

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Grundwasser-Projekt ArNO

Nitratbelastung von Einzugsgebieten – Eignung der verwendeten
Grundwassermessstellen zur Ermittlung der Nitratbelastung unter Berücksichtigung
historisch erzeugter Nitratreinträge

in der Fördermaßnahme

Nachhaltige Grundwasserbewirtschaftung (LURCH)

Autor(en)

Thomas Ball, Dr. Cordula Witzig, Dr. Birgit Maria Müller, Sebastian Sturm, Dr. Karsten
Nödler, Tobias Martin, Nadine Löffler, Julia Bauer, Michael Merklinger, Bernd Puppe, Rolf
Benesch, Dr. Martin Wagner

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruher Straße 84, 76139 Karlsruhe,
thomas.ball@tzw.de und cordula.witzig@tzw.de

Projektlaufzeit: 01.03.2024 – 28.02.2026

Erstellungsdatum: 20.08.2026

Projektpartner

Assoziierte Partner:

- Landesamt für Umwelt Brandenburg (LfU Brandenburg)
- Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz (LfU Rheinland-Pfalz)
- Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern
- Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW)
- Stadtwerke Bruchsal GmbH
- badenovaNetze GmbH

Projektbegleitgruppe – Expert*innen:

- Prof. Dr. Traugott Scheytt (TU Bergakademie Freiberg)
- Dr. Stephan Hannappel (HYDOR Consult GmbH)
- Dipl. Geoph. Gunther Baumann (BLM Bohrlochmessung-Storkow GmbH)

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde
durch das Bundesministerium für Forschung,
Technologie und Raumfahrt (BMFTR) gefördert und vom
Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die
Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt
bei den Autorinnen und Autoren.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt



Inhaltsverzeichnis

I.	Teil I Kurzfassung	3
I.1	Aufgabenstellung	3
I.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	3
I.3	Wesentliche Ergebnisse im Überblick	5
II.	Teil II Eingehende Darstellung	7
II.1	Motivation und Aufgabenstellung	7
II.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	7
II.2.1	AP 1 – Bauliche Eignung von Messstellen	9
II.2.2	AP 2.1 – Literaturbasierte Bewertung von Interpolationsverfahren &	9
II.2.3	AP 2.2 – Anwendung und Vergleich von Interpolationsverfahren	9
II.2.4	AP 3 – Analytische Belege für historische Nitrateinträge aus Böden	9
II.2.5	AP 3.1 – Potenzial zum Nitratabbau – Auswertung der Grundwasserdatenbank	9
II.2.6	AP 3.2 – Etablierung der Stickstoff-Argon-Methode	9
II.2.7	AP 3.3 – Probenahme und Anforderungen an die Probenahme	10
II.2.8	AP 4.1 – Historisch erzeugte Nitrateinträge	10
II.2.9	AP 4.2 – Organische Spurenstoffe als Indikator für Denitrifikationsprozesse	10
II.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	10
II.3.1	AP 1 – Bauliche Eignung von Messstellen	10
II.3.2	AP 2.1 – Literaturbasierte Bewertung von Interpolationsverfahren	11
II.3.3	AP 2.2 – Anwendung und Vergleich von Interpolationsverfahren	11
II.3.4	AP 3.1 – Potenzial zum Nitratabbau – Auswertung der Grundwasserdatenbank	13
II.3.5	AP 3.2 – Etablierung der Stickstoff-Argon-Methode	14
II.3.6	AP 3.3 – Probenahme und Anforderungen an die Probenahme	15
II.3.7	AP 4.1 – Historisch erzeugte Nitrateinträge	16
II.3.8	AP 4.2 – Organische Spurenstoffe als Indikator für Denitrifikationsprozesse	17
II.4	Erzielte Ergebnisse	18
II.4.1	AP 1 – Bauliche Eignung von Messstellen	18
II.4.2	AP 2.1 – Literaturbasierte Bewertung von Interpolationsverfahren	18
II.4.3	AP 2.2 – Anwendung und Vergleich von Interpolationsverfahren	21
II.4.4	AP 3.1 – Potenzial zum Nitratabbau – Auswertung der Grundwasserdatenbank	23
II.4.5	AP 3.3 – Probenahme und Anforderungen an die Probenahme	26
II.4.6	AP 4.1 – Historisch erzeugte Nitrateinträge	26
II.4.7	AP 4.2 – Organische Spurenstoffe als Indikator für Denitrifikationsprozesse	28
II.5	Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen	34
II.6	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse	34
II.6.1	Vorschlag zur Vorgehensweise bei der Ausweisung mit Nitrat belasteter Gebiete	35
II.7	Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes	37
II.8	Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.	37
II.9	Literaturverzeichnis	38
II.10	Anhang	42
II.10.1	Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“	43
II.10.2	Factsheet „Anforderungen an die Probenahme – Bestimmung des gesamten Nitrateintrags (gemessener Nitratgehalt und ermittelter Denitrifikationswert)“	50

Teil I Kurzfassung

I.1 Aufgabenstellung

Der Eintrag von Nitrat in das Grundwasser hat einen nachteiligen Einfluss auf die Wasserqualität. Zum besseren Schutz der Grundwasserressourcen wurde 2022 die Düngeverordnung (DüV) mit strengeren Vorgaben in mit Nitrat belasteten Gebieten angepasst. Da unter bestimmten Voraussetzungen ein Abbau von Nitrat (Denitrifikation) in Boden und Grundwasser stattfinden kann, lässt sich von der im Grundwasser messbaren Nitratkonzentration nicht immer auf die Höhe des ursprünglichen Nitratreintrags zurückschließen („maskierter“ oder „historischer“ Nitratreintrag). Die Kenntnis des Gesamtnitratreintrags ist jedoch relevant, da das Nitratabbaupotential endlich und somit erschöpfbar ist. Durch die 2022 angepasste Grundwasserverordnung (GrwV) ist die Berücksichtigung maskierter Nitratreinträge bei der Ausweisung nitratbelasteter Gebiete (sogenannte „Rote Gebiete“ nach der Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zur Ausweisung mit Nitrat belasteter Gebiete (AVV GeA)) verpflichtend. Ziel des Forschungsprojekts ArNO war daher die fachliche, auf praxisnahen Untersuchungen basierte Erprobung und Bewertung von Methoden zur Beurteilung der Gesamtnitratbelastung des Grundwassers zum Einsatz kommen. Dabei stellten sich folgende Forschungsfragen für das Grundwasser-Projekt ArNO:

- Sind die verwendeten Grundwassermessstellen aufgrund ihres Ausbaus grundsätzlich geeignet, damit der Messwert die tatsächliche Nitratkonzentration des Grundwassers widerspiegelt?
- Sind gängige Regionalisierungsverfahren geeignet, um aus den Messwerten an vorhandenen Messstellen durch räumliche Interpolation Rückschlüsse auf die Nitratbelastung in Gebieten zu ziehen, die nicht durch Messstellen abgedeckt sind?
- Wie kann aus den aktuellen Messwerten auf die „eigentlichen“, ggf. zeitlich zurückliegenden (historischen) Nitratreinträge zurückgeschlossen werden?

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Zur Beantwortung der Forschungsfragen wurden fünf Arbeitspakete (AP) konzipiert. Diese werden im Folgenden erläutert.

AP 1 – Bauliche Eignung von Messstellen

Die allgemein anerkannten Regeln der Technik (aaRdT) und weitere Fachdokumente wurden auf die Anforderungen an den Ausbau von Grundwassermessstellen spezifisch im Hinblick auf die Parameter Nitrat und Denitrifikation gesichtet. Die so ermittelten Anforderungen wurden in einem Factsheet zusammengefasst. Für die Erstellung des Factsheets wurden folgende Dokumente und Anmerkungen des DVGW Arbeitskreis W-PK 1-2-1 berücksichtigt:

- | | |
|--|---|
| • AVV GeA (2022) | • AQS Merkblatt P-8/2 (LAWA, 2023) |
| • DVGW Information Wasser Nr. 111 (2022) | • DVGW Arbeitsblatt W 121 (Entwurf 2024-12) |
| • DVGW Arbeitsblatt W 129 (2012) | • DVGW Arbeitsblatt W 112 (2011) |
| • DIN 38402-13 (2021) | • Leitfaden Grundwasserprobennahme (2013) |
| • Merkblatt Funktionsprüfung an Grundwassermessstellen (AK Grundwasserbeobachtung, 2018) | |

AP 2 – Anwendung und Vergleich von Interpolationsverfahren

Die flächenhafte Ableitung von Nitratkonzentrationen über die Interpolation von Punktinformationen (= Messstellen) ist für die Gebietsausweisung nach AVV GeA erforderlich. Dabei kommen verschiedene

geostatistische Methoden sowie Abgrenzungen anhand hydrogeologischer Kriterien zum Einsatz; zunehmend werden auch KI-gestützte Ansätze entwickelt. Allerdings können insbesondere bei geringer Messstellendichte und starken Konzentrationsunterschieden deutliche Ergebnisunterschiede auftreten, was direkte Auswirkungen auf die Abgrenzung nitratbelasteter Gebiete hat. Das Projekt ArNO untersuchte daher, welche Verfahren unter welchen Randbedingungen verlässliche Aussagen liefern und erarbeitete Empfehlungen zu deren Anwendung.

AP 3.1 – Potenzial zum Nitratabbau – Auswertung der Grundwasserdatenbank

Um mögliche Hinweise auf denitrifizierende Verhältnisse im Grundwasser aus bereits vorliegenden Messergebnissen zu erhalten, wurden hydrogeochemische Kriterien für potenziellen Nitratabbau aus dem Datensatz des Projektpartners LUBW identifiziert. Diese Kriterien wurden mithilfe eines ähnlichen Datensatzes der LfU Rheinland-Pfalz validiert. Im Anschluss wurden die so herausgearbeiteten hydrochemischen Kriterien auf die Daten der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg angewandt, um Messstellen mit dem Hinweis auf mögliche Denitrifikation zu identifizieren.

AP 3.2 – Etablierung der Stickstoff-Argon-Methode

Die Stickstoff-Argon-Methode (N₂/Ar-Methode) hat sich in praktischen Arbeiten als Möglichkeit bewährt, über die Messung der Stickstoff- und Argon-Konzentration im Grundwasser den Umfang des Nitratabbaus im Grundwasserleiter zu bestimmen (NLWKN 2012). Zusammen mit der aktuellen Nitratkonzentration kann die frühere Nitratreintragskonzentration in den Grundwasserleiter berechnet werden. Als Grundlage für alle praktischen Untersuchungen sollte am TZW eine Analysenmethode für Stickstoff und Argon basierend auf der Membran-Inlet Massenspektrometrie (MIMS)-Methode entwickelt und etabliert werden.

