Mangankonzentrationen im Grundwasser meist unter 1 mg Mn/l und damit deutlich unterhalb der Eisenkonzentrationen (Kunkel et al., 2004). Mangan reichert sich sehr stark in Pflanzen an, weswegen seine Verbreitung auf fossiles Pflanzenmaterial zurückzuführen ist, welche von der Erdoberfläche in das Grundwasser gelangt ist.

Einträge über das Sickerwasser sind genau wie beim Eisen in der Regel auszuschließen (Kunkel et al., 2005). Im oxidierten Milieu liegt Mangan hauptsächlich als ausgefälltes Mn (III, IV)-Oxid vor und dient nach der Reduktion von Nitrat als Oxidationsmittel für Redoxprozesse im Grundwasser, wobei es hier zu gelösten zweiwertigen Mangan reduziert wird. In oxidierten Grundwässern liegt die Konzentration des Mn(II) typischerweise unterhalb von 0,05 mg/l, wogegen sie in reduzierten Grundwässern häufig zwischen ca. 0,1 mg/l und 0,5 mg/l auftritt. Im Allgemeinen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um ein nitratabbauendes Grundwasser handelt, mit zunehmender Mangankonzentration an.

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) ist ein Summenparameter für die im Grundwasser gelösten organischen Kohlenstoffverbindungen (vor allem Humin- und Fulvinsäuren). In reduzierten Grundwässern können die DOC-Konzentrationen 5 mg/l und mehr betragen. In anthropogen unbeeinflussten Gebieten mit aeroben (oxidierten) Grundwasserverhältnissen übersteigt die DOC-Konzentration nur selten 2,5 mg DOC/l . Der größte Teil des im Grundwasserleiter befindlichen DOC wird über die Grundwasserneubildung eingetragen. Aufgrund der geringen Reaktivität der feststoffgebundenen Corg – Verbindungen, z.B. Kohlenpartikeln, ist der DOC-Anteil im Aquifer aus diesen Quellen nur äußerst gering.

Neben Sauerstoff, Eisen(II) und Nitrat kann der DOC-Gehalt einen weiteren Hinweis auf reduzierte Verhältnisse im Untergrund liefern. Nach Cremer (2015) ist die Bedeutung des DOC für die Denitrifikation aufgrund der meist geringen Konzentrationen von wenigen Milligramm pro Liter jedoch nicht relevant. Mit einem Milligramm DOC lassen sich lediglich vier Milligramm Nitrat reduzieren (Cremer, 2015). Jedoch steigt auch hier im Allgemeinen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um ein nitratabbauendes Grundwasser handelt, mit zunehmender Mangankonzentration an.

Redoxpotential

Das Redoxpotential beschreibt das Konzentrationsverhältnis von oxidierten und reduzierten Stoffen und somit die elektrochemischen Bedingungen im Wasser (Baier, 2015). Die Potentiale können zwischen +800 mV (stark oxidierendes Milieu) und -300 mV (stark reduzierendes Milieu) variieren; mit steigenden Redoxpotential sinkt der pH-Wert um etwa 59 mV pro pH-Einheit (Baier, 2015). Hohes Potential herrscht im sauerstoffreichen Milieu vor, niedriges Potential weist auf Sauerstoffmangel hin, verbunden hiermit treten im Grundwasser reduzierende Verbindungen wie Fe^{2+} , Mn^{2+} sowie organische Substanz auf. Nach Krajnow & Voigt (1990) in der Regel bei einem Redoxpotential im Grundwasser von mehr als ca. 200 mV Nitrat im Grundwasser anzutreffen. Bei niedrigeren Redoxpotentialen treten häufig erhöhte Ammoniumkonzentrationen im Grundwasser auf, was als Hinweis auf reduzierte Bedingungen interpretiert werden kann. Im Allgemeinen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass es sich um ein nitratabbauendes Grundwasser handelt, mit zunehmender DOC-Konzentration an.

Das Redoxpotential eines Grundwassers wird nur relativ selten gemessen, so dass eine Datenbasis mit einer ausreichenden Anzahl an Messstellendaten in der Regel fehlt. Der Messwert ist nach Baier (2015) zudem auch heute noch mit vielen Probenahme- und messtechnischen Problemen behaftet, z.B. durch den Kontakt mit Luftsauerstoff, so dass die gemessenen Werte durch externe Einflussgrößen überprägt sein können.

Von Krause (2010) wurde das Redoxpotential indirekt über die Nernst-Gleichung aus den Parameter $\text{Fe}(\text{II})$ und pH berechnet. Hierbei zeigte sich eine generelle Diskrepanz zwischen erwarteten Redoxpotentialen und berechneten Redoxpotentialen, die nach Kofod (2000) dadurch bedingt ist, dass die Redoxpotentiale häufig sehr stark mit den pH-Werten, anstatt mit redoxsensitiven Stoffen korrelieren. Hinzu kommt, dass die Organismen, die für die heterotrophe und für die autotrophe Denitrifikation verantwortlich sind, in stark unterschiedlichen Milieus vorkommen. So findet die autotrophe Denitrifikation auch noch in sehr sauren Bereichen statt und hat generell eine größere Spannbreite als die heterotrophe Denitrifikation. Allerdings kommt es in natürlichen Wässern zu einer Überlagerung von vielen einzelnen Redoxpaaren, wodurch die Aussagekraft des gemessenen Redoxpotentials so sehr eingeschränkt ist, dass auf eine Ableitung dieses Parameters verzichtet wurde.

4.2 Modellierung der Denitrifikation im Grundwasser (WEKU-Modell)

Der im WEKU-Modell implementierte Berechnungsansatz zur Modellierung der Denitrifikation im Grundwasser entspricht der Reaktionskinetik, die von Böttcher et al. (1985); Böttcher et al. (1989) auf der Basis umfangreicher mehrjähriger Geländeuntersuchungen bestimmt wurde. Danach kann die Abnahme der Nitratkonzentration im Aquifer bei bestimmender autotropher Denitrifikation durch eine Reaktion erster Ordnung beschrieben werden. Die Denitrifikation im Grundwasser hat also eine Reduzierung des Nitratgehalts exponentiell mit der Fließzeit im Grundwasser zur Folge:

$$\frac{dN(t)}{dt} + k_n N(t) = 0 \quad \text{Gl.3-1}$$

mit: $N(t)$: Nitratgehalt im Grundwasser nach der Fließzeit im Aquifer
 t : Verweilzeit des Grundwassers im Aquifer
 k_n : Denitrifikationskonstante

Die Lösung der Differentialgleichung für den Anfangswert $N(t=0)=N_0$, d.h. für den Nitratreintrag in den Aquifer, ergibt:

$$N(t) = N_0 \cdot \exp(-k_n \cdot t) \quad \text{Gl.3-2}$$

Zur Modellierung der grundwasserbürtigen N-Austräge in die Oberflächengewässer müssen im Wesentlichen drei Größen bekannt sein:

1. die Nitratreinträge in den Aquifer
2. die Fließzeit des Grundwassers im Aquifer
3. das Nitratabbauvermögen bzw. die Kinetik des Nitratabbaus im Aquifer.

Die Methoden zur Bestimmung von zwei der drei Größen werden in anderen Teilberichten ausführlich dargestellt und sollen an dieser Stelle nicht wiederholt werden. Dies betrifft die Verfahrensweise zur Bestimmung der Höhe der Nitratreinträge in das Grundwasser (Teilbericht V) und die Methode zur Modellierung der Fließzeiten des Grundwassers im oberen Aquifer bis Vorflutereintritt (Teilbericht III). Als letzte Größe muss das Nitratabbauvermögen bzw. die Kinetik des Nitratabbaus im Aquifer ausgewiesen werden, auf welches im Folgenden eingegangen wird.

