

Anforderungen an die Probenahme

Bestimmung des gesamten Nitrateintrags (gemessener Nitratgehalt und ermittelter Denitrifikationswert)



Abbildung 1: Eine Grundwassermessstelle während der Beprobung zur Feststellung der Nitratkonzentration und des abgebauten Nitrats

„Die Nitratkonzentration im Grundwasser wäre gebietsweise noch höher, wenn ein Teil des eingetragenen Nitrats nicht durch Denitrifikation abgebaut werden würde.“

Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz (aus: Ergebnisse von Stickstoff-Argon-Untersuchungen zur Quantifizierung des Nitratabbaus im Grundwasser Niedersachsens, 2020)

Erhöhte Nitratkonzentrationen im Grundwasser stellen ein zentrales Problem für viele Wasserversorger und Ökosysteme dar. Insbesondere die Landwirtschaft ist dabei durch Düngung und Mineralisierungseffekte bei der Bodenbearbeitung eine bedeutende Quelle für überschüssiges Nitrat.

Zum Schutz des Grundwassers werden Gebiete, in denen eine besonders hohe Nitratbelastung des Grundwassers vorliegt, als „**Rote Gebiete**“ (AVV GeA) ¹ ausgewiesen. Dies hat zur Folge, dass in diesen Gebieten strengere Bewirtschaftungsauflagen für landwirtschaftliche Flächen gelten (§ 13a Düngeverordnung) ², um eine Reduktion der Nitratkonzentration unter dem Schwellenwert von 50 mg/l bzw. bei zunächst steigendem Trend von 37,5 mg/l zu erreichen.

Nitrateinträge und Denitrifikationswert

Durch Denitrifikationsprozesse im Grundwasser sinkt die Nitratkonzentration. Um dennoch das insgesamt eingetragene Nitrat ermitteln zu können, muss neben der gemessenen Nitratkonzentration im Grundwasser auch die Konzentration des bereits abgebauten Nitrats (Denitrifikationswert, ermittelt durch Exzess N₂) bestimmt werden (AVV GeA ¹, Grundwasserverordnung ³). Diese Information muss bei der Ausweisung der Roten Gebiete berücksichtigt werden.

Eignung von Messstellen und Probenahme

Die Ausweisung der Roten Gebiete wird immissionsbasiert, also aufgrund von gemessenen Nitratkonzentrationen, durchgeführt. Folglich ist eine möglichst robuste, zuverlässige Datengrundlage mit repräsentativen Messwerten der Nitratkonzentrationen im Grundwasser unerlässlich. Um zuverlässige Analyseergebnisse für die Bewertung des zu prüfenden Grundwassers erzielen zu können, müssen einige Punkte beachtet werden:

- Das Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“ ⁴ beschreibt die **Anforderungen an geeignete Messstellen**.
- Die **Voraussetzungen für eine geeignete Probenahme** werden im vorliegenden Factsheet dargestellt.

Anforderungen an die Probenahme bei Grundwasserproben zur Bestimmung der Denitrifikation

In dem Grundwasserprojekt ArNO werden in Arbeitspaket 3 die in den allgemein anerkannten Regeln der Technik aufgeführten Anforderungen an die Probenahme zusammengetragen. Es wird bewertet, **welche der Anforderungen an die Probenahme eine Relevanz für die zuverlässige Bestimmung der Nitratkonzentration besitzen.**

Nachfolgende Dokumente wurden berücksichtigt:

- AVV GeA (2022) ¹
- Düngeverordnung (2017) ²
- Grundwasserverordnung ³
- Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“ (2025) ⁴
- DVGW Arbeitsblatt W 112 (2011) ⁵
- Leitfaden Grundwasserprobennahme (2013) ⁶
- DIN 38402-13 (2021) ⁷

Anforderungen an die Probenahme – Vermeidung von Ausgasung

Elementar bei der Probenahme für die anschließende Bestimmung der Denitrifikation ist das Vermeiden von Ausgasung aus dem Probenwasser. Aus diesem Grund müssen folgende Punkte beachtet werden (ausführlicher siehe Checkliste):