AP 3.3 – Probenahme und Anforderungen an die Probenahme

Vor einer Grundwasserprobenahme muss das Standwasser aus der Messstelle gepumpt werden, um sicher zu stellen, dass die Probe repräsentativ für das Grundwasser ist und nicht durch die Messstelle beeinflusst wird. Im Regelwerk und weiteren Fachdokumenten finden sich unterschiedliche Angaben zum Austausch des Messstellenvolumens. Hohe Austauschvolumina führen in der Praxis zu einer massiven Verlängerung der Probenahmezeit und damit auch zu deutlich höheren Kosten. Daher wurden die Anforderungen an die Probenahme in folgenden Dokumenten recherchiert:

- AVV GeA (2022)
- Grundwasserverordnung (2022)
- DIN 38402-13 (2021)
- Factsheet zu Eignung von Messstellen aus AP 1
- Düngeverordnung (2024)
- DVGW Arbeitsblatt W 112 (2011)
- Leitfaden Grundwasserprobenahme (2013)

Die Ergebnisse wurden in den DVGW Arbeitskreis W-PK 1 2 5 „Landbewirtschaftung und Gewässerschutz“ eingebracht, in einem Factsheet festgehalten und anhand ausgewählter Grundwassermessstellen in der Praxis erforscht.

AP 4.1 – Historische Nitratreinträge

Für die spätere Interpretation der Ergebnisse zu den ursprünglichen Nitratreinträgen ist von großem Interesse, ob die Ergebnisse zeitlich reproduzierbar sind oder ob starke Schwankungen, etwa im Jahresverlauf, die Aussagekraft des errechneten Denitrifikationswerts beeinflussen. Auch stellte sich die Frage, welchen Einfluss die Bewirtschaftungsform in der nahen Umgebung einer Grundwassermessstelle hat. Daher wurde eine Beprobungskampagne an 19 Messstellen basierend auf den Anforderungen an die Probenahme aus AP 3.3 durchgeführt. Die Messstellen wurden dafür über ein Jahr hinweg entweder in einem sechs-, vier- oder monatlichen Intervall beprobt und die Vor-Ort-

Parameter (Temperatur, Sauerstoff, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit), Nitrat, abgebautes Nitrat (mittels N₂/Ar-Methode), Ammonium, Nitrit sowie Sulfat und Phosphat analysiert.

AP 4.2 – Organische Spurenstoffe als Indikator für Denitrifikationsprozesse

Es wurde geprüft, ob die Einbeziehung organischer Spurenstoffe wie Trifluoressigsäure (TFA) als Marker für landwirtschaftliche Einträge die Auswahl von Messstellen für Untersuchungen mittels N₂/Ar-Methode unterstützen kann. TFA entsteht unter anderem beim Abbau vieler Pflanzenschutzmittel (Solomon et al., 2016; Scheurer et al., 2017) und wurde in Wirtschaftsdüngern in hohen Konzentrationen nachgewiesen (Nödler et al., 2019). Dadurch gelangt es insbesondere in landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten vermutlich gemeinsam mit Nitrat in das Grundwasser. Aufgrund ähnlicher Transporteigenschaften im Grundwasser ist daher eine Korrelation zwischen Nitrat- und TFA-Konzentrationen zu erwarten. Eine Abweichung von diesem Zusammenhang an Messstellen, also hohe TFA-Gehalte bei niedrigen Nitratkonzentrationen, könnte daher als Frühwarnindikator für Denitrifikation im Grundwasser dienen. Dadurch ließe sich die aufwändige N₂/Ar-Methode gezielter einsetzen und der Analyseaufwand reduzieren.

AP 5 Projektmanagement und Synthese

Das Projektmanagement steuerte und koordinierte das Projekt ArNO über die gesamte Laufzeit hinweg. Dieses umfasste die fachliche und organisatorische Abstimmung, Berichterstattung sowie Öffentlichkeitsarbeit. Weiterhin gehörten die Organisation regelmäßiger Projekttreffen mit den Projektpartnern, die Durchführung von Informationsveranstaltungen sowie die Vernetzung mit anderen Stakeholdern, Forschungsprojekten und Fachgremien dazu, um Zwischenergebnisse zu diskutieren und den Wissenstransfer in die Praxis sicherzustellen.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

In AP 1 wurde das Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“ erarbeitet (Anhang 1).

In AP 2 wurden für die Interpolation von Nitratkonzentrationen relevante Regionalisierungsverfahren der Geostatistik zusammengestellt. Bestehende Software-Pakete (Python) zur Durchführung der Regionalisierung wurden aufgearbeitet. Es fand ein fachlicher Austausch mit dem Forschungsprojekt REGENI (Universität Jena), welches eine ähnliche Fragestellung hatte, statt. Die Sensitivitätsanalyse der Regionalisierungsverfahren zeigte, dass stark heterogen und nicht normalverteilte Daten eine Herausforderung für die Regionalisierung darstellen, während homogene Konzentrationsverteilungen von den untersuchten Methoden gut abgebildet wurden. Zusätzliche Metadaten bei der Regionalisierung von Nitrat sind wünschenswert und aus Modellgütesicht absolut notwendig.

Die hydrogeochemischen Rahmenbedingungen im Aquifer (AP 3.1) steuern, ob Nitratabbau im Grundwasser möglich ist. Auf Basis einer Auswertung der Datensätze der LUBW und des LfU RLP ergaben sich als „harte“ Kriterien für eine mögliche Denitrifikation ein Sauerstoffgehalt ≤ 4 mg/L, ein pH-Wert $> 6,5$, ein Sulfatgehalt ≥ 20 mg/L und ein Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) $\geq 0,7$ mg/L. Selbst Eisen- und Mangangehalte, die typisch für reduziertes Grundwasser sind, sowie Nitratgehalte ≤ 10 mg/L sind nur als zusätzliche „weiche“ Indikatoren sinnvoll. Unter Anwendung der im Projekt ermittelten Kriterien herrschen in etwa 15 % der Messstellen in Baden-Württemberg Bedingungen, die eine Denitrifikation wahrscheinlich machen.

Im Rahmen von AP 3.3 wurde das Factsheet zu den „Anforderungen an die Probenahme – Bestimmung des gesamten Nitratreintrags“ erstellt (Anhang 2). Diese Anforderungen wurden im Rahmen einer Beprobungskampagne (AP 4.1) in der Praxis getestet. Die Messwerte der Beprobungskampagne zeigten große Unterschiede zwischen den Messstellen sowohl im Gesamtnitratreintrag als auch bei der Denitrifikation. An den Messstellen fanden sich hingegen, bis auf vereinzelte Ausnahmen, keine

jahreszeitlichen Schwankungen in der Nitratkonzentration und des abgebauten Nitrats (bestimmt über die N₂/Ar-Methode). Während landwirtschaftlich beeinflusste Messstellen tendenziell einen höheren Gesamtnitrateintrag zeigten, waren Messstellen in Waldumgebung weniger stark von Nitratreinträgen betroffen. Insgesamt fiel auf, dass bei 15 der 18 berücksichtigten Messstellen in mindestens einer Probe das bereits abgebaute Nitrat die noch messbare Nitratkonzentration teils sehr deutlich übertraf. Dies verdeutlicht die Relevanz, den der Denitrifikationswert bei der Betrachtung der Nitratbelastung im Grundwasser einnimmt. Ohne Berücksichtigung des Denitrifikationswerts wäre hier der Gesamtnitrateintrag teils sehr deutlich unterschätzt und Grenzwertüberschreitungen übersehen worden.

Der vermutete Zusammenhang zwischen Nitrat- und TFA-Belastungen im Grundwasser (AP 4.2) konnte anhand der Daten des Daten- und Kartendienstes der LUBW statistisch signifikant ($p < 0,0001$) nachgewiesen werden (Joerss et al, 2024). Es wurde vermutet, dass Ausreißer der beobachteten Korrelation zwischen TFA und Nitrat (hohe TFA-Gehalte bei niedrigen Nitratkonzentrationen) auf stattgefundene Denitrifikation hinweisen könnten. Die Ergebnisse aus Baden-Württemberg stützen diese Hypothese. In Rheinland-Pfalz zeigte sich der Zusammenhang weniger deutlich, während die Datendichte in Brandenburg für eine belastbare Überprüfung nicht ausreichte.

II. Teil II Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Der Eintrag von Nitrat in das Grundwasser, beispielsweise über die Auswaschung aus landwirtschaftlich genutzten Flächen, hat einen nachteiligen Einfluss auf die Wasserqualität. Da unter bestimmten Voraussetzungen ein Abbau von Nitrat (Denitrifikation) in Boden und Grundwasser stattfinden kann, lässt sich von der im Grundwasser gemessenen Nitratkonzentration nicht immer auf die Höhe des ursprünglichen Nitratreintrags zurückschließen. Bei der Ausweisung nitratbelasteter Gebiete (sogenannte „Rote Gebiete“, Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ausweisung von mit Nitrat belasteten Gebieten (AVV GeA)) ist die Berücksichtigung maskierter Nitratreinträge jedoch nach der 2022 überarbeiteten Grundwasserverordnung verpflichtend, da das Nitratabbaupotential endlich und somit erschöpflich ist.

Die Nitrat-Thematik wird am TZW seit vielen Jahren intensiv bearbeitet. Durch zahlreiche Forschungs- und Praxisprojekte mit Wasserversorgern sowie die langjährige Mitarbeit in DVGW-Fachgremien verfügt das TZW über umfassende Expertise bei der Analyse von Nitratauswaschungen und der Entwicklung von Strategien zur Reduzierung von Nähr- und Schadstoffeinträgen in Grund- und Oberflächengewässer. Diese langjährig aufgebaute Expertise reicht vom erfahrenen Probenehmer über Exper*innen für Wassereinzugsgebiete, Ressourcenschutz und Datenanalyse bis zum umfangreich ausgestatteten wasserchemischen Labor und floss maßgeblich in das Projekt ArNO ein. Sie bildete die Grundlage für die Bearbeitung des Projektziels: Eine fachliche, auf praxisnahen Untersuchungen basierte Erprobung und Bewertung von Methoden, die bei der Beurteilung der Nitratbelastung des Grundwassers unter Berücksichtigung ursprünglicher Nitratreinträge zum Einsatz kommen.

Die Fragestellungen des Projekts wurden in fünf miteinander eng verknüpften Arbeitspaketen unterteilt. Es wurden Mindestanforderungen an den Ausbau von Grundwassermessstellen in Hinblick auf Nitrat aus den allgemein anerkannten Regeln der Technik (aaRdT) ermittelt (AP 1). Zudem erfolgte der Vergleich und die Bewertung verschiedener geostatistischer Verfahren (AP 2), die zur flächenhaften Interpolation punktuell erhobener Nitratkonzentrationen im Grundwasser angewendet werden. Langjährige Datensätze zur Nitratkonzentration im Grundwasser wurden bezüglich hydrochemischer Parameter als mögliche Indikatoren für potenziellen Nitratabbau ausgewertet (AP 3.1). Anhand von Grundwasseruntersuchungen und der Analyse mittels der Stickstoff-Argon-Methode (AP 3.2) erfolgte die Ermittlung von Anforderungen an die Probenahme (AP 3.3), die Erforschung maskierter Nitratreinträge sowie die Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Denitrifikationswertes (AP 4.1). Zudem wurde beleuchtet, ob die Aussagekraft und Einsatzmöglichkeit der Stickstoff-Argon-Methode durch die ergänzende Messung ausgewählter organischer Spurenstoffe als Marker für landwirtschaftliche Einträge erweitert werden können (AP 4.2). In AP 5 erfolgte das Projektmanagement und die Synthese aller Arbeiten.