4.3 Redox-Indikatoren zur Einstufung der Denitrifikationsbedingungen im Grundwasser

Der Lösungsinhalt eines Grundwassers hängt insbesondere von Wechselwirkungsprozessen des Wassers mit den durchströmten Gesteinen während der Untergrundpassage ab und kann über längere Zeiträume als wenig veränderlich angenommen werden. Fasst man also Gesteine gleicher Lithologie und gleicher Hydrodynamik zusammen, so kann erwartet werden, dass die so ausgewiesenen Gesteinseinheiten auch einen ähnlichen Lösungsinhalt aufweisen (Gabriel u. Ziegler, 1997; Hannappel u. Voigt, 1999; Kunkel, 1994; Wendland et al., 2008; Wendland, 1992). Bei Vorliegen einer genügend großen Anzahl von Grundwassergütedaten

aus mehreren Messstellen einer hydrogeologischen Gesteinseinheit ist es möglich, das Grundwasser dieser Gesteinseinheit nach seinem Lösungsinhalt zu charakterisieren.

Auch das hydrochemische Milieu und damit das Nitratabbauvermögen eines Grundwassers lassen sich aus den Lösungsinhalten ableiten. Maßgeblich hierfür sind die Konzentrationswerte der bei jeder standardmäßigen Grundwasserbeprobung bestimmten Redox-Parameter (Nitrat, Eisen, Mangan, Sauerstoff, DOC). Um die grundwasserführenden Gesteinseinheiten also nach dem Lösungsinhalt der relevanten Parameter in nitratabbauende (reduzierte) und nicht – nitratabbauende (oxidierte) Aquifere bzw. entsprechende Zwischenstufen zu untergliedern, wurden für die wesentlichen Redox-Parameter Konzentrationsbereiche ausgewiesen, die den Übergang von einem reduzierten Milieu in ein oxidiertes Milieu kennzeichnen (DVWK, 1992; Hannappel, 1996; Hölting, 1996; Leuchs, 1988; Obermann, 1981; Wendland u. Kunkel, 1999) und die damit als Grenze für ein denitrifizierendes Milieu angesehen werden können, siehe Tab. 3-1.

Tab. 3-1: Konzentrationsbereiche der wesentlichen Redox-Parameter zur Identifizierung des Denitrifikationsvermögens im Aquifer (Obermann (1982), Leuchs (1988), DVWK (1992), Hannappel (1996), Hölting (1996); Heidecke et al. (2016), Ackermann et al. (2016), Wendland et al. (2014), Kuhr et al. (2013), Kunkel et al. (2004), Kunkel & Wendland (1999), Wendland (1992)).

Parameter	Reduzierte Grundwässer	Oxidierte Grundwässer
Nitrat	< 1 mg NO ₃ /l	Je nach Eintrag
Eisen (II)	> 0,2 mg/ Fe (II)/l	< 0,2 mg/ Fe (II)/l
Mangan (II)	> 0,05 mg Mn (II)/l	< 0,05 mg Mn (II)/l
Sauerstoff	< 2 mg O ₂ /l	> 2 mg O ₂ /l
DOC	<= 1,5 mg/L	>= 1,5 mg/L

Der Prototyp eines nitratabbauenden Grundwassers weist daher Nitratgehalte von weniger als 1 mg NO₃/l auf (DVWK, 1992). Die weitgehende Nitratfreiheit dieser Grundwässer ist zumeist mit einer weitgehenden Sauerstofffreiheit (< 2 mg O₂/l) verbunden, während in der Regel hohe Gehalte an zweiwertigem Eisen und Mangan (mehr als 0,2 mg Fe(II)/l bzw. mehr als 0,05 mg Mn(II)/l) auftreten (Kunkel et al., 1999). Nitratreduzierende Grundwässer enthalten reduzierende anorganische Verbindungen (z.B. Pyrit) sowie gelöste und feste organische Substanzen, wie z.B. Torf und Braunkohle. Daher ist oft auch der DOC, mit dem indirekt der Gehalt an gelöster organischer Substanz im Grundwasserleiter bestimmt wird, erhöht. Gemessene Konzentrationen von Redox-Indikatoren im Grundwasser erlauben daher Rückschlüsse auf das Redoxmilieu des Grundwassers.

Bei den in Tab. 3-1 aufgeführten Werten muss beachtet werden, dass es sich nicht um scharfe Grenzkonzentrationen von reduzierten und oxidierten Grundwässern handelt, sondern um Orientierungswerte, da beide Grundwassertypen in der Regel überlappende Konzentrationsbereiche aufweisen. Nicht jedes reduzierte Grundwasser weist nämlich immer alle Kennzeichen reduzierter Grundwässer auf. Einfache Beziehungen wie z.B. „je mehr Fe-II, desto weniger O₂ und desto reduzierter ist das Grundwasser“ lassen sich nicht herstellen (Gerb, 1958). Erst die Regionalisierung der Konzentrationswerte der Redoxparameter (Kriging) und die Überlagerung der regionalisierten Konzentrationsverteilungen der Einzelparameter im GIS erlaubt damit verlässliche Rückschlüsse auf das Nitratabbauvermögen im Grundwasser in einer Region. Denn je mehr die Konzentrationsbereiche der einzelnen in einer Grundwasseranalyse gemessenen Redox-Indikatoren auf reduzierte Milieubedingungen hinweisen, desto größer ist die

Wahrscheinlichkeit, dass sich bei der Interpolation und Überlagerung Regionen mit reduzierten (nitratabbauenden) Grundwasserverhältnissen herausgliedern lassen.

4.4 Nitratabbauvermögen und Reaktionskinetik der Denitrifikation im Grundwasser NRWs

4.4.1 Berücksichtigte Grundwassergütedaten

Zur Identifizierung des Denitrifikationsvermögens im Grundwasser NRWs wurden folgende Datensätze zur Verfügung gestellt:

Vom LANUV: HYGRIS C

- 89.223 Grundwasseranalysen (2000-2005)
- 5.789 Messstellen (alle oberer Aquifer, z.T. mit klassifizierten Tiefenangaben)

Vom GD NRW: im Rahmen der geologischen Landesaufnahme erhobene Quell- und Grundwasseranalysen, daneben auch Fremddaten (hydrochem-DB des GD NRW)

- 13.323 Grundwasseranalysen (1904 – 2005)
- 13.323 Messstellen (keine Tiefenangaben).

Diese Datengrundlagen wurden zunächst in einer Datenbank zusammengeführt, homogenisiert und einem Pre-processing unterworfen. Hierzu wurden zunächst unrealistische Einzelwerte eliminiert. Die hierfür maßgeblichen Kriterien waren nach (DVWK, 1992):

- Sauerstoffgehalte > 12 mg/L
- Sauerstoffgehalte > 5 mg/L und Fe II –Gehalte > 0.05 mg /L
- Sauerstoffgehalte > 5 mg/L und Mn II –Gehalte > 0.05 mg /L
- Fe II –Gehalte > 0.2 mg /L und Nitrat –Gehalte > 2 mg/L
- Mn II –Gehalte > 0.05 mg /L und Nitrat –Gehalte > 2 mg/L

Einzelanalysen wurden in diesem Sinne von der weiteren Auswertung ausgeschlossen, wenn eine der o.a. Bedingungen erfüllt war. Anschließend wurde bei Vorliegen von Mehrfachbeprobungen einer Messstelle der Median bestimmt, so dass jede Messstelle mit jeweils nur einem Analysewert in die weitere Auswertung eingeht.

Am Ende dieser Bearbeitungsschritte verblieben noch 9.941 Messstellen für die weiteren Auswertungen. Aber für keine der 9.941 Grundwassermessstellen lagen Werte für alle Redox-Parameter vor. Die Anzahl der verfügbaren Werte lag zwischen 3.696 für den Parameter DOC und 9.195 Werten für den Parameter Nitrat (vgl. Tab. 3-2), so dass die räumliche Verteilung der berücksichtigten Einzelparameter und damit deren räumliche Repräsentanz zur Ausweisung des Denitrifikationsvermögens z.T. eingeschränkt ist.