- Verwendung einer Tauchpumpe/ Unterwasserpumpe (keine Saugpumpe!)
- Probenahmegefäße müssen gasdicht verschließbar sein, z. B. Glasgefäße mit Butylsepten/-stopfen. Die Gasdichtigkeit ist zu verifizieren, z. B. durch Versuchsreihen.
- Erwärmung der Proben während des Abpump- und Probenahmeverganges ist zu verhindern (z. B. keine mechanische Drosselung der Pumpe)
- Luftausschluss bei Abfüllvorgang: z. B. Probenahme unter Wasser *
- Dokumentation von Ausgasungen (z. B. Bläschenbildung im Probenahmeschlauch)

* Bei der **Probenahme unter Wasser** wird ein größeres Gefäß, z. B. ein Eimer, mit gefördertem Grundwasser gut gefüllt. Anschließend wird das geöffnete Probengefäß vollständig unter Wasser in den Eimer gestellt, während weiter Grundwasser über den Schlauch in den Eimer strömt (**Abbildung 1**). Zum Abfüllen einer Probe wird der Probenahmeschlauch in das Probengefäß bis zum Gefäßboden geführt und auf diese Weise das Wasser in dem Gefäß mehrfach ausgetauscht. Vor dem Verschließen des Gefäßes ist darauf zu achten, dass der Deckel/Stopfen zuerst ins Wasser außerhalb des Probengefäßes getaucht und so gedreht wird, dass ggf. vorhandene Luftblasen aus Einbuchtungen im Deckel/Stopfen entweichen können. Anschließend wird das Gefäß unter Wasser mit dem Deckel/Stopfen verschlossen. Somit wird jeglicher Kontakt zur Umgebungsluft vermieden



Abbildung 1: Probenahme unter Wasser (allgemeines Beispiel)

Austausch des Standwassers

Eine weitere wichtige Anforderung an die Probenahme ist das Volumen des abzupumpenden Standwassers aus der Messstelle vor der Probenahme (auch **hydraulisches Kriterium** genannt). Das abzupumende Volumen PN wird gemäß DIN 38402-13 wie folgt aus dem Kreiszyylinder aus der wassererfüllten Filterkieslänge L_{FK} und Bohrlochdurchmesser D_{BL} berechnet:

$$PN = 1,5 * \frac{\pi}{4} * (D_{BL})^2 * L_{FK}$$

Insbesondere bei Messstellen mit großem Bohrlochdurchmesser können resultierende Volumina sehr hoch und damit unpraktikabel sein.

Lösungsansatz: Das Arbeitsblatt DVGW W112⁵ enthält eine Öffnungsklausel für das hydraulische Kriterium, gemäß der auch ein geringeres Abpumpvolumen festgelegt werden kann. Voraussetzung hierfür ist, dass die Gleichwertigkeit des Vorgehens gegenüber der Vorgehensweise nach Regelwerk durch entsprechende Untersuchungen belegt ist.

Dafür wird einmalig belegt, dass sich die Konzentration der Parameter von Interesse und der Vor-Ort- bzw. Leitparameter (elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Wassertemperatur, O_2) an der Messstelle auch bei geringerem Abpumpvolumen nicht verändern (**Beschaffenheitskriterium**⁸ bzw. **hydrochemisches Kriterium**⁹; [Abbildung 2a](#)). Hilfreich zum Vergleich wären hierbei auch Analysen der Hauptinhaltsstoffe.

Sonderfall: Stellt sich auch bei hohen Abpumpvolumina keine Konstanz der zu betrachtenden Parameter ein ([Abbildung 2b](#)), so sollte ein praktikables Abpumpvolumen festgelegt werden, um die Vergleichbarkeit verschiedener Probenahmen an der betroffenen Messstelle zu gewährleisten.

Die folgende Checkliste gibt einen detaillierten Umfang über die Anforderungen an die Probenahme zur Bestimmung des Denitrifikationswerts.