Von Anfang an wurden Landesbehörden und Wasserversorger als assoziierte Partner sowie die Forschung und fachlich passende Unternehmen als Experten in Form einer Projektbegleitgruppe in das Projekt miteinbezogen. So wurden Grundwassermessstellen und Messdaten von den Landesbehörden Baden-Württemberg, Rheinland-Pfalz und Brandenburg, dem Regierungspräsidium Freiburg sowie von den beteiligten Wasserversorgern für die Datenanalyse (AP 3.1 und AP 4.1) und die projekteigene Beprobungskampagne (AP 4.1) zur Verfügung gestellt. Zwischenergebnisse wurden den assoziierten Partnern und der Projektbegleitgruppe vorgestellt. Auf diese Weise wurde die Anschlussfähigkeit der Ergebnisse in die Praxis der Behörden und Wasserversorger gewährleistet.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Grundwasser ist mit rund 70 % Anteil die wichtigste Trinkwasserquelle in Deutschland. Jedoch befinden sich 33 % der Grundwasserkörper in einem „schlechten Zustand“, meist aufgrund einer Belastung mit Nitrat (BMUKN/UBA, 2022). Dies führte 2018 zu einem Urteil des Europäischen Gerichtshofs gegen Deutschland wegen unzureichender Umsetzung der EU-Nitratrichtlinie (91/676/EWG). In der Folge wurde die Düngeverordnung (DüV) mit strengeren Vorgaben in belasteten Gebieten angepasst sowie

die Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ausweisung von mit Nitrat belasteten Gebieten (AVV GeA) 2020, sogenannten „roten Gebieten“, erlassen. 2022 wurden die Grundwasserverordnung und AVV überarbeitet. Die Bundesländer mussten daraufhin ihre Gebietskulissen bis 2023 neu festlegen, was vielerorts zu einer deutlichen Ausweitung der betroffenen Flächen führte.

Die Ausweisung der „roten Gebiete“ soll auf Grundlage der Nitratkonzentrationen an definierten Messstellen erfolgen (immissionsbasierte Abgrenzung). Bei der Bestimmung der Nitratbelastung zur Ausweisung nitratbelasteter Gebiete muss gemäß der Änderung der Grundwasserverordnung vom 12.10.2022 geprüft werden, ob denitrifizierende Verhältnisse im Grundwasser vorliegen. Trifft dies zu, müssen historische Nitratreinträge, also eingetragenes aber bereits abgebautes Nitrat, über einen „Denitrifikationswert“ berücksichtigt werden. Aus der Aufgabenstellung, die Nitratbelastung auch unter Berücksichtigung historisch erzeugter Nitratreinträge fachgerecht zu ermitteln und zu beurteilen, stellten sich folgende Forschungsfragen für das Projekt ArNO:

- Sind die verwendeten Grundwassermessstellen aufgrund ihres Ausbaus (Tiefe, Filterstrecke) sowie weiteren baulich-technischen Gesichtspunkten (Zustand, Material) grundsätzlich geeignet, damit der Messwert die tatsächliche Nitratkonzentration des Grundwassers über einen größeren Aquiferbereich widerspiegelt?
- Sind gängige Regionalisierungsverfahren geeignet, um aus den Messwerten an vorhandenen Messstellen durch räumliche Interpolation Rückschlüsse auf die Nitratbelastung in Gebieten zu ziehen, die nicht durch Messstellen abgedeckt sind?
- Wie kann aus den aktuellen Messwerten auf die „eigentlichen“, ggf. zeitlich zurückliegenden (historischen) Nitratreinträge zurückgeschlossen werden, wenn die Nitratkonzentrationen im Grundwasser durch reduktive Umsetzungsprozesse im Untergrund bereits massiv gegenüber den tatsächlichen, maskierten Nitratreinträgen verringert sind und keine Beurteilung der Nitratbelastung zulassen?

Ziel des Forschungsprojekts „ArNO“ war dabei die fachliche, auf praxisnahen Untersuchungen basierte, Erprobung und Bewertung von Methoden, die bei der Beurteilung der Nitratbelastung des Grundwassers unter Berücksichtigung historisch erzeugter Nitratreinträge zum Einsatz kommen. Im Folgenden wird auf den Hintergrund, die Motivation und Aufgabenstellung in den einzelnen Arbeitspaketen (AP) eingegangen. Abbildung 1 gibt eine Übersicht über die Projektstruktur.

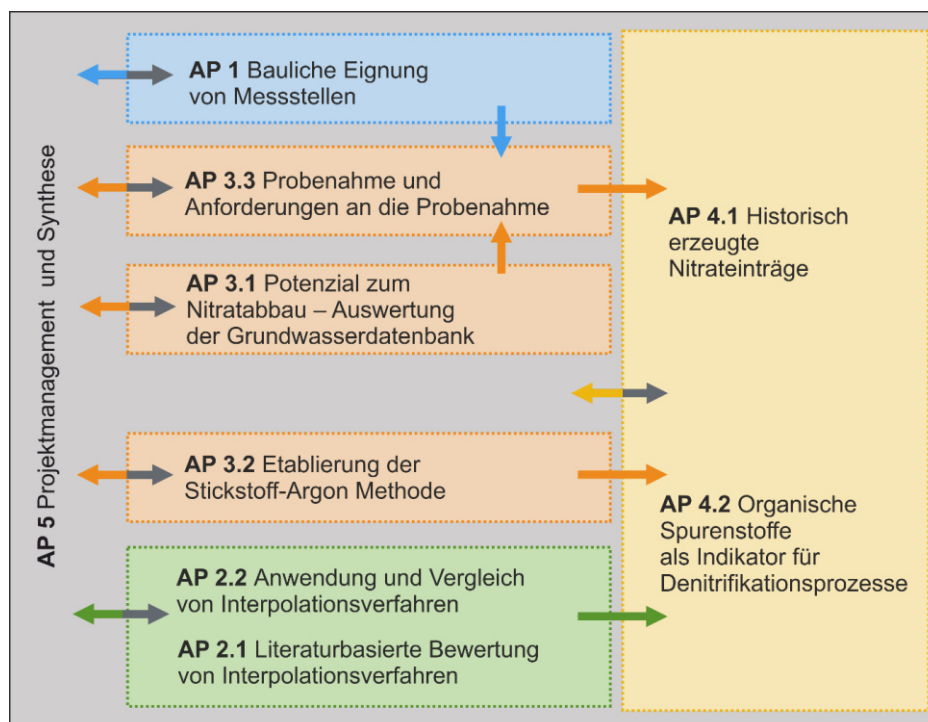


Abbildung 1: Strukturplan des Projekts ArNO

II.2.1 AP 1 – Bauliche Eignung von Messstellen

Die AVV GeA nennt Anforderungen an die verwendeten Grundwassermessstellen zur Bestimmung der Nitratbelastung. Der Ausbau muss demnach gemäß den aaRdT erfolgt sein. Die aaRdT fokussieren sich allerdings nicht spezifisch auf Nitrat im Grundwasser, sondern stellen eine generelle zuverlässige Beschreibung der Grundwasserbeschaffenheit durch fachgerechte Probenahme an zulässigen Messstellen sicher. Ein Forschungsziel des Projekts ArNO war in diesem Zusammenhang zu klären, welche Anforderungen an den Ausbau von Grundwassermessstellen spezifisch im Hinblick auf die Parameter Nitrat und Denitrifikation zu richten sind, um die Nitratbelastung des Grundwassers zuverlässig ermitteln zu können.

II.2.2 AP 2.1 – Literaturbasierte Bewertung von Interpolationsverfahren &

II.2.3 AP 2.2 – Anwendung und Vergleich von Interpolationsverfahren

Die flächenhafte Ableitung von Nitratkonzentrationen über die Interpolation von Punktinformationen (= Messstellen) ist durch die Gebietsausweisung nach AVV GeA erforderlich. Dabei kommen verschiedene geostatistische Methoden wie IDW- oder Voronoi-Interpolation sowie Abgrenzungen anhand hydrogeologischer Kriterien zum Einsatz; zunehmend werden auch KI-gestützte Ansätze entwickelt. Allerdings können insbesondere bei geringer Messstellendichte und starken Konzentrationsunterschieden deutliche Ergebnisunterschiede auftreten, was direkte Auswirkungen auf die Abgrenzung nitratbelasteter Gebiete hat. Das Projekt ArNO untersuchte daher, welche Verfahren unter welchen Randbedingungen verlässliche Aussagen liefern und erarbeitete Empfehlungen zu deren Anwendung.

II.2.4 AP 3 – Analytische Belege für historische Nitratreinträge aus Böden

Bei langjährigen Nitratreinträgen kann es unter bestimmten Bedingungen zu hydrogeochemisch und biologisch gesteuerten Nitratabbauvorgängen (Denitrifikation) im Untergrund kommen. Damit täuschen die gemessenen Nitratkonzentrationen im Grundwasser geringere Nitratreinträge vor, als tatsächlich vorliegen. Voraussetzung für diese Abbauprozesse ist das Vorkommen von Elektronendonatoren in Form von organisch gebundenem Kohlenstoff oder Eisendisulfiden im Grundwasserleiter. Beide Verbindungen liegen meist nur in Spuren im Grundwasserleiter vor und werden im Zuge der Reduktion von Nitrat zu Stickstoff verbraucht. Dieser Aspekt bekommt unter Nachhaltigkeitsaspekten zusätzlich Gewicht, da das Nitratabbaupotential in Form von organisch gebundenem Kohlenstoff oder von Eisendisulfiden eine endliche, sich nicht erneuernde Ressource darstellt (Kiefer & Rödelberger in Hansen et al. 2013).

II.2.5 AP 3.1 – Potenzial zum Nitratabbau – Auswertung der Grundwasserdatenbank

Vor diesem Hintergrund fordert die AVV GeA in Zusammenhang mit der Grundwasserverordnung, dass bei der Bewertung der Nitratbelastung eines Gebiets das Vorliegen denitrifizierender Verhältnisse im Grundwasser zu berücksichtigen ist. Um die Rahmenbedingungen für einen potenziellen Nitratabbau im Grundwasser in Form von hydrogeochemischen Kriterien zu ermitteln, wurden eine Literaturrecherche durchgeführt und Datensätze der Projektpartner LUBW und LfU Rheinland-Pfalz analysiert. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden im Anschluss auf den umfangreichen Datensatz der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung Baden-Württemberg angewandt.

II.2.6 AP 3.2 – Etablierung der Stickstoff-Argon-Methode

Die Stickstoff-Argon-Methode (N_2/Ar -Methode) hat sich in praktischen Arbeiten als Möglichkeit bewährt, über die Messung der N_2 - und Argon-Konzentration im Grundwasser den Umfang des Nitratabbaus im Grundwasserleiter entlang des Fließweges zwischen Eintragsquelle und Grundwassermessstelle zu bestimmen (NLWKN 2012). Zusammen mit der aktuellen Nitratkonzentration kann die frühere Nitratreintragskonzentration in den Grundwasserleiter berechnet werden. Die N_2/Ar -Methode wird daher auch von Landesbehörden als die nach der Grundwasserverordnung geforderte „bestverfügbare Methode“ angesehen (LANUV NRW 2022). Für die Analyse der Gelöstgaskonzentrationen an Stickstoff

und Argon sollte am TZW, als Grundlage für alle praktischen Untersuchungen, eine Analysenmethode basierend auf der Membran-Inlet Massenspektrometrie (MIMS)-Methode entwickelt und etabliert werden.