Tabelle 3-2: Übersicht der auswertbaren redox-sensitiven Parameter zur Bestimmung des Nitratabbauvermögens im Aquifer

Parameter		Anzahl Werte
Eisen II		8552
Mangan II		8118
DOC		3696
Sauerstoff		5239
Nitrat		9195

Abb. 3-1 zeigt die geografische Lage aller 9.941 Messstellen. Es zeigt sich, dass selbst wenn für die Gesamtzahl der Messstellen für jeden Parameter Werte verfügbar wären, die räumliche Verteilung der Grundwassermessstellen in NRW inhomogen ist. So ist die Anzahl an Grundwassermessstellen in den grundwasserswirtschaftlich wenig bedeutsamen Festgesteinsaquifere des Rheinischen Schiefergebirges bedeutend geringer als in den intensiv bewirtschafteten Grundwasservorkommen des Emslandes, des Münsterlandes und der Niederrheinischen Bucht.

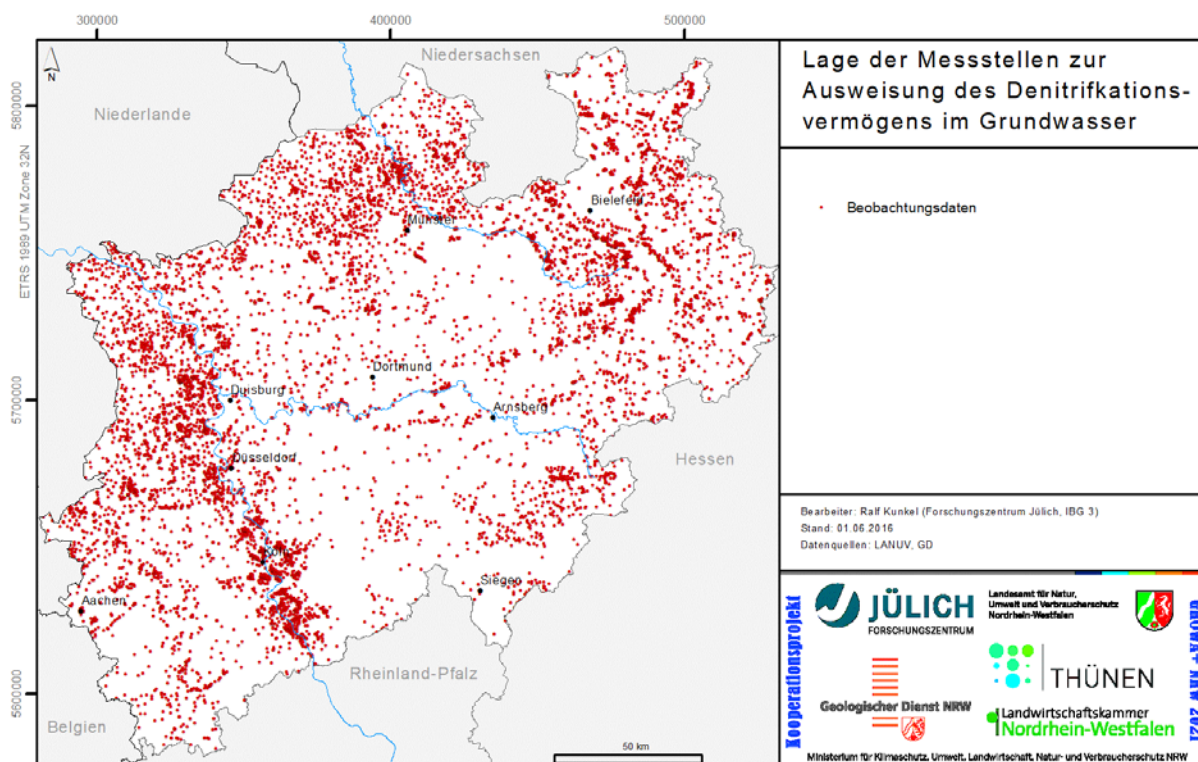


Abb. 3-1: Lage der Grundwassermessstellen zur Bestimmung des Nitratabbauvermögens im Aquifer

4.4.2 Denitrifikationsbedingungen im Grundwasser NRWs

Die Ausweisung des Nitratabbauvermögens im Aquifer erfolgt auf Basis der Indikatorparameter aus Tab. 2-3 (Eisen, Mangan, Nitrat, Sauerstoff und DOC). Mit Hilfe eines Kriging-Verfahrens wurden die Gehalte der o.a. Grundwasserinhaltsstoffe auf ein 100x100 m Raster der Fläche von NRW interpoliert. Diesen interpolierten Konzentrationen wurden dann Punktwerte zugeordnet (vgl. Tab. 3-3).

Tabelle 3-3: Zuordnung von Punktwerten zu Konzentrationsbereichen
im Rahmen der Ausweisung des Nitratabbauvermögens im Aquifer

Parameter	Nitratabbauvermögen (Punkte)		
Name	0 (gering)	1	2 (hoch)
Farbgebung			
Fe ²⁺	< 0,1 mg/L	> 0,1 – 0,2 mg/L	> 0,2 mg/L
Mn ²⁺	< 0,025 mg/L	0,025 – 0,05 mg/L	> 0,05 mg/L
DOC	< 0,75 mg/L	> 0,75 – 1,5 mg/L	> 1,5 mg/L
NO ₃	> 5 mg/L	> 1 – 5 mg/L	< 1 mg/L
O ₂	> 4 mg/L	> 2 – 4 mg/L	< 2 mg/L

In der höchsten Klasse (2 Punkte) liegen die jeweiligen Stoffgehalte in einem Bereich, der nach den Angaben in Tab. 2-3 für reduzierte und damit nitratabbauende Aquifere typisch ist. In der zweiten Klasse (1 Punkte) liegen die Stoffgehalte der Einzelparameter in einem Übergangsbereich, der weder für oxidierte Aquifere, noch für reduzierte Aquifere typisch ist. In der geringsten Klasse (0 Punkte) liegen die jeweiligen Stoffgehalte in einem Bereich, der für oxidierte Aquifere und damit nicht-denitrifizierende Aquifere typisch ist.

Abb 3-2 zeigt die regionalisierten Konzentrationswerte der Einzelparameter. In Regionen mit einer geringen Messstellendichte bzw. generell für die Parameter mit einer nur geringen Anzahl an beprobten Messstellen (Tab.3-2) wird u.U. zwischen weit auseinander liegenden Messstellen interpoliert. Hierdurch kommt es zu regionalen Unschärfen, d.h. räumlich ausge dehnte quasi-homogene Verhältnisse sind in diesem Fall evtl. nur vorgetäuscht.