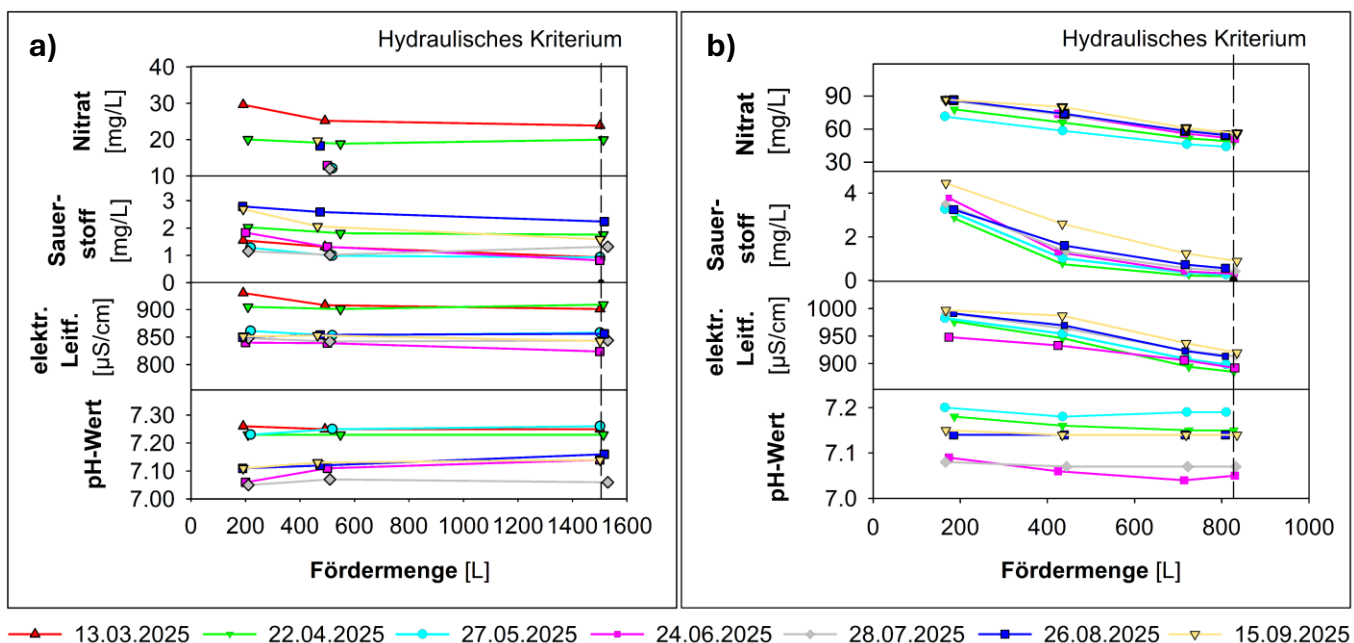


Abbildung 2: Vergleichsuntersuchung zum erforderlichen Austauschvolumen des Standwassers. Parameterkonstanz (hydrochemisches Kriterium) stellt sich a) vor dem hydraulischen Kriterium (schwarz gestrichelte Linie) bzw. b) beim Erreichen des hydraulischen Kriteriums nicht ein.

Checkliste für die Probenahme zur Exzess-N₂ Bestimmung

Die Buchstaben-Verweise beziehen sich auf den Entscheidungsbaum (EB) im Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“, Projekt ArNO, 2025⁴

1. Vorbereitungsmaßnahmen:

- **Überprüfung auf bekannte Mängel**, siehe EB
- Pumpe ist eine **Tauchpumpe/Unterwasserpumpe** (2“) ⁶, Volumenströme sind stufenlos regelbar ¹⁰
- Schläuche sind möglichst kurz und (optional) transparent ⁶
- **Probenahmegefäße (Glas) sind gasdicht verschließbar**,
- Deckel mit Stopfen bzw. Septum (Gasdichtigkeit zu verifizieren) z. B. Butylstopfen
- Ausreichende Kühlung in Form von **Kühlboxen/-schränken** steht bereit
- **Messgeräte und Kalibrierpuffer** sind regelmäßig zu prüfen nach Herstellervorgaben ^{10, 11}
- Optimales **Abpumpvolumen** (siehe Seite 3) bestimmen ^{5, 7, 11} und mit weiteren messtellenspezifischen Informationen (siehe B) im Probenahmeprotokoll (siehe C) eintragen