II.2.7 AP 3.3 – Probenahme und Anforderungen an die Probenahme

Im Regelwerk und weiteren Fachdokumenten zur Beprobung von Grundwassermessstellen finden sich unterschiedliche Angaben zum Austausch des Messstellenvolumens. So gibt beispielsweise die LUBW (2013) das 2-fache des Rohrvolumens vor, während in den Pilotprobennahmen des NLWK (2012) zur Untersuchung des historischen Nitratreintrags ein 5-facher Austausch vorgenommen wurde. Im DVGW-Arbeitsblatt W 112 bzw. der DIN 38402-13 wird das „1,5-fache Volumen des Kreiszyinders, der sich aus dem Bohrlochdurchmesser und der wassererfüllten Filterkieslänge ergibt“, angegeben. Hohe Austauschvolumina führen in der Praxis, insbesondere bei Messstellen mit größeren Rohrdurchmessern sowie bei tiefen Messstellen, zu einer massiven Verlängerung der Probenahmezeit und damit auch zu deutlich höheren Gesamtkosten pro Probe im Vergleich zu klassischen Grundwasserparametern. Vor diesem Hintergrund wurden die Anforderungen an die Probennahme in den aaRdT und weiteren Fachdokumenten recherchiert und anhand ausgewählter Grundwassermessstellen und Vergleichsuntersuchungen erforscht.

II.2.8 AP 4.1 – Historisch erzeugte Nitratreinträge

Für die spätere Interpretation der Ergebnisse zu den maskierten bzw. historisch erzeugten Nitratreinträgen ist von großem Interesse, ob die Ergebnisse zeitlich reproduzierbar sind oder ob starke Schwankungen, etwa im Jahresverlauf, bei der Ermittlung der Denitrifikation berücksichtigt werden müssen. Auch stellte sich die Frage, welchen Einfluss die Bewirtschaftungsform in der nahen Umgebung einer Messstelle hat, da Nitrat insbesondere durch landwirtschaftliche Düngung eingetragen werden kann. Zur Betrachtung dieser Fragestellungen wurde eine Beprobungskampagne ein Jahr lang an ausgewählten Messstellen durchgeführt.

II.2.9 AP 4.2 – Organische Spurenstoffe als Indikator für Denitrifikationsprozesse

Es wurde geprüft, ob die Einbeziehung organischer Spurenstoffe wie Trifluoressigsäure (TFA) als Marker für landwirtschaftliche Einträge die Auswahl von Messstellen für Untersuchungen mittels Stickstoff-Argon-Methode unterstützen kann. TFA entsteht unter anderem beim Abbau vieler Pflanzenschutzmittel (Solomon et al., 2016; Scheurer et al., 2017) und wurde auch in Wirtschaftsdüngern in hohen Konzentrationen nachgewiesen (Nödler et al., 2019). Dadurch gelangt es insbesondere in landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten vermutlich gemeinsam mit Nitrat in tiefere Bodenzonen und somit in das Grundwasser. Aufgrund ähnlicher Transporteigenschaften im Grundwasser ist daher eine Korrelation zwischen Nitrat- und TFA-Konzentrationen zu erwarten. Eine Abweichung von diesem Zusammenhang an Messstellen, also hohe TFA-Gehalte bei niedrigen Nitratkonzentrationen, könnte daher als Frühwarnindikator für Denitrifikation im Grundwasser dienen. Dadurch ließe sich die aufwändige Stickstoff-Argon-Methode gezielter einsetzen und der Analyseaufwand reduzieren.

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

II.3.1 AP 1 – Bauliche Eignung von Messstellen

Die allgemein anerkannten Regeln der Technik (aaRdT) und weitere Fachdokumente wurden auf die Anforderungen an den Ausbau von Grundwassermessstellen spezifisch im Hinblick auf die Parameter Nitrat und Denitrifikation gesichtet. So ermittelte Anforderungen an den Ausbau von Grundwassermessstellen zur Ermittlung des gesamten Nitratreintrags (im Grundwasser messbare Nitratkonzentration und bereits abgebautes Nitrat) wurden in einem Factsheet zusammengefasst. Für die Erstellung des Factsheets wurden folgende Dokumente berücksichtigt:

- AVV GeA (2022)
- DVGW Information Wasser Nr. 111 (2022)
- DVGW Arbeitsblatt W 129 (2012)
- DIN 38402-13 (2021)
- Merkblatt Funktionsprüfung an Grundwassermessstellen (AK Grundwasserbeobachtung, 2018)
- AQS Merkblatt P-8/2 (LAWA, 2023)
- DVGW Arbeitsblatt W 121 (Entwurf 2024-12)
- DVGW Arbeitsblatt W 112 (2011)
- Leitfaden Grundwasserprobennahme (2013)

II.3.2 AP 2.1 – Literaturbasierte Bewertung von Interpolationsverfahren

Ziel der Arbeiten in AP 2 war es, eine Bewertung von Interpolationsverfahren (Regionalisierungsverfahren) für die flächenhafte Projektion von Nitratmesswerten durchzuführen. Dies wurde erreicht, indem zum einen eine Literaturrecherche zur Ermittlung relevanter Verfahren, deren Grenzen- und Einsatzmöglichkeiten sowie Vor- und Nachteile durchgeführt wurde. Dafür wurde insbesondere Bezug auf das Sachverständigengutachten des Umweltbundesamts zu bisherigen Verfahren zur Gebietsausweisung hinsichtlich ihrer Eignung zur Regionalisierung von Nitratreinträgen (Brenning, 2024) genommen.

II.3.3 AP 2.2 – Anwendung und Vergleich von Interpolationsverfahren

Zum anderen wurden die Verfahren anhand eines realen Praxisbeispiels evaluiert und objektiv verglichen. Für jedes Modell wurde mittels Brute-force- und Gridsearch-Verfahren eine geeignete Parameter-Konfiguration ermittelt. Unter Brute-force versteht man die zufällige Auswahl verschiedener Parameterkonfigurationen. Die Gridsearch ist weniger zufällig, da diese die Konfigurationen aus einem vorgegebenen Raster entnimmt und Grenzwerte für bestimmte Parameter aufzeigt (Beispiel: Wähle Parameter 1 zwischen 0,1 und 1,0 und wähle Parameter 2 zwischen 5 und 100). In der nachfolgenden Ergebnisdarstellung wird nur das Modell mit dem besten Fit dargestellt.

Für die Regionalisierung von Nitrat-Werten ist es besonders wichtig, dass die interpolierten Werte bzw. Flächen eine gute Schätzung hinsichtlich der tatsächlichen Nitrat-Verteilung ergeben. In der nachfolgenden Analyse wurde untersucht, inwiefern das trainierte Modell den Wert an der existierenden Messstelle vorhersagen kann. Außerdem wurde untersucht, welchen Einfluss der Messwert bzw. die Messstelle auf das Gesamtergebnis der Interpolation hat. Dafür wurde das sogenannte Leave-One-Out-Verfahren (LOO-Verfahren) angewendet.

Das Leave-One-Out-Verfahren ist eine spezielle Form der Kreuzvalidierung, die zur Bewertung der Vorhersagegüte eines Modells verwendet wird. Es gehört zur Familie der Resampling-Methoden und ist besonders für kleine Datensätze geeignet (Bobbitt 2020). Gegeben sei ein Datensatz mit n Beobachtungen. Das Verfahren besteht aus m Schritten bzw. Wiederholungen. In jedem Schritt wird eine Beobachtung aus dem Datensatz entfernt (die „Testmenge“) und das Modell auf den verbleibenden $n-1$ Beobachtungen trainiert (die „Trainingsmenge“). Die entfernte Beobachtung wird mit dem trainierten Modell vorhergesagt und der Vorhersagefehler für diese Beobachtung gespeichert. Dieses Verfahren wurde für das Projekt ArNO geringfügig modifiziert. Anstelle des Weglassens einer Messstelle und dem dazugehörigen Messwert, wurden 20 % der Daten weggelassen. Mit den verbleibenden Trainingsdaten (80 % der Ausgangsdaten) wurde das Modell trainiert und auf die verbliebene Testdatenmenge (20 % der Gesamtdaten) angewandt. Um eine Schieflage in der Ziehung zu vermeiden, wurde der Datensatz randomisiert gezogen und das LOO-Verfahren insgesamt 500-mal durchgeführt. Im Ergebnis der 500 Durchführungen erhielt man die Vorhersage der Zielgröße für einen Messpunkt, gemittelt über alle Durchführungen. Daraus wurden die Differenzen zwischen der Beobachtung und der Vorhersage abgeleitet und anschließend über alle Durchführungen gemittelt. Zudem wurde die absolute Differenz (Betrag der ermittelten Differenz) berechnet. Die Abweichung zwischen der Beobachtung und der Vorhersage diente als Maß für die Sensitivität des Verfahrens.

Es wurden Daten eines Teilbereiches eines Messnetzes eines Landesamtes zur Verfügung gestellt. Brunnen wurden nicht betrachtet. Zur sprachlichen Vereinfachung wird das Teilmessnetz als Messnetz bezeichnet. Das Messnetz umfasste insgesamt 295 Messstellen mit regelmäßigen Nitratmessungen.

Über die Jahre liegen Messungen an verschiedenen Tagen innerhalb eines Jahres vor. Diese wurden entlang eines Zeitraums von fünf Jahren (2019 bis 2023) gemittelt. Es verblieben insgesamt 289 Messstellen. Grundlage dafür bildeten die AVV (BMLEH, 2022) und die GrWV (BMUKN, 2010). Die Nitratmessungen umfassten einen Bereich zwischen 0,18 und ca. 176,2 mg/l. Darüber hinaus lagen Informationen zu den Grundwasserkörpern vor. Eine Übersicht gibt Abbildung 2.