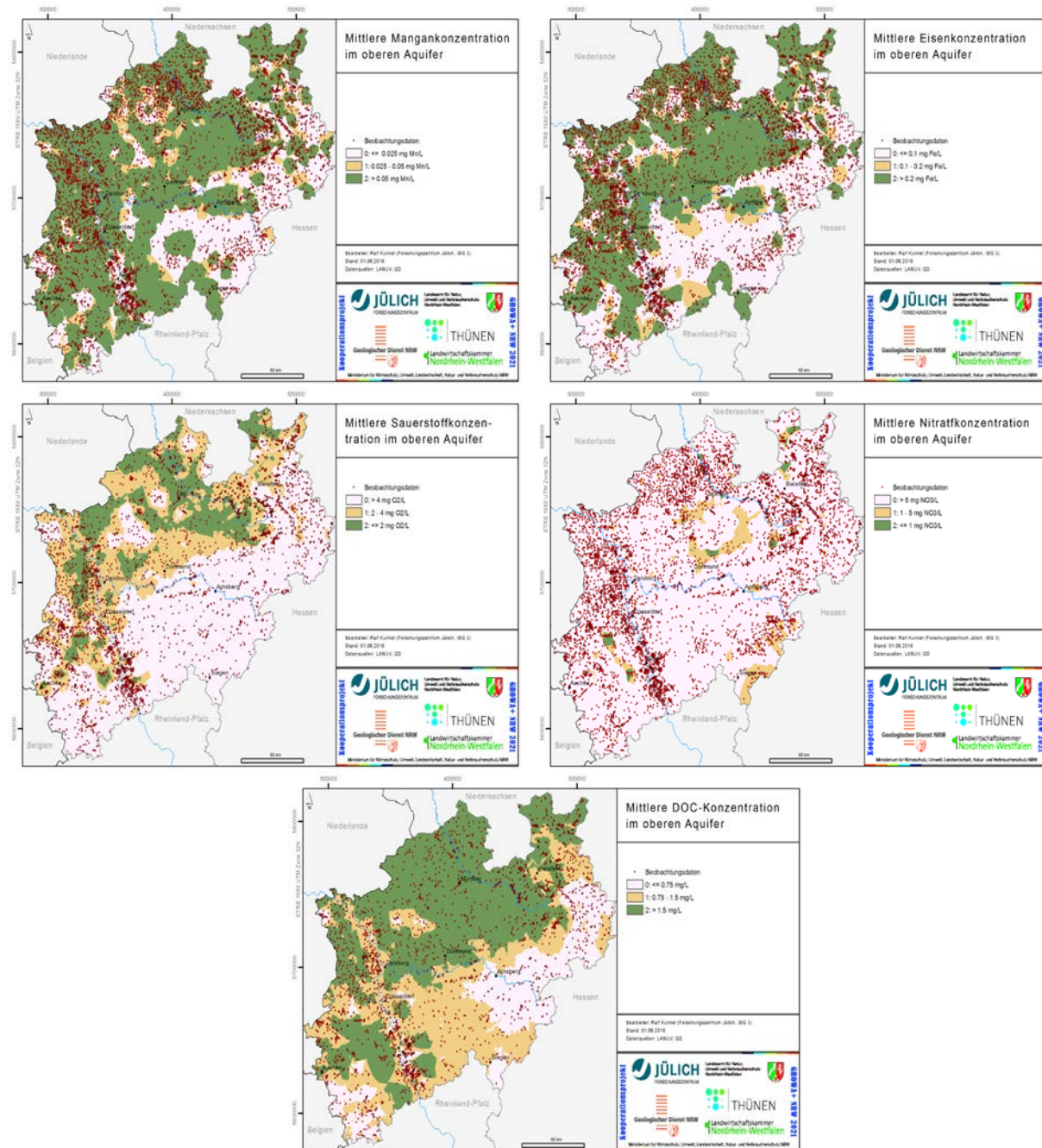


Abb. 3-2: regionalisierte Konzentrationswerte der redox-sensitiven Parameter sowie deren Einordnung in Klassen des Denitrifikationsvermögens

Für die Parameter Fe-II und Mn-II (N jeweils >8000) zeigen sich in vielen Teilen der Festgesteinsregion vergleichbare Konzentrationenmuster. Die gemessenen Konzentrationsbereiche ($\text{Fe} \leq 0.1$ mg/L, $\text{Mn} \leq 0.025$ mg/L) weisen für beide Parameter auf das Vorliegen oxidierter Verhältnisse hin. In der Lockergesteinsregion dominieren dagegen Fe-II- und Mn-II-Gehalte, deren Konzentrationsbereiche auf reduzierte Grundwasserverhältnisse und/oder Grundwasser in einem Übergangsbereich zwischen reduzierten und oxidierten Verhältnisse hinweisen. Tendenziell zeichnen die regionalisierten DOC-Gehalte diese Verteilung nach, jedoch beruht die Regionalisierung beim DOC auf einer deutlich geringeren Anzahl von Messstellen ($N=3696$) als die Regionalisierung der Fe-II und Mn-II – Konzentrationen. Somit kommt es bei

der Regionalisierung der DOC-Werte zu den oben bereits angesprochenen regionalen Unschärfen.

Auch für den Parameter Sauerstoff ist die Anzahl an Messstellen nicht besonders hoch (N=5239). Regionale Unterschiede im Hinblick auf die Einstufung des Nitratabbauvermögens kommen aber gut zum Ausdruck. So wird die gesamte Festgesteinsregion NRWs bei der Regionalisierung als oxidierend klassifiziert, während große Bereiche der Lockergesteinsregion als reduzierend oder dem Übergangsbereich zugehörig eingestuft werden.

Für den Parameter Nitrat (N=9195) zeigen die Grundwassermessstellen fast ausschließlich oxidierte Verhältnisse an, d.h. Nitratgehalte $>5 \text{ mg NO}_3/\text{l}$. Jedoch sind die Nitratgehalte für sich alleine betrachtet als Indikator für das Vorliegen bzw. das Fehlen denitrifizierender Aquifereigenschaften nur wenig aussagekräftig. Denn selbst bei Nitratgehalten im Grundwasser $> 5 \text{ mg NO}_3/\text{l}$ kann es sein, dass ein Großteil der in den Aquifer eingetragenen Nitratmenge bereits denitrifiziert worden ist.

Aus diesem Grund kann nur aus dem regionalen Zusammenspiel der fünf einzelnen redoxsensitiven Parameter (Eisen, Mangan, Nitrat, Sauerstoff und DOC) auf das Nitratabbauvermögen im Grundwasser zurückgeschlossen werden. Zur Ausweisung des Nitratabbauvermögens im Aquifer wurden daher die sich pro Rasterzelle ergebenden Punktzahlen in einem abschließenden Schritt aufaddiert. Das Ergebnis dieses Arbeitsschritts zeigt Abb. 3-3.

Wie die ausgewiesenen Klassen des Nitratabbauvermögens im Aquifer (nach Tab. 3-3) zeigen, weißt keine der Rasterzellen in Abb. 3-3 für alle fünf Parameter reduzierte Verhältnisse aus. Mindestens eine der Indikatoren zeigte Anzeichen oxidierter Grundwasserverhältnisse. Die oberste Klasse, mit der die besten Nitratabbaubedingungen angezeigt werden, weist in NRW daher lediglich 8-10 Punkte auf.

Große, flächenhaft zusammenhängende Regionen mit eingeschränkter Denitrifikation finden sich im Rheinischen Schiefergebirge, dem Südteil der Niederrheinischen Bucht, im Teutoburger Wald sowie im Weserbergland. Nur in Teilen der Niederrheinischen Bucht sowie im Münsterland treten in NRW größere Bereiche mit guten Denitrifikationsbedingungen auf. Im Vergleich zu Bundesländern mit größeren Flächenanteilen im Norddeutschen Flachland spielt die Denitrifikation im Grundwasser in NRW daher keine große Rolle.