2. Vor der Probenahme (vor Ort):

- **Äußere Zustandsprüfung** ⁹, siehe EB 2a)
- Ggf. Logger ausbauen (Info an den Betreiber)
- Wasserstand und Sohlentiefe messen, vgl. **innere Zustandsprüfung**, EB 2b)
- Dokumentation **Auffälligkeiten in der Messstellenumgebung**, siehe EB 2b)
- Einbau der Pumpe gemäß Messstellenpass (im Bereich der Filteroberkante bis max. 1 m oberhalb des Filters ^{5, 8, 11})
- **Kontinuierlicher Abpumpvorgang** ¹¹ des Standwassers (kontinuierliche Messung des Förderstroms) und mind. einmalige Dokumentation des Förderstroms
- Grundwasserspiegel ist stets mind. 1 m oberhalb des Filters ^{5, 8, 11}, Pumpenförderleistung ist an Ergiebigkeit des Grundwasserleiters angepasst.
- Leitkennwerte (s. u.) werden in einer durchströmten geschlossenen **Messstrecke/-zelle ohne Kontakt zur Atmosphäre** ¹⁰ gemessen
- Messung folgender Parameter und Dokumentation im Probenahmeprotokoll ⁵:
 - alle 5 Min.: **elektr. Leitfähigkeit, pH-Wert, T, Sauerstoffkonzentration, Redoxpotential**
 - Einmalig qualitativ: Farbe, Trübung, Geruch, ggf. Bodensatz
- **Auffälligkeiten dokumentieren** (z. B. Abweichungen der Randbedingungen, hydraulisches Kriterium wird nicht erreicht, Ausgasungen, Ausfall der Pumpe, usw.) ⁹

3. Während der Probenahme:

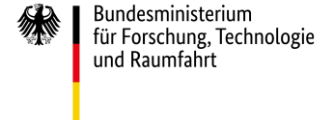
- Kontinuierlicher Abpump- und Probenahmevergang ¹¹
- **Erwärmung** der Probe während des Abpump- und Probenahmevergangs **verhindern** (keine mech. Drosselung der Pumpe, keine Temperaturdifferenz der Gefäße zum Probenwasser) ⁶
- Probenahme erfolgt erst bei Erreichen des optimalen Abpumpvolumens (durch Voruntersuchungen festgelegt), ein Indikator hierfür: **Konstanz** der Leitparameter ^{8, 9} (Zusammenhang durch Voruntersuchungen belegt, siehe Seite 3)
- Probengefäße befüllen über einen **Bypass** (vor der Durchflussmesszelle) ¹¹
- **Abfüllen der Probe erfolgt unter Luftausschluss** (z. B. unter Wasser, siehe Seite 2)

4. Transport der Probe:

- Proben **direkt kühlen** und **sicher transportieren**



Gefördert durch:



IMPRESSUM

Autoren:

Cordula Witzig, Shari Endres, Thomas Ball, Birgit Maria Müller, Sebastian Sturm

Institution:

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Abteilung Wasserversorgung

Kontakt:

birgit.mueller@tzw.de, thomas.ball@tzw.de

Stand:

März 2025

Dieses Factsheet wurde im Rahmen des Forschungsprojekts *ArNO: „Nitratbelastung von Einzugsgebieten - Eignung der verwendeten Grundwassermessstellen zur Ermittlung der Nitratbelastung unter Berücksichtigung historisch erzeugter Nitrateinträge“* (Laufzeit 03.2024-02.2026) erstellt, gefördert vom Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt (BMFTR). Für die Inhalte des Factsheets sind allein die Autoren verantwortlich. Sie spiegeln nicht die offizielle Meinung des BMFTR wider.

Literatur

- [1] Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ausweisung von mit Nitrat belasteten und eutrophierten Gebieten (AVV Gebietsausweisung – AVV GeA), 2022
- [2] Düngeverordnung vom 26. Mai 2017 (BGBl. I S. 1305), die zuletzt durch Artikel 32 der Verordnung vom 11. Dezember 2024 (BGBl. 2024 I Nr. 411) geändert worden ist
- [3] Grundwasserverordnung (GrwV) vom 9. November 2010 (BGBl. I S. 1513), die zuletzt durch Artikel 1 der Verordnung vom 12. Oktober 2022 (BGBl. S. 1802) geändert worden ist
- [4] Witzig, C., Endres, S., Sturm, S., Ball, T.: Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“, BMFTR-Projekt ArNO, 2025
- [5] DVGW W 112 (A); Grundsätze der Grundwasserprobenahme an Grundwassermessstellen, 2011
- [6] Leitfaden Grundwasserprobenahme, 2013, Hrsg.: LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg.
- [7] DIN 38402-13 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 13: Planung und Durchführung der Probenahme von Grundwasser (A13), 2021
- [8] DVGW-Information WASSER Nr. 111 06/2022: Hinweise für die Funktions- und Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen, 2022
- [9] Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung: Merkblatt Funktionsprüfung an Grundwassermessstellen, 2018
- [10] AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen (P-8/2), 2023
- [11] Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung: Handbuch Grundwasserbeobachtung - Teil 5 Grundwasserprobenahme, 2003