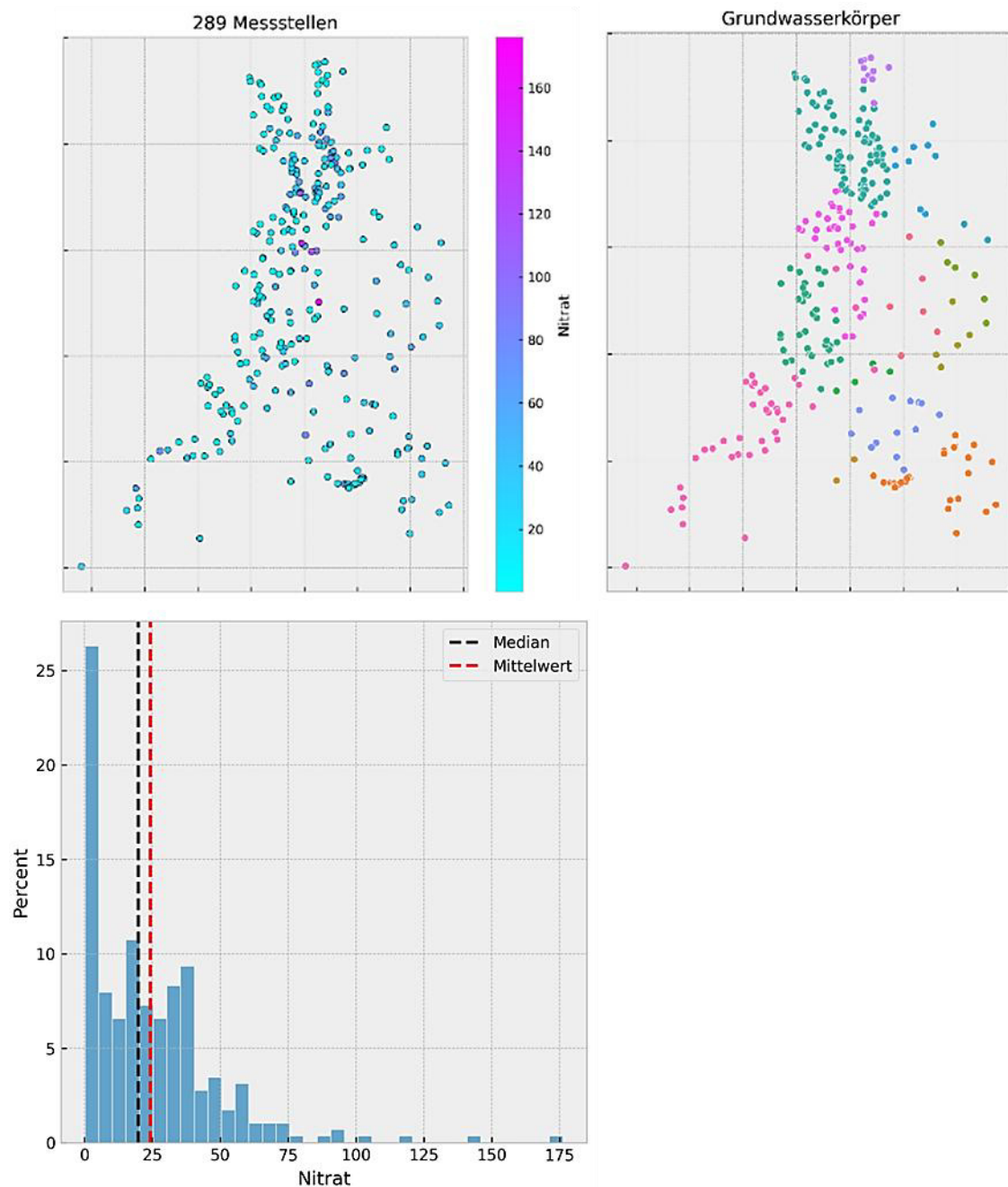


Abbildung 2: Ausgangsdaten für die Regionalisierung (Links: Messnetz mit Nitratmessungen, 5-Jahresmittel; Mitte: Verteilung der Grundwasserkörper (jede Farbe steht für einen Grundwasserkörper); rechts: relative Verteilung der Nitratmessung (Intervall: 5 mg/l, Median: 25 mg/l, Mittelwert: 20 mg/l))

Wie bereits in der Studie des UFZ erwähnt, ist eine Transformation der Eingangsdaten sinnvoll (Brenning, 2024). Diese wurde mit Hilfe des Paketes `sklearn` (Pedregosa et. al, 2011) und der Funktion `PowerTransformer` durchgeführt. Die Daten wurden mit Hilfe der Yeo-Johnson-Methode transformiert (Yeo et. Al, 2000).

II.3.4 AP 3.1 – Potenzial zum Nitratabbau – Auswertung der Grundwasserdatenbank

Im Rahmen des Arbeitspakets 3.1 wurden in der Grundwasserdatenbank Wasserversorgung (GWD-WV) vorliegende Daten hydrogeochemischer Parameter ausgewertet, um Grundwassermessstellen mit potenziellem Nitratabbau zu identifizieren. Ziel war die Charakterisierung von hydrogeochemischen Rahmenbedingungen für den Nitratabbau sowie deren Darstellung in interaktiven Karten.

Im Projektverlauf wurde das Arbeitspaket umfassend erweitert. Zum einen stand ein Datensatz des Projektpartners LUBW (Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg) mit Redoxparametern, Denitrifikationsdaten sowie Ausbaudaten von Messstellen zur Verfügung. Zum anderen konnte ein eben solcher Datensatz des Projektpartners des Landesamts für Umwelt Rheinland-Pfalz (LfU) ausgewertet werden. Der LUBW-Datensatz wurde verwendet, um Kriterien für die hydrogeochemischen Rahmenbedingungen der Denitrifikation zu gewinnen (Abbildung 3). Der Datensatz des LfU wurde anschließend für die Validierung der gewonnenen Erkenntnisse herangezogen. Anschließend wurden die ermittelten Kriterien auf vorliegende GWD-WV-Daten für Baden-Württemberg angewandt.

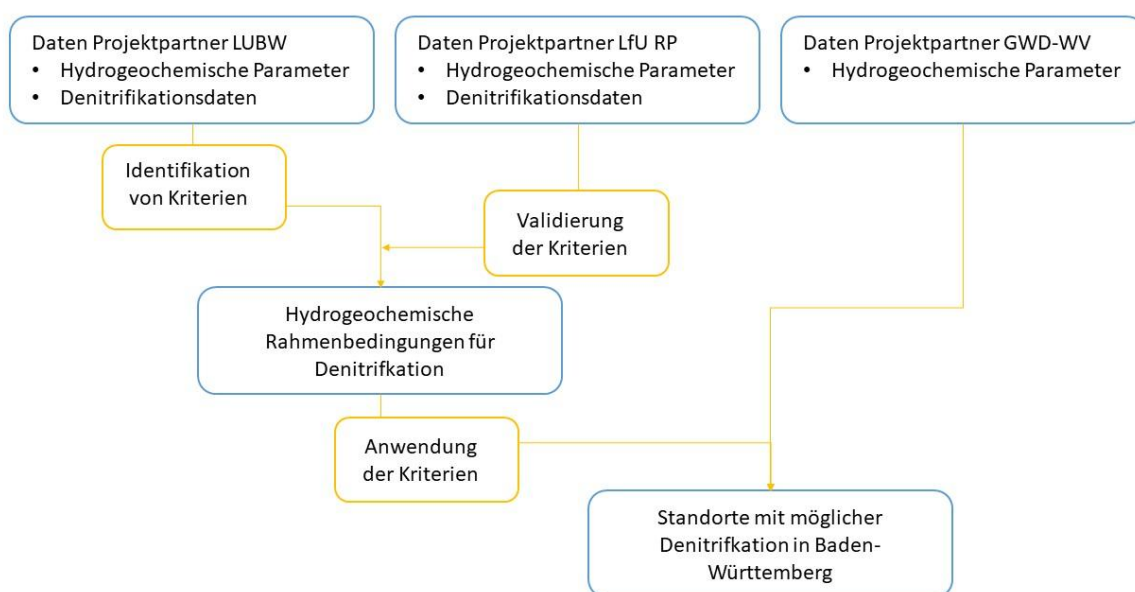


Abbildung 3 Verwendung der Daten der verschiedenen Projektpartner

Für die Auswertung aller Datensätze standen Daten der Redoxparameter Sauerstoff, Nitrat, Mangan, Eisen und Sulfat sowie pH-Werte (für den LUBW- sowie LfU-Datensatz zusätzlich DOC) der Jahre 2020 bis 2023 zur Verfügung. Im LUBW- und LfU-Datensatz lagen zudem insbesondere N_2 -Überschuss-Daten aus Stickstoff-Argon-Messungen von 2023 und 2024 (LUBW) bzw. 2024 (LfU) vor. Für die Datensätze der LUBW und des LfU wurden außerdem Mindestanforderungen an den Ausbau von Grundwassermessstellen (Ausbautiefe, Filterstrecke) angelehnt an das ArNO-Factsheet „Eignung von Messstellen“ berücksichtigt. Die Auswertung aller Datensätze erfolgte auf Basis von Mediandaten mittels Python-Skript. Die Einschätzung des Nitratabbaus erfolgte aus den Stickstoff-Argon-Daten auf Basis von Schwaneckamp (2017) in vier verschiedene Klassen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Einschätzung des Nitratabbaus nach Schwaneckamp (2017)

Überschuss- N_2	Einschätzung der Denitrifikation
< 5 mg/L	Kein eindeutiges Zeichen, dass der Stickstoff aus der Denitrifikation stammt
> 5 - 10 mg/L	Leichte Anzeichen von Denitrifikation
> 10 - 20 mg/L	Eindeutig von der Denitrifikation beeinflusst
> 20 mg/L	Sehr gutes Vermögen des Grundwassers eine Denitrifikation durchzuführen

Zur Identifikation der hydrogeochemischen Rahmenbedingungen für den Nitratabbau wurden die klassifizierte Denitrifikation sowie die Daten der Redoxparameter aus dem LUBW-Datensatz herangezogen. Diese Parameter dienen als Indikatoren für das Vorliegen reduzierender Bedingungen und erlauben somit Rückschlüsse auf das Potenzial des Grundwassers zum Nitratabbau (z.B. Wolters et al. (2022), LAWA (2024) und GROWA (2021)). Ergänzend wurden der pH-Wert sowie DOC-Konzentrationen berücksichtigt, da beide Größen maßgeblich steuern, ob und in welchem Umfang Denitrifikation stattfinden kann (z.B. Wolters et al. (2022)). Zur Identifikation der hydrogeochemischen Rahmenbedingungen wurden die genannten Parameter mit dem an den jeweiligen Messstellen (MST) gemessenen Nitratabbau in Beziehung gesetzt. Auf dieser Grundlage konnten empirische Konzentrationsbereiche abgeleitet werden, innerhalb derer Denitrifikation möglich ist. Anschließend wurden die auf Grundlage des LUBW-Datensatzes abgeleiteten Rahmenbedingungen noch mit Hilfe des LfU-Datensatzes validiert.

Die hydrogeochemischen Daten der GWD-WV-Messstellen wurden anhand der ermittelten Kriterien ausgewertet und die dort vorherrschenden hydrogeochemischen Bedingungen den Kategorien „Denitrifikation möglich“ bzw. „Denitrifikation unwahrscheinlich“ zugeordnet. Die Einordnung der Messstellen wurde abschließend noch mit einer Auswertung der GWD-WV-Daten über die Methode nach Wolters et al. (2022) und gemäß LAWA (2024) verglichen.

Für die Auswertung nach Wolters et al. (2022) wurden die Daten der hydrogeochemischen Parameter gemäß der in der Literatur angegebenen Konzentration in vier Klassen eingeteilt. Das arithmetische Mittel der Ränge ergibt die Denitrifikationsbedingungen nach Wolters aufgeteilt in drei Indikationsstufen für Denitrifikation (niedrig – mittel – hoch). Die Nitratabbauwahrscheinlichkeit nach LAWA wurde anhand des dort beschriebenen Indikatorverfahrens konzentrationsbasiert aus den Werten für Sauerstoff, Nitrat und Eisen abgeschätzt. Dieses Verfahren unterscheidet zwischen denitrifizierenden und nicht denitrifizierenden Verhältnissen. Zudem kann die Grundwasserbeschaffenheit in Übergangswasser (Nitratabbau nicht vollständig), Mischwasser (aus reduzierten und oxidierten Grundwässern) und Grundwasser mit vollständigem Nitratabbau eingestuft werden.

Die hydrogeochemischen Daten der GWD-WV wurden mittels ArcGIS in Karten dargestellt und in einer StoryMap veröffentlicht. Zur Anonymisierung der dargestellten Daten wurden keine Metainformationen zu den Messstellen eingebunden und die Möglichkeit einer höheraufgelösten räumlichen Darstellung unterbunden.