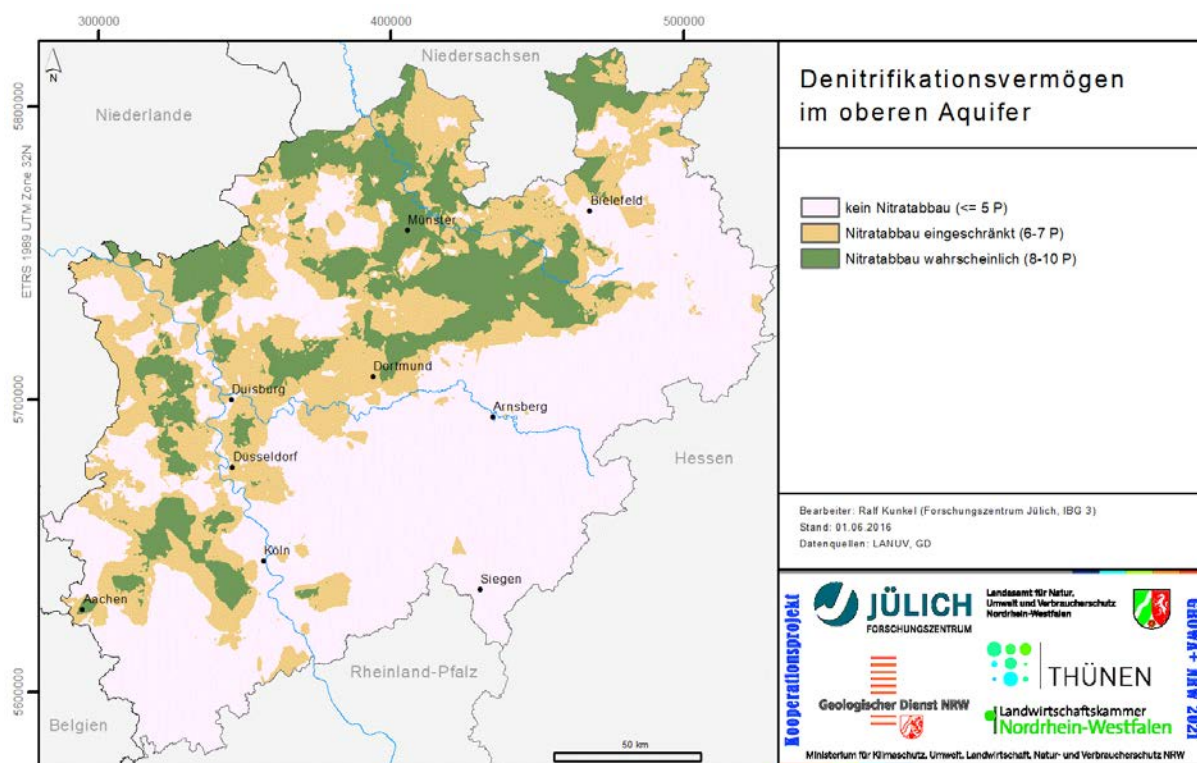


Abb. 3-3: Denitrifikationsbedingungen im oberen Aquifer basierend auf den Konzentrations-bereichen der Einzelparameter

4.4.3 Angenommene Kinetik der Denitrifikation im Grundwasser NRWs

Die sich aus den Konzentrationsbereichen der Einzelparameter ergebenden Nitratabbaubedingungen nach Abb. 3-3 wurden in einem nächsten Schritt Halbwertszeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten der Denitrifikation zugewiesen, damit sie in das WEKU-Modell zur Quantifizierung der Nitratreinträge in die Oberflächengewässer integriert werden können. Hierzu wurden Reaktionskonstanten / Halbwertszeiten aus der Literatur genutzt, u.a. von Böttcher et al. (1989), van Beek (1987), Walther et al. (2003), Pätsch et al. (2003), Uhlig et al. (2010), Merz et al. (2009), Heidecke et al. (2015), Ackermann et al. (2015), Wendland et al. (2015), Kuhr et al. (2013), Kunkel et al. (2004), Kunkel et al. (1999), Wendland (1992).

In der o.a. zitierten Literatur werden die Reaktionskonstanten und Halbwertszeiten der Denitrifikation im Grundwasser im Allgemeinen als Wertebereiche ausgewiesen. Aus diesem Grund wurden die Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten der Denitrifikation im Grundwasser in Tab. 3-4 als Wertebereiche ausgegeben. Die in Tab. 3-4 fett hervorgehobenen Werte wurden dabei im Rahmen der WEKU-Modellierung als Startgröße verwendet, um grundwasserbürtige N-Einträge in den Vorfluter abzuschätzen. Bei der Modellkalibrierung wurden die veranschlagten Halbwertszeiten / Reaktionskinetiken innerhalb der in Tab. 3-4 angegebenen Wertespannen so lange modifiziert, bis sich im Mittel eine Denitrifikation ergibt, die dem grundwasserbürtigen N-Eintrag entspricht bzw. nahe kommt.

Tab. 3-4: Zuordnung von Punktwerten der Nitratabbauklassen zu Bereichen von Halbwertzeiten und Geschwindigkeitskonstanten der Denitrifikation im Grundwasser

Mittelwert Nitratabbau- klasse	Bereich der veranschlagten Halbwertzeit [a]	Reaktionskinetik für die WEKU-Modellierung in NRW [a-1]
Niedermoorstandorte	<2	0,35
Denitrifikation wahrscheinlich (8-10 Punkte)	<5	0,14
Denitrifikation eingeschränkt (5-7 Punkte)	5-10	0,07
Denitrifikation unwahrscheinlich (<5 Punkte)	10 - 50	0,014

Merz et al. (2009), Tetzlaff et al. (2017) und Wendland et al. (2017) weisen für reduzierte und damit nitratabbauende Aquifere in Marschgebieten eine Halbwertzeit von 0,5 Jahren aus. Die gleiche Reaktionskinetik wird von Tetzlaff et al. (2017) und Wendland et al. (2015) bei der WEKU-Modellierung generell für Niedermoorstandorte angenommen. Solche Standortverhältnisse treten in NRW auf, jedoch nur sehr vereinzelt.

Die sehr umfangreichen Untersuchungen zum Nitratabbau im Grundwasser von Böttcher et al. (1989) in Thülsfelde bzw. dem Fuhrberger Feld in der Nähe von Hannover ergaben für die dort vorherrschenden reduzierten Grundwasserverhältnisse Reaktionskonstanten der Denitrifikation zwischen 0,34 und 0,56 a-1, was einer Halbwertszeit der Denitrifikation zwischen 1,2 und 2,1 Jahren entspricht. Von Pätsch (2003) wurden in anderen Untersuchungsgebieten in Niedersachsen mit reduzierten Grundwasserverhältnissen Halbwertzeiten von 1,2 bis 3,4 Jahren ermittelt. Die für die zum Norddeutschen Flachland zählende Lockergesteinsregion Niedersachsens typischen reduzierten Grundwasserverhältnisse werden in den Lockergesteinsregionen NRWs nur vereinzelt angetroffen.

Im Gegensatz zu den Auswertungen für Niedersachsen, aber auch für Schleswig-Holstein Tetzlaff et al. (2017) und Mecklenburg-Vorpommern Wendland et al. (2015) wird in NRW bei der Klassifizierung des Nitratabbauvermögens in keiner Region die max. mögliche Punktzahl von 10 erreicht (vor allem wegen relativ hoher Sauerstoff- und / oder Nitratgehalte). Vor dem Hintergrund wurde den in NRW vorkommenden Regionen mit einer Punktzahl von 8 ein Nitratabbauvermögen mit einer Halbwertszeit von 5 Jahren zugeordnet.

In allen Festgesteinsregionen, aber auch in Lockergesteinsgebieten mit fluviatilen Sand- und Kiesaquiferen zeigen die statistische Verteilungen der Grundwasserparameter oxidative Verhältnisse und damit kein bzw. nur äußerst geringes Nitratabbauvermögen an. Bei der Klassifizierung des Nitratabbauvermögens lag die erreichte Punktzahl unter 5. In Anlehnung an Merz et al. (2009) werden diesen Aquiferen Halbwertzeiten von (10 bis) 50 Jahren zugeordnet. Für den Übergangsbereich, der sowohl Anzeichen oxidierter Aquifere, wie auch reduzierter Aquifere aufweist, ergaben sich Punktzahlen von 6 oder 7. Hierfür wurde eine Halbwertzeit von (5 bis) 10 Jahren veranschlagt.