II.3.5 AP 3.2 – Etablierung der Stickstoff-Argon-Methode

Zur Analyse von Stickstoff und Argon wurde ein Membran-Inlet-Massenspektrometer (MIMS) der Firma Variolytics angeschafft und in Betrieb genommen. Es wurden verschiedene Versuchsreihen zur Analysemethodik durchgeführt. Ein zentraler Bestandteil des Messgerätes ist die Membran, durch welche die Gase von der Wasserphase getrennt und in das Hochvakuum des Massenspektrometers transportiert werden. Für den Aufbau der Stickstoff-Argon-Methode am TZW wurden zwei Pumpen und unterschiedliche Membranmaterialien, (Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polydimethylsiloxan (PDMS)), zur Verwendung mit dem MIMS getestet. Die PDMS-Membran lieferte erfolversprechendere Ergebnisse, da hierbei die Gase zuverlässig von der Wasserphase abgetrennt wurden. Als Herausforderung stellte sich der vergleichsweise hohe Gasdruck der Grundwasserproben heraus. Bei dem Öffnen der Grundwasserproben gerät dieser mit der Umgebungsluft in Kontakt, sodass, sofern vorhanden, überschüssiges N₂ direkt in die Atmosphäre entweicht. Um Ausgasungen vor und während der Messung zu verhindern, wurde durch den Einbau der PDMS-Membran ein Gegendruck aufgebaut. Dadurch wurde jedoch der Austausch der gelieferten Förderpumpe erforderlich, da die ursprünglich im Gerät verbaute Schlauchpumpe nicht die erforderliche Förderleistung sicherstellen konnte. Stattdessen wurde eine eigene Doppelkolbenpumpe verwendet.

Von September bis November 2025 fand die Teilnahme an einer bundesweiten Vergleichsmessung des Landesamts für Bergbau, Energie und Geologie Niedersachsen zur Qualitätskontrolle der N₂/Ar-Messungen statt. Trotz größter Bemühungen wurde kein zufriedenstellendes Ergebnis erreicht. Zwar erreichten 95 % der N₂- und Ar-Messungen befriedigende Ergebnisse, jedoch lag das Verhältnis von N₂

und Ar nur zu 65 % im akzeptablen Bereich, weshalb das Gesamtergebnis als nicht zufriedenstellen bewertet wurde. Um qualitativ hochwertige Ergebnisse innerhalb der Projektlaufzeit sicherzustellen, wurde entschieden, die Proben extern vom Hessischen Landeslabor analysieren zu lassen.

II.3.6 AP 3.3 – Probenahme und Anforderungen an die Probenahme

Für die Recherche der Anforderungen an die Probenahme zur Bestimmung der Nitratkonzentration und des maskierten, historischen Nitratreintrags wurden folgende Dokumente berücksichtigt:

- AVV GeA (2022)
- Grundwasserverordnung (2022)
- DIN 38402-13 (2021)
- Factsheet zu Eignung von Messstellen aus AP 1
- Düngeverordnung (2024)
- DVGW Arbeitsblatt W 112 (2011)
- Leitfaden Grundwasserprobennahme (2013)

Um diese Anforderungen an die Probenahme anhand von Vergleichsuntersuchungen in der Praxis kritisch anzuwenden, wurde eine Beprobungskampagne den Anforderungen entsprechend durchgeführt. Dafür wurden insgesamt 19 Grundwassermessstellen, an denen Denitrifikation potenziell stattfinden kann, mithilfe der Landesämter und Wasserversorger (assoziierte Partner) unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus AP 1 ausgewählt. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die gewählten Grundwassermessstellen und Beprobungsintervalle und Abbildung 4 über die Profile der Messstellen.

Tabelle 2: Übersicht über die beprobten Grundwassermessstellen. Falls eine Messstelle mehrere Filterstrecken aufwies, ist die Lage der höchsten Filteroberkante und die der tiefsten Filterunterkante angegeben. L = vorrangig landwirtschaftlich (Acker, Grünland), W = vorrangig Wald, S = vorrangig Siedlung

Messstelle	Bundesland	Lage der Filterstrecke m u. GOK	Beprobungsintervall	Bewirtschaftungsform	Zeitraum der Beprobung
BB-B-1	Brandenburg	13,0 – 15,0	halbjährlich	L/W	03/25 – 10/25
BB-G-1	Brandenburg	3,9 – 5,9	halbjährlich	L	03/25 – 09/25
BB-G-2	Brandenburg	9,2 – 10,2	halbjährlich	L	03/25 – 10/25
BB-H-1	Brandenburg	6,7 – 8,2	halbjährlich	L/S	02/25 – 10/25
BB-L-1	Brandenburg	14,1 – 16,1	halbjährlich	L	03/25 – 09/25
BB-T-1	Brandenburg	7,0 – 9,0	halbjährlich	L/S	03/25 – 09/25
BW-B-1	Baden-Württemberg	9,7 – 37,7	vierteljährlich	W	04/25 – 12/25
BW-B-2	Baden-Württemberg	8,4 – 29,4	vierteljährlich	L/W	04/25 – 12/25
BW-B-3	Baden-Württemberg	5,0 – 9,0	vierteljährlich	W	04/25 – 12/25
BW-H-1	Baden-Württemberg	4,6 - 16	vierteljährlich	L/S	07/25 – 12/25
BW-M-1	Baden-Württemberg	16,5 – 24,5	vierteljährlich	L	05/25 – 12/25
BW-M-2	Baden-Württemberg	7,0 – 15,0	einmalig	L	05/25
BW-O-1	Baden-Württemberg	5,3 – 9,0	vierteljährlich	L	04/25 – 12/25
BW-O-2	Baden-Württemberg	7,5 – 12,3	vierteljährlich	W	04/25 – 12/25
BW-O-3	Baden-Württemberg	4,1 – 6,1	vierteljährlich	L/W	04/25 – 12/25
RP-E-1	Rheinland-Pfalz	5,3 – 8,5	monatlich	L/W	03/25 – 02/26
RP-G-1	Rheinland-Pfalz	8,0 – 12,0	monatlich	L	03/25 – 02/26
RP-G-2	Rheinland-Pfalz	6,0 – 10,0	monatlich	W/L	03/25 – 02/26
RP-R-1	Rheinland-Pfalz	23,5 – 28,5	monatlich	L	03/25 – 02/26

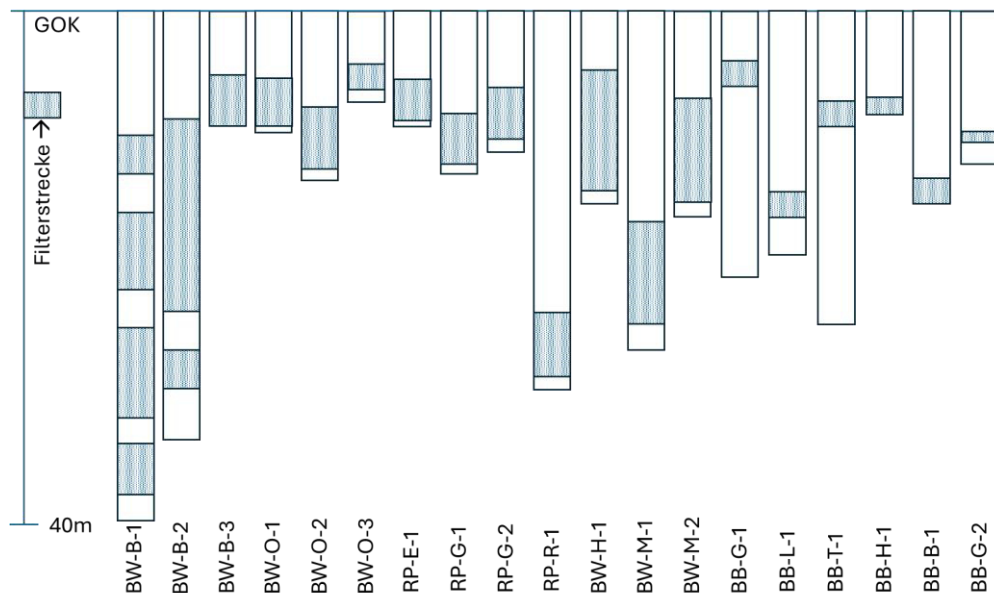


Abbildung 4: Tiefe der beprobten Grundwassermessstellen und Lage der Filterstrecken unter der Geländeoberkante (GOK)

Zunächst wurde das Abpumpvolumen vor der Probenahme für jede Messstelle nach den vier verschiedenen Formeln, welche in den für die Anforderungen an die Probenahme gesichteten Dokumenten gefunden wurden, bestimmt:

- PN1: 2-fache des Rohrvolumens (LUBW, 2013)
- PN2: 5-fache des Rohrvolumens (NLWKN, 2012)
- PN3: 1,5-fache des Kreiszylinders (Filterlänge, Bohrlochdurchmesser; LHW Sachsen-Anhalt, 2004)
- PN4: 1,5-fache des Kreiszylinders (Filterkieslänge, Bohrlochdurchmesser; DVGW W112 (A), DIN 38402-13, W-Info W111)

Für jede Messstelle wurde mithilfe der in AP 4.1 analysierten Parameter festgestellt, nach welchem Abpumpvolumen Parameterkonstanz gegeben war. Bei den Probenahmen wurde dann dieses so bestimmte Abpumpvolumen vor der Beprobung eingehalten. Die Proben wurden als Triplikate genommen, durchgängig gekühlt transportiert und gelagert. Der Beprobungszeitraum deckte bei fast allen Messstellen ein Jahr ab, sodass mögliche jahreszeitliche Schwankungen analysiert werden konnten. Erkenntnisse aus der Literaturrecherche sowie der Beprobungskampagne, wie beispielsweise die erforderliche Häufigkeit des Austauschs des Messstellenvolumens, wurden kritisch diskutiert und in einem Factsheet zusammengefasst.

II.3.7 AP 4.1 – Historisch erzeugte Nitrateinträge

Zur Betrachtung der zeitlichen Reproduzierbarkeit und jahreszeitlicher Schwankungen des Denitrifikationswerts sowie des Einflusses der Bewirtschaftung auf Nitrat und Denitrifikation wurden im Rahmen der Beprobungskampagne aus AP 3.3 Proben in verschiedenen Regionen Deutschlands an Grundwassermessstellen gewonnen (Tabelle 2). So fanden unterschiedliche landwirtschaftlichen Strukturen und Standorteigenschaften Berücksichtigung. Die Grundwasserproben wurden auf folgende Parameter hin analysiert:

- Vor-Ort-Parameter: Temperatur, Sauerstoff, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert (Messung in Durchflussszelle während der Probenahme mittels WTW-Sonden)
- Sulfat (Flüssig-Ionenchromatograph von Thermo Fischer)
- Nitrat, Ammonium, Nitrit, Phosphat (Küvettest mit Photometer DR 6000 von Hach-Lange)

- Abgebautes Nitrat (N₂/Ar-Methode, Analyse mittels Membran-Inlet Massenspektrometer durch das Hessische Landeslabor. Temperaturabhängige Parameter wurden über die während der Probenahme gemessene Grundwassertemperatur korrigiert. Lag die Grundwassertemperatur nicht vor, wurde mit 10 °C gerechnet.)