5 Validierung des eingestuften Denitrifikationsvermögens im Boden und im Grundwasser

Um den Modellansatz zur Denitrifikation im Grundwasser zu verfeinern, wurden vom LANUV N₂/Ar-Messungen beauftragt, über die das Ausmaß der in situ Denitrifikation an ausgewählten Standorten festgestellt wurde. Anhand dieser N₂/Ar-Messungen kann die im WEKU-Modell implementierte Denitrifikationskinetik zusätzlich überprüft und ggf. angepasst werden. Das Ergebnis dieser Arbeiten ist in einer Präsentation des LANUV (Dr. M. Eisele vom 12.12.2019) zusammengefasst: https://www.flussgebiete.nrw.de/system/files/atoms/files/6b_validierung_no3_im_sickerwasser_denitrifikation_20191212.pdf.

In den bisherigen Studien des FZ Jülich zum Nitrateintrag in die Oberflächengewässer wurde mit dem reaktiven Transportmodell WEKU die Denitrifikation im oberen Grundwasserleiter berechnet. Eine Verbesserung der Erkenntnislage ist insbesondere für Gebiete Nordrhein-Westfalens mit derzeit hohem Denitrifikationspotenzial und bei erhöhten Stickstoffeinträgen potenziell nachlassender Abbaurate anzustreben, um mit einer frühzeitigen Maßnahmenplanung entgegenwirken zu können und um ggf. Maßnahmen begründen und durchsetzen zu können, die über die üblicherweise bzw. auf Grundlage der Ist-Zustandsermittlung (Monitoring) erforderlichen Anforderungen hinausgehen müssten.

Als Grundlage für die in WEKU angenommenen Denitrifikationsbedingungen im Grundwasser werden Literaturwerte und Daten der Grundwasserbeschaffenheit (Sauerstoffgehalt etc.) herangezogen. In den letzten Jahren wurden verschiedene wissenschaftliche Studien zum Denitrifikationsvermögen der Grundwasserleiter sowie zum analytischen Nachweis von Denitrifikationsvorgängen durchgeführt (bspw. Hansen et. al. 2012, NLWKN 2012), die bei der modellbasierten Abschätzung stärker berücksichtigt werden sollten. Als Datengrundlagen im Rahmen bisher bearbeiteter lokaler Fragestellungen dienten Festphasenanalytik an Bohrkernproben, Redoxprofilmessungen als Screeningmethode, Charakterisierung der Nitratabbauprozesse im Ansturm von Grundwassermessstellen mittels N₂/Ar-Analysen oder Isotopenmessungen sowie Push-Pull-Untersuchungen zur Bestimmung des Nitratabbaus im Nahbereich einzelner Grundwassermessstellen. Die neuen Auswertungen auf Basis der N₂/Ar-Analysen an Grundwassermessstellen in NRW werden an dieser Stelle noch ergänzt.

6 Zusammenfassung

1. Böden mit guten Nitratabbaubedingungen sind in NRW vor allem in Niederungsbereichen bedeutsam

Während des Transports durch den Boden kann Nitrat mikrobiell abgebaut werden. Das Ausmaß des Nitratabbaus im Boden wird im DENUZ-Modell über die Verweilzeit des Sickerwassers im Boden sowie durch das Nitratabbauvermögen des Bodens bestimmt. Das Ausmaß und die Kinetik der Denitrifikation im Boden hängen dabei in komplexer Weise von einer Vielzahl verschiedener Einflussfaktoren ab. Begünstigend für die Denitrifikation im Boden sind beispielsweise eine hohe Bodenfeuchte bzw. der Grundwassereinfluss, hohe Gehalte an organischer Substanz, hohe Bodendichten und hohe Bodentemperaturen. Im Gegensatz dazu ist mit einer gehemmten Denitrifikation bei zur Versauerung neigenden Böden und mit einem geringen Humusgehalt zu rechnen.

Die Einstufung der Nitratabbaueigenschaften im Boden wurde auf Basis der Bodenkarte 1:50.000 vorgenommen. Den dort ausgewiesenen Bodentypen wurden unter Einbeziehung der Bodenparameter Bodenart, Vernässungsgrad stau- und haftwasserbeeinflusster Böden, mittlerer Grundwasserstand, nutzbare Feldkapazität, effektive Durchwurzelungstiefe fünf Klassen unterschiedlicher Denitrifikationsbedingungen zugewiesen. Entsprechend der eingestufteten Nitratabbaueigenschaften im Boden wurden maximale Denitrifikationsraten im Boden abgeleitet, die als maximal jährliche Abschlüsse zu verstehen sind.

Gute Denitrifikationsbedingungen weisen demnach vor allem die grund- und staunässebeeinflussten Böden in den Niederungsbereichen des Münsterlandes sowie am Niederrhein auf. Für diese Böden wurde eine maximale Denitrifikationsrate im Jahr zwischen 60 kg N/ha a bei Gley-Auenböden und 100 kg N/ha a bei Niedermoorböden angenommen. Ein sehr geringes Denitrifikationspotenzial weisen dagegen flachgründige skelettreiche Braunerden in Mittelgebirgsregionen sowie leichte Sandböden auf. Die maximale Denitrifikationsrate im Jahr wurde dort bei 10 kg N/ha a begrenzt. Die Denitrifikationsbedingungen in den Böden der Börderegionen wurden als gering eingestuft. Zwar weisen die dort überwiegend auftretenden Parabraunerden ein hohes Wasserspeichervermögen auf, jedoch sind die Böden in der Regel gut durchlüftet, was sich auf den Nitratabbau im Boden ungünstig auswirkt. Als maximale Denitrifikationsraten werden dort 20 kg N/ha a angesetzt.

Die maximale Denitrifikationsrate ist als maximaler jährlicher Abschlag zu verstehen. Unberücksichtigt bleiben hierbei die unterschiedlichen Verweilzeiten des Sickerwassers in der durchwurzelten Bodenzone (vgl. Teilbericht III), die bei der Modellierung der N-Austräge aus dem Boden (vgl. Teilbericht V) jedoch explizit berücksichtigt werden. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass der Nitratabbau im Boden bei der Modellierung nur für den Zeitraum angesetzt wird, in dem sich das Nitrat im Wurzelraum befindet.

2. Aquifere und guten Nitratabbaubedingungen treten in NRW regional begrenzt in einigen Niederungsregionen am Niederrhein und vor allem im Münsterland auf.

Ein Teil der N-Austräge aus dem Boden wird über die Grundwasserneubildung in das Grundwasser eingetragen und innerhalb des Aquifers zu einem Oberflächengewässer transportiert. Je nach dem vorherrschenden Denitrifikationsvermögen im Aquifer, können hierbei Nitratabbauprozesse ablaufen. Dieser reaktive N-Transport im Grundwasser wird mit dem WEKU-Modell in Abhängigkeit von den Grundwasserverweilzeiten, den N-Einträgen in den Aquifer und den Nitratabbaubedingungen im Aquifer flächendifferenziert modelliert.

Das Nitratabbauvermögen im Aquifer wurde auf Basis einer geostatistischen Auswertung ausgewiesen. Mit Hilfe eines Kriging-Verfahrens wurden für 9.941 Messstellen aus HYGRIS C und des GD NRW hierzu zunächst die Gehalte der redox-sensitiven Parameter (Eisen, Mangan, Nitrat, Sauerstoff, DOC) auf ein 100x100 m Raster der Fläche von NRW interpoliert. Diesen interpolierten Konzentrationen wurden dann Punktwerte zugeordnet. In der höchsten Klasse (2 Punkte) liegen die jeweiligen Stoffgehalte in einem Bereich, der für reduzierte und damit nitratabbauende Aquifere typisch ist. In der zweiten Klasse (1 Punkte) liegen die Stoffgehalte der Einzelparameter in einem Übergangsbereich, der weder für oxidierte Aquifere, noch für reduzierte Aquifere typisch ist. In der geringsten Klasse (0 Punkte) liegen die jeweiligen Stoffgehalte in einem Bereich, der für oxidierte Aquifere und damit nicht-denitrifizierende Aquifere typisch ist.