Die Datenanalyse erfolgte mittels der Programmiersprache R in der Entwicklungsumgebung RStudio. Messwerte < BG (Bestimmungsgrenze) wurden auf eine Konzentration von 0 mg/L bzw. 0 µg/L gesetzt. Zur Untersuchung statistischer Zusammenhänge mittels Korrelation wurden die Messdaten auf Normalverteilung mithilfe des Shapiro-Wilks-Tests (in R: `shapiro.test()`) untersucht. Da die große Mehrheit der Parameterdaten nicht normalverteilt war, wurde für Korrelationsanalysen die Methode nach Kendall (Kendall-Tau, in R: `cor(method = „kendall“)`) gewählt.

II.3.8 AP 4.2 – Organische Spurenstoffe als Indikator für Denitrifikationsprozesse

Öffentlich zugängliche Monitoringdaten zu TFA und Nitrat im Grundwasser von Baden-Württemberg (2016 bis 2022) wurden dem Daten- und Kartendienst der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) 4.0 entnommen. Um einen möglichen Einfluss der Landnutzung auf die TFA-Konzentration im Grundwasser zu untersuchen, wurden die Anteile landwirtschaftlicher Flächennutzung für jeden innerhalb Baden-Württembergs gelegenen Grundwasserkörper mittels GIS-Analyse ermittelt.

Informationen zu Lage und räumlicher Ausdehnung (in x- und y-Richtung) der nach der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) definierten Grundwasserkörper wurden vom Bundesamt für Kartographie und Geodäsie bezogen. Diese Informationen wurden mit Landnutzungsdaten aus dem Projekt CORINE Land Cover (CLC) (Bezugsjahr: 2018) verknüpft (CLMS, 2024).

Anschließend wurde für jeden Grundwasserkörper der prozentuale Anteil der Landwirtschaft an der Gesamtfläche berechnet. Dabei wurden die CORINE-Landnutzungsklassen Ackerland (2.1), Dauerkulturen (2.2) und heterogene landwirtschaftliche Flächen (2.4) berücksichtigt. Grünland bzw. Weideflächen (CORINE-Landnutungskategorie 2.3) wurden in den Auswertungen nicht einbezogen, da Pflanzenschutzmittel in Deutschland grundsätzlich nicht auf Flächen angewendet werden, die zur Beweidung durch Nutztiere vorgesehen sind.

Als weiterer Ansatz zur Prüfung eines möglichen Zusammenhangs zwischen Landwirtschaft und TFA-Belastung im Grundwasser wurde die Beziehung von TFA- und Nitratkonzentrationen untersucht. Nitrat gilt als etablierter Indikator für landwirtschaftliche Einträge. Die Nitratkonzentrationen wurden daher entsprechend den Klassen der Berichterstattung nach der Europäischen Nitratrichtlinie eingeteilt (EEA, 2024). Ein signifikanter (positiver) Zusammenhang zwischen beiden Parametern bildet die Grundlage für die Annahme, dass Messstellen mit hohen TFA-Konzentrationen bei gleichzeitig niedrigen Nitratkonzentrationen auf denitrifizierende Standorte hinweisen können. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde an allen im Projekt beprobten und auf Exzess-N₂ sowie Nitrat untersuchten Probenahmestellen die TFA-Belastung bestimmt und den nachgewiesenen Nitratkonzentrationen sowie einer theoretischen Nitrat-Gesamtkonzentration gegenübergestellt. Letztere entspricht der Summe aus dem direkt nachgewiesenen Nitrat und dem anhand von Exzess-N₂ berechneten Nitratabbau.

Zusätzlich wurden im späteren Projektverlauf die Proben auf Dicyandiamid (DCD) und 1H-1,2,4-Triazol (TRI) analysiert. Beide Stoffe dienen als Nitrifikationshemmer und werden zur Stabilisierung von Stickstoffdüngern verwendet. Sie verzögern die mikrobielle Umwandlung von Ammonium in Nitrat und tragen so dazu bei, Stickstoffverluste sowie die Freisetzung klimawirksamer Stickstoffverbindungen zu reduzieren. Diese Anwendung steht in engem thematischem Zusammenhang mit dem Projektschwerpunkt, weshalb auf Hinweis der Projektbegleitgruppe das Auftreten von DCD und TRI im späteren Projektverlauf ebenfalls in die Untersuchungen der Standorte einbezogen wurden.

II.4 Erzielte Ergebnisse

II.4.1 AP 1 – Bauliche Eignung von Messstellen

Die aus den aaRdT zusammengetragenen Anforderungen an den Ausbau von Grundwassermessstellen wurden spezifisch im Hinblick auf die Parameter Nitrat und Denitrifikation zusammengefasst. Das entstandene Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“ findet sich in Anhang 1 und ist auf der Projektwebsite frei verfügbar.

II.4.2 AP 2.1 – Literaturbasierte Bewertung von Interpolationsverfahren

Grundlage der Recherchen und der Auswahl der Interpolationsmodelle bildete das Sachgutachten des UBA unter Leitung von Prof. Brenning (Brenning, 2024). Darüber hinaus wurde eine Literaturrecherche zur fachlichen Bewertung der Verfahren durchgeführt. Die Analyse der Literatur erfolgte mit Unterstützung durch Microsoft M365 Copilot (KI-Assistenzsystem auf Basis des GPT-5 Chat-Modells). Dem vorangestellt wurden Überlegungen und Recherchen zu den Eignungskriterien für die Regionalisierung von Nitratkonzentrationen durchgeführt.

Eignungskriterien für die Verfahrensauswahl im Hinblick auf Nitrat

Die Eignung eines Interpolationsverfahrens für Nitrat wird wesentlich durch die Struktur der Messdaten bestimmt. Maßgeblich ist nicht nur die Anzahl der Messstellen, sondern vor allem ihr Abstand relativ zur Reichweite der räumlichen Autokorrelation. Eine Untersuchung mit 5790 Grundwassermessstellen zeigte, dass Unterschiede der Nitratkonzentration nur in einem räumlich sehr kurzen Bereich von höchstens etwa 0,4 km schwach korreliert waren (Oehlert et al. 2023). Daraus folgt, dass bei größeren Messstellenabständen lokale Hotspots nur eingeschränkt aufgelöst werden können – selbst dann, wenn formal viele Messstellen vorliegen. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass Nitrat keine rein geometrisch verteilte Größe ist. Die Konzentrationen werden durch Emissions- und Transportprozesse beeinflusst, darunter Landnutzung, Düngungsintensität, Bodeneigenschaften, Flurabstand, Denitrifikation, Aquiferheterogenität und die Charakteristik der Messstellen (z. B. Filtertiefe oder Messstellentyp) (Zaresefat et al. 2024, Brenning 2024, Jang et al. 2023). Verfahren, die diese Einflussgrößen nicht berücksichtigen, können systematisch verzerrte Regionalisierungen liefern. Schließlich ist die hydrogeologische Heterogenität des Untersuchungsraums von zentraler Bedeutung. In karstigen oder strukturell sehr heterogenen Systemen können klassische stationäre Kriging-Ansätze an Grenzen stoßen; in solchen Fällen sind regionale Modellierung, Kovariatenintegration und probabilistische Verfahren besonders wichtig (Brenning et al. 2024, Balacco et al. 2023).

Inverse Distanzgewichtung

Das Verfahren der inversen Distanzgewichtung (IDW, engl. „Inverse Distance Weighting“) gilt als eines der einfachsten, rein distanzbasierten Verfahren für die Interpolation bzw. Regionalisierung von Messwerten aus dem Punkt in die Fläche. Das Verfahren verwendet kein explizites räumliches Prozess- und Unsicherheitsmodell. Sein Vorteil liegt in der einfachen Implementierung und in der guten Nachvollziehbarkeit für explorative Anwendungen. Eine Studie kommt zu dem Ergebnis, dass IDW die Anzahl der Messstellen mit Nitratwerten über 50 mg/L im Kreuzvalidierungsansatz um 44 % unterschätzt; bezogen auf Flächen oberhalb des Grenzwertes lag die Unterschätzung selbst bei bestmöglicher Parametrisierung bei 46 % (Oehlert et al., 2023).

Zusätzlich sind IDW-Ergebnisse sensitiv gegenüber Suchradius, Nachbarschaftsdefinition und Potenzparameter. Gerade für Nitrat, das häufig lokale Hotspots und kurze Reichweiten aufweist, führt dies dazu, dass hohe Konzentrationen geglättet und strukturell unterschätzt werden (Zaresefat et al., 2023, Oehlert et al., 2023).

Das hier durchgeführte Verfahren wurde über die Bibliothek *sklearn* (Pedregosa et. al, 2011) realisiert. Verwendet wurde der *KNeighborsRegressor (algorithm: kd_tree, weights: distance)*. Darüber hinaus wurde die Anzahl der zu berücksichtigenden Nachbarpunkte variiert.

Natürlicher-Nachbar-Verfahren (NN)

Ähnlich wie das IDW-Verfahren, ist das Natürliche-Nachbar-Verfahren (NN) relativ parameterarm und kann attraktiv sein, wenn eine robuste und vergleichsweise einfache Oberflächenerzeugung gesucht wird. Für Nitrat zeigen vorliegende Studien kein einheitliches Bild. In der Studie von Kazemi et al., 2017 wurde das NN-Verfahren als bevorzugte Methode zur Konzentrationsschätzung eingeschätzt, auf Grund der günstigsten relativen Fehlerkennzahl. Dagegen zeigte die Studie von González-NÚÑEZ et al., 2024, dass Kriging die gemessenen Nitratverhältnisse insgesamt besser wiedergab als IDW, Natural Neighbor oder Spline.

NN besitzt praktische Vorteile bei unregelmäßig verteilten Punkten und braucht weder Variogramm-Parameter noch komplexe Modellannahmen. Dennoch fehlen ihm die wesentlichen Eigenschaften, die für belastbare Nitrat-Regionalisierungen häufig benötigt werden: eine explizite Unsicherheitsquantifizierung, eine modellbasierte Berücksichtigung räumlicher Trends sowie eine geeignete Grundlage für Überschreitungswahrscheinlichkeiten (Brenning 2024, González-NÚÑEZ et al. 2024).

In der vorliegenden Auswertung wurde das Verfahren durch eine Kombination von zwei Modellen realisiert. In einem ersten Schritt wurde die *Delauney-Triangulation* (*Delauney* aus Bibliothek *scipy* (Jones et al. 2025)) durchgeführt. Als Interpolationsverfahren wurde aus der gleichen Bibliothek der Algorithmus *LinearNDInterpolator* verwendet. Die Interpolation wird durch Triangulierung der Eingabedaten mit *Qhull* und durch lineare baryzentrische Interpolation auf jedem Dreieck erstellt (Barber et al. 1996).

Ordinary Kriging (OK)

Unter Kriging versteht man ein geostatistisches Prognose- und Interpolationsverfahren, mit dem man eine räumlich verortete Variable an Orten, an denen sie nicht gemessen wurde, durch umliegende Messwerte interpolieren oder auch annähern kann. Außerhalb der Geostatistik ist das Verfahren als Gaußprozess-Regression bekannt. Im Nachfolgenden wird näher auf die Verfahren Ordinary Kriging und Universal Kriging eingegangen.

Ordinary Kriging (OK) setzt im Kern einen lokal konstanten Mittelwert innerhalb der betrachteten Nachbarschaft voraus und modelliert die räumliche Abhängigkeit über ein Variogramm. Für Nitrat ist OK vor allem dann geeignet, wenn innerhalb hydrogeologisch, relativ homogener Teilräume gearbeitet wird und kein ausgeprägter großskaliger Trend in den Daten verbleibt. In mehreren Vergleichsstudien zu Grundwasserqualitätsparametern schnitt OK gut oder sehr gut ab, insbesondere bei gleichmäßiger Messstellenverteilung (Abdelmonem et al. 2024, Zaresefat et al. 2024, Sun et al. 2024). Zu den Vorteilen von OK zählen die explizite Nutzung der räumlichen Autokorrelation, die formale statistische Herleitung und die Bereitstellung einer Kriging-Varianz als lokalem Unsicherheitsmaß. Grenzen zeigen sich jedoch, wenn die Nitratverteilung durch starke nichtstationäre Trends, abrupte hydrogeologische Wechsel oder nur sehr kurze räumliche Reichweiten geprägt ist (Oehlert et al. 2023, Brenning 2024).

Das OK wurde über die Bibliothek *pykrige* realisiert. Die untersuchten Variogramm-Typen sind: *linear*, *power* und *gaussian* (Murphy et al. 2024).

Universal Kriging (UK) mit externem Drift

Universal Kriging erweitert den OK-Ansatz um eine deterministische Drift. Es ist dann geeignet, wenn die Nitratmessungen zusätzlich zur lokalen Struktur einen großskaligen räumlichen Trend aufweisen. Beispielsweise entlang topographischer, hydraulischer oder regional geologischer Gradienten (Zaresefat et al. 2024). In aktuellen Vergleichsstudien zu Wasserqualitätsdaten konnte UK unter entsprechenden Bedingungen bessere Ergebnisse als OK erzielen, wenn der Trend hinreichend plausibel beschrieben wurde (Zaresefat et al. 2024, Khan et al. 2023). Für Nitrat ist UK insbesondere in solchen Untersuchungsgebieten geeignet, in denen der großskalige Trend durch die Lage im Raum oder wenige glatte Hilfsvariablen adäquat abbildbar ist (Brenning et al. 2024, Jang et al. 2023).

UK wurde über die Bibliothek *pykrige* realisiert (Murphy et al. 2024). Die untersuchten Variogramm-

Typen sind: *linear*, *power* und *gaussian*. Zudem wurden als externe Drift-Terme *regional-linear* verwendet.

Bedingte geostatistische Simulation (BGS)

Bedingte geostatistische Simulationen erzeugen nicht nur eine erwartete Konzentrationsoberfläche, sondern viele gleich plausible Realisierungen, die die Messwerte an den Beobachtungsorten respektieren. Damit eignen sie sich besonders für die Quantifizierung von Unsicherheit und für die Ableitung von Überschreitungswahrscheinlichkeiten. In der aktuellen deutschen Methodendiskussion werden bedingte geostatistische Simulationen (engl. „conditional geostatistical simulations“) ausdrücklich als geeignetes Instrument zur transparenten Entscheidung über nitratbelastete Gebiete genannt (Brenning 2024, Brenning et al. 2024).

Die Stärke der bedingten Simulation liegt darin, dass nicht nur ein Schätzwert, sondern eine Verteilung möglicher räumlicher Muster verfügbar wird. Dies ist insbesondere bei Grenzwertfragen von hoher Relevanz. Neuere probabilistische Ansätze verfolgen dieselbe Grundidee und leiten aus dem Modell direkte Überschreitungswahrscheinlichkeiten gegenüber einem Schwellenwert von bspw. 50 mg/L ab (Jensch et al. 2026). Nachteile liegen in der höheren methodischen Komplexität, den höheren Anforderungen an die Modellierung und der erschwerten Kommunikation gegenüber nichtstatistischen Zielgruppen. Für fachlich belastbare Risiko- und Regulierungsanwendungen ist dieses Instrument jedoch von besonderem Wert.

Für die Durchführung der bedingten geostatistischen Simulation wurde die Bibliothek *gstools* verwendet (Müller et al. 2025). Die Formulierung der Simulation erfolgt über die Klasse *CondSRF*. Diese benötigt einen Kriging-Algorithmus. Es wurde der paketeigene, einfache Kriging-Algorithmus *krige.Simple* verwendet. Da die BGS mit verschiedenen, randomisiert initialisierten Durchläufen arbeitet, wurde die Anzahl der Realisierungen auf 10 gesetzt, um den Berechnungsaufwand moderat zu halten. Um ein vergleichbares Ergebnis zu den anderen Verfahren zu erhalten, wurde über alle durchgeführten Realisierungen gemittelt. Es wurden verschiedene Variogramm-Modelle (*gaussian*, *exponential*) sowie Parametrisierungen der Variogramme hinsichtlich *variance*, *length_scale* und *nugget* geprüft.

Eignung von Modellen des maschinellen Lernens

In den letzten 10 Jahren hat die Benutzerfreundlichkeit der Anwendung von komplexen Modellen des maschinellen Lernens stetig zugenommen. Über Programmiersprachen wie R und Python lassen sich ohne viel Aufwand vorgefertigte Bibliotheken laden, die neuronale Netze, Random-Forest-Regressoren oder andere Regressoren und Klassifikatoren anbieten. Im Zuge dieser Entwicklung häufen sich die Anwendungen dieser Modelle in allen wissenschaftlichen Fachrichtungen.

Der Vorteil der Verwendung dieser Modelle ist im Allgemeinen, dass Sie in der Lage sind, nicht-lineare Zusammenhänge in großen Datenmengen aufzudecken und sichtbar zu machen. Zudem ermöglichen diese eine Vorhersage auf Grundlage dieser Zusammenhänge (Ohmer et al. 2024, Ohmer et al. 2025). Zudem gibt es praktisch keine Limitierung bei der Menge und Variabilität der eingehenden Daten (Ohmer et al. 2024). Damit bilden Sie ein mächtiges Werkzeug neben der klassischen Modellierung, da diese zumeist auf physikalischen Zusammenhängen beruht, welche mit hohem Aufwand gefunden und kalibriert werden müssen.

Im Forschungsprojekt Nitrat-Monitoring 4.0: Intelligente Systeme zur nachhaltigen Reduzierung von Nitrat im Grundwasser (Akronym: NiMo 4.0) wurde ein Modell zur räumlichen Nitratvorhersage durch das Institut für angewandte Geowissenschaften des Karlsruher Institut für Technologie (AGW-KIT) entwickelt. Das TZW war ebenfalls an diesem Forschungsprojekt beteiligt. Für das Modell wurden verschiedene Regressoren untersucht: Random Forest (RF) und Convolutional Neural Network (CNN). Als erklärende Variablen wurde eine Vielzahl frei verfügbarer Daten verwendet, die ebenfalls in räumlicher Auflösung vorlagen. Eine vollständige Auflistung der Daten findet sich in Tabelle 1 der Veröffentlichung Karimanzira et al. 2023. Zusammenfassend handelt es sich um Daten zu Aquifer-Beschaffenheit, Bodenbeschaffenheit, Landnutzungen, Geologie, Vegetationsindex, Pflanzenarten und Abständen zu Oberflächengewässern. Das Untersuchungsgebiet umfasste Nitratmessungen des

gesamten Bundeslandes Baden-Württemberg, zur Verfügung gestellt vom Landesamt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW).

Das RF-Modell von Karimanzira et al. 2023 erzielte im Ergebnis eine Vorhersagegüte mit einer mittleren quadratischen Abweichung von rund 13 mg/l und einem R^2 von ca. 0,4 bei der Abbildung des Trainingsdatensatzes. In der Diskussion des Beitrags wird darauf hingewiesen, dass die Ergebnisse der Studie die auch in anderen Studien gefundenen hohen Unsicherheiten bei der Regionalisierung von Nitrat bestätigen. In der Datenaufbereitung wird auf ein in der Natur der Daten liegendes Problem hingewiesen. Die Verteilung der Nitratmessungen ist unausgewogen: Niedrige Nitratwerte sind häufiger als höhere Werte über 50 mg/l (Karimanzira et al. 2023). Dies erschwert das Lernen in den Modellen. Die Heterogenität der erklärenden Variablen steht dann bisweilen im Kontrast zur homogenen Verteilung der Nitratwerte.

Das Modell wurde im Projekt NiMo 4.0 auch auf kleinere Messnetze mit geringerer Messdichte angewandt. Hierbei traten deutlich höhere Abweichungen auf. Bedingt war dies vor allem durch die Funktionsweise des Modells: In kleineren Messnetzen liegen weniger Daten vor. Zudem führt die bisweilen hohe Auflösung (Rasterisierung) der räumlich verteilten Prädiktoren dazu, dass nur eine geringe Varianz der Eingangsdaten vorlag und damit eine Erklärung der Zusammenhänge innerhalb des Modells zunehmend erschwert wurde.

II.4.3 AP 2.2 – Anwendung und Vergleich von Interpolationsverfahren

Alle untersuchten Modelle werden nachfolgend anhand der Berechnungsergebnisse bewertet. In Abbildung 5 sind die ermittelten Differenzen zwischen Beobachtung und Vorhersage je Modell als Box-Plot-Diagramm dargestellt. Zur Erläuterung des Box-Plot-Diagramms: Das blaue Rechteck bildet die Gesamtheit der Daten zwischen dem 25- und dem 75%-Quantil, der sogenannte Interquartilsabstand (IQR, aus dem Englischen: inter quartile range). Die vom IQR links und rechts abgehenden Linien bilden die sogenannten Whiskers. Diese werden aus dem 1,5-fachen des Interquartilabstandes berechnet und jeweils positiv und negativ aufgetragen. Die Punkte bilden alle darüber hinaus existierenden Werte dar und werden allgemein als Ausreißer bezeichnet.

Die Durchführung der Regionalisierung erfolgte auf das gesamte verfügbare Messnetz (siehe Kapitel II.3.3) und unterschied nicht anhand der Grundwasserkörper. Es zeigte sich, dass alle Modelle im Median zwischen 0 und 5 mg/l Abweichung liegen. Die Interquartilsabstände waren jedoch unterschiedlich und reichten von -25 bis +25 mg/l. Das NN-Verfahren wies den geringsten IQR auf, im Gegensatz zur BGS oder dem UK-Verfahren. Deutlich wurde, dass alle Verfahren hohe Ausreißer in positive (Überschätzung) und teilweise auch in negative Richtung (Unterschätzung) haben. Diese Ausreißer zeigten sich vorrangig bei Messstellen mit hohen Nitratkonzentrationen. Diese wurden in keinem der vorliegenden Fälle zufriedenstellend abgebildet.

In Abbildung 6 sind die ermittelten Differenzen zwischen Beobachtung und Vorhersage je Modell als Box-Plot-Diagramm dargestellt. Diesmal wurde die Modellierung getrennt für die Grundwasserkörper durchgeführt. Die Ergebnisse wurden wiederum zusammengefasst. Es zeigte sich, dass durch das Hinzuziehen von Metadaten eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der Interquartilsbreite erfolgte. Mit Ausnahme der BGS verschlankte sich die