Damit aus dem regionalen Zusammenspiel der fünf Einzelparameter auf das Nitratabbauvermögen im Grundwasser zurückgeschlossen wird, wurden die Punktwerte der regionalisierten und klassifizierten Einzelparameter pro Rasterzelle (100x100 m) aufaddiert. Die sich aus den Konzentrationsbereichen der Einzelparameter ergebenden Nitratabbaubedingungen wurden in einem nächsten Schritt Halbwertzeiten bzw. Geschwindigkeitskonstanten der Denitrifikation zugewiesen, damit sie in das WEKU-Modell zur Quantifizierung der Nitrateinträge in die Oberflächengewässer integriert werden können. Hierzu wurden Reaktionskonstanten / Halbwertzeiten aus der Literatur genutzt.

Im Gegensatz zu den Auswertungen für Niedersachsen, aber auch für Schleswig-Holstein Tetzlaff et al. (2017) und Mecklenburg-Vorpommern Wendland et al. (2015) wird in NRW bei der Klassifizierung des Nitratabbauvermögens in keiner Region die max. mögliche Punktzahl von 10 erreicht (vor allem wegen relativ hoher Sauerstoff- und / oder Nitratgehalte). Vor dem Hintergrund wurde den in NRW vorkommenden Regionen mit einer Punktzahl von 8 ein Nitratabbauvermögen mit einer Halbwertszeit von 5 Jahren zugeordnet. Aquifere mit solchen Nitratabbaubedingungen im Grundwasser treten in NRW regional begrenzt auf, d.h. am Niederrhein und vor allem im Münsterland. Das ins Grundwasser eingetragene Nitrat wird dort auf dem Weg zum Vorfluter abgebaut. In den anderen Landesteilen NRWs mit eingeschränkten Nitratabbaubedingungen entsprechen die grundwasserbürtigen N-Austräge in die Oberflächengewässer nahezu den N-Einträgen ins Grundwasser.

In allen Festgesteinsregionen, aber auch in Lockergesteinsgebieten mit fluviatilen Sand- und Kiesaquiferen zeigen die statistische Verteilungen der Grundwasserparameter oxidative Verhältnisse und damit kein bzw. nur äußerst geringes Nitratabbauvermögen an. Bei der Klassifi-

zierung des Nitratabbauvermögens lag die erreichte Punktzahl unter 5. Diesen Aquiferen wurden Halbwertzeiten von (10 bis) 50 Jahren zugeordnet. Für den Übergangsbereich, der sowohl Anzeichen oxidierter Aquifere, wie auch reduzierter Aquifere aufweist, ergaben sich Punktzahlen von 6 oder 7. Hierfür wurde eine Halbwertzeit von (5 bis) 10 Jahren veranschlagt.

7 Literatur

- ACKERMANN, A, HEIDECKE, C, HIRT, U, KREINS, P, KUHR, P, KUNKEL, R, MAHNKOPF, J, SCHOTT, M, TETZLAFF, B, VENOHR, M, (2015): Der Modellverbund AGRUM als Instrument zum landesweiten Nährstoffmanagement in Niedersachsen. Johann Heinrich von Thünen Institute, Federal Research Institute for Rural Areas, Forestry and Fisheries.
- BAIER, A. (2015): <http://www.angewandte-geologie.geol.uni-erlangen.de/paramete.htm>
- BÖTTCHER, J., STREBEL, O., DUYNISVELD, W.H.M. (1985): Vertikale Stoffkonzentrationsprofile im Grundwasser eines Lockergesteinsaquifers und deren Interpretation (Beispiel Fuhrberger Feld). Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft: 543-552
- BÖTTCHER, J., STREBEL, O., DUYNISVELD, W.H.M. (1989): Kinetik und Modellierung gekoppelter Stoffumsetzungen im Grundwasser eines Lockergesteinsaquifers. Geologisches Jahrbuch: 3-40
- DVWK (1992): Entnahme und Untersuchungsumfang von Grundwasserproben. DVWK Regeln zur Wasserwirtschaft. Paul Parey Verlag, Hamburg Berlin.
- GABRIEL, B., ZIEGLER, G. (1997): Natürliche und anthropogen überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Festgesteinsaquiferen. In: Matschullat, J., Tobschall, H.J., Voigt, H.J. (Eds.), Geochemie und Umwelt. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, pp. 343-357.
- HANNAPPEL, S. (1996): Die Beschaffenheit des Grundwassers in den hydrogeologischen Strukturen der neuen Bundesländer. Berliner Geowiss. Abhandlungen, Reihe A. Freie Universität Berlin, Berlin, Germany.
- HANNAPPEL, S., VOIGT, H.J. (1999): Hydrogeologische Erkundungsergebnisse im Land Brandenburg: Anwendungsbeispiel 5: Regionale Datensammlungen, Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit. DVWK-Schriften. Paul Parey Verlag, Hamburg Berlin.
- Heidecke, C, Hirt, U, Kreins, P, Kuhr, P, Kunkel, R, Mahnkopf, J, Schott, M, Tetzlaff, B, Venohr, M, Wagner, A, Wendland, F, 2015. Endbericht zum Forschungsprojekt "Entwicklung eines Instrumentes für ein flussgebietsweites Nährstoffmanagement in der Flussgebietseinheit Weser" AGRUM+-Weser, Thünen Report, Braunschweig, Germany, p. 346.
- HOFFMANN, A. (1991): Veränderung des Nitratabbauvermögens tieferer Bodenschichten durch Stickstoffübersversorgung, Umweltbundesamt, Berlin, Germany.
- HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- KÖHNE, C.H., WENDLAND, F. (1992): Modellgestützte Berechnung des mikrobiellen Nitratabbaus im Boden. KFA-STE IB 1/92, Forschungszentrum Jülich GmbH, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung, Jülich, Germany.
- KÖLLE, W. (1990): Nitratelimination im Aquifer: Reaktionspartner und Mechanismen. In: Walther, W. (Ed.), Grundwasserbeschaffenheit in Niedersachsen: diffuser Nitratreintrag, Fallstudien. Schriftenreihe. Technische Universität Braunschweig, Braunschweig, Germany, pp. 109-127.
- KREINS, P., BEHRENDT, H., GÖMANN, H., HIRT, U., KUNKEL, R., SEIDEL, K., TETZLAFF, B., WENDLAND, F. (2010): Analyse von Agrar- und Umweltmaßnahmen im Bereich des landwirtschaftlichen Gewässerschutzes vor dem Hintergrund der EG-Wasserrahmenrichtlinie in der Flussgebietseinheit Weser. Landbauforschung. vTI agriculture and forestry research, Braunschweig, Germany.
- KUHR, P., HAIDER, J., KREINS, P., KUNKEL, R., TETZLAFF, B., VERECKEN, H., & WENDLAND, F. (2013): Model Based Assessment of Nitrate Pollution of Water Resources on a Federal State Level for the Dimensioning of Agro-environmental Reduction Strategies: The North Rhine-Westphalia (Germany) Case Study. - Water Resources Management, 27(3), 885-909.

- KUHR, P., KUNKEL, R., TETZLAFF, B. & WENDLAND, F. (2014): Räumlich differenzierte Quantifizierung der Nährstoffeinträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Sachsen-Anhalt unter Anwendung der Modellkombination GROWA-WEKU-MEPHos, Bericht FZ-Jülich, 215 S.
- KUNKEL, R. (1994): Stochastische Modellierung der Nitratbelastung und der Verweilzeiten in den Grundwässern der Bundesrepublik Deutschland. FZJ-STE-IB 4/94, Forschungszentrum Jülich GmbH, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung, Jülich, Germany.
- KUNKEL, R., VOIGT, H.-J., WENDLAND, F. U. HANNAPPEL, S. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland.- Schr.-R. Umw./Envir. Forschungszentr. Jülich, Bd. 47, Jülich, 204 S.
- KUNKEL, R., WENDLAND, F. (1999): Das Weg-/Zeitverhalten des grundwasserbürtigen Abflusses im Elbeinzugsgebiet. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany.
- KUNKEL, R., WENDLAND, F. (2000): Verweilzeit und Denitrifikation - Schlüsselfaktoren bei den Nährstoffeinträgen über das Grundwasser: Eine Elbefallstudie (deutscher Teil), Nährstoffemissionen in die Oberflächengewässer. UBA-Texte. Umweltbundesamt, Berlin, Germany, pp. 74-92.
- KUNKEL, R., WENDLAND, F. (2006): Diffuse Nitrateinträge in die Grund- und Oberflächengewässer von Rhein und Ems. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany.
- KUNKEL, R., WENDLAND, F., ALBERT, H. (1999): Zum Nitratabbau in den grundwasserführenden Gesteinsschichten des Elbeinzugsgebietes. Wasser und Boden (9): 16-19
- LEUCHS, W. (1988): Geochemische und mineralogische Auswirkungen beim mikrobiellen Abbau organischer Substanz in einem anoxischen Porengrundwasserleiter. Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft: 415-423.
- MERKEL, W., BOHLER, E. UND FRIMMEL, F. H. (1993): Zum Einfluß von Sauerstoffkonzentration und pH-Wert bei der heterotrophen Denitrifikation.- Acta hydrochim. hydrobiol. 21 (1993) 5, 249-257.
- MERZ, C., STEIDL, J., DANNOWSKI, R. (2009): "Parameterization and regionalization of redox based denitrification for GIS-embedded nitrate transport modeling in Pleistocene aquifer systems". Environmental Geology 58(7): 1587-1599.
- MOLOT, L. A., U. DILLON, P. J. (1993): Nitrogen mass balances and denitrification rates in central Ontario Lakes- Biogeochem., 20, 195-212.
- OBERMANN, P. (1981): Hydrochemische/hydromechanische Untersuchungen zum Stoffgehalt von Grundwasser bei landwirtschaftlicher Nutzung. Besondere Mitteilungen zum Deutschen Gewässerkundlichen Jahrbuch: 1-217
- PÄTSCH, M., WALTHER, W., REINSTORF, F., WELLER, D. (2003): Research program and development of a suitable tool to minimize nitrogen emissions into groundwater of a pleistocene aquifer, northern low plain of Germany. In: Diffuse input of chemicals into soil and groundwater- assessment and management. Hrsg.: Technische Universität Dresden Institut für Grundwasserwirtschaft & Institut für Wasserchemie. Proceedings Institute of Groundwater Management. Dresden. 217-225.
- ROHMANN, U., SONTHEIMER, H. (1985): Nitrat im Grundwasser: Ursachen, Bedeutung, Lösungswege. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Germany.
- SCHULTE-KELLINGHAUS, S. (1987): Über die Denitrifikation in der ungesättigten Zone mächtiger Löss- und grundwassernaher Standorte. PhD Thesis, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, Germany.
- TETZLAFF, B., KELLER, L., KUHR, P., KREINS, P., KUNKEL, R., WENDLAND, F. (2017): Nährstoffeinträge ins Grundwasser und die Oberflächen-gewässer Schleswig-Holsteins unter Anwendung der Modellkombination RAUMIS-GROWA-WEKU-MEPHos, Endbericht zum Forschungsprojekt, 230 S.

- TETZLAFF, B., KREINS, P., KUNKEL, R., WENDLAND, F. (2016): Quantifizierung der Stickstoff- und Phosphoreinträge ins Grundwasser und die Oberflächengewässer Thüringens mit eintrags-pfadbezogener und regionaler Differenzierung; Endbericht zum Forschungsprojekt, 189 S.
- UHLIG, M., GEBEL, M., HALBFAß, S., LIEDL, R. (2010): "Mesoskalige Modellierung der grundwasserbürtigen Nitratbelastung von Fließgewässern". Grundwasser-Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 3/2010.
- VAN BEEK, C.G.E.M. (1987): Landbouw en Drinkwatervoorziening, orientierend Onderzoek naar de Beïnvloeding van de Grondwaterkwaliteit door Bemesting en het Gebruik van Bestrijdingsmiddelen, Keuringsinstituut voor Waterleidingsartikelen KIWA N.V., Nieuwegein, The Netherlands.
- VOSS, G. (1985): Zur Nitratverlagerung in mächtigen Lössdecken des Vorgebirges bei Bonn. PhD Thesis, University, Bonn, Germany, 115 pp.
- Walther et al. (2003):**
- WENDLAND, F. (1992): Die Nitratbelastung in den Grundwasserlandschaften „alten“ Bundesländer (BRD). Berichte aus der Ökologischen Forschung. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany.
- WENDLAND, F. U. KUNKEL, R. (1999): Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeinzugsgebietes.- Schr.-R. Umw./Envir. Forschungszentr. Jülich, Vol. 13, Jülich, 166 S.
- WENDLAND, F., ALBERT, H., BACH, M., SCHMIDT, R. (EDS.) (1993): Atlas zum Nitratstrom in der Bundesrepublik Deutschland. Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York.
- WENDLAND, F., KELLER, L., KUHR, P., KUNKEL, R. U. TETZLAFF, B. (2015): Regional differenzierte Quantifizierung der Nährstoffeinträge in das Grundwasser und in die Oberflächengewässer Mecklenburg-Vorpommerns unter Anwendung der Modellkombination GROWA-DENUZ-WEKU-MEPHos.- Endbericht zum Forschungsprojekt im Auftrag des Landesamts für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern, 300 S.
- WENDLAND, F., BLUM, A., COETSIRS, M., GOROVA, R., GRIFFIOEN, J., GRIMA, J., HINSBY, K., KUNKEL, R., MARANDI, A., MELO, T., PANAGOPOULOS, A., PAUWELS, H., RUISI, M., TRAVERSA, P., VERMOOTEN, J.S.A., WALRAEVEN, K. (2008): European aquifer typology: a practical framework for an overview of major groundwater composition at European scale. Environmental Geology (1): 77-85, doi: 10.1007/s00254-007-0966-5.
- WENDLAND, F., KREINS, P., KUHR, P., KUNKEL, R., TETZLAFF, B. U. VEREECKEN, H. (2010): Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grund- und Oberflächenwasser in NRW unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen.- Forschungszentrum Jülich, Reihe Energie und Umwelt, Bd. 88, 231 S.
- WENDLAND, F., KUNKEL, R. (1999): Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeinzugsgebietes. Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Umwelt/Environment. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, Germany.
- WIENHAUS, S., HÖPER, H., EISELE, M., MEESENBURG, H., SCHÄFER, W. (2008): Nutzung bodenkundlich-hydrogeologischer Informationen zur Ausweisung von Zielgebieten für den Grundwasserschutz - Ergebnisse eines Modellprojektes (NOLIMP) zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie. GeoBerichte. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie (LBEG), Hannover, Germany.

(Quelle: Überprüfung und Aktualisierung der Bestandsaufnahme nach EG-Wasserrahmenrichtlinie bis zum 22. Dezember 2013 - Aktualisierung und Anpassung der LAWA-Arbeitshilfe zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie, Teil 3, Kapitel II.1.2 -Grundwasser- (WRRl 2.1.6; Stand: 24.09.2013)

Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen

Leibnizstraße 10
45659 Recklinghausen
Telefon 02361 305-0
poststelle@lanuv.nrw.de

www.lanuv.nrw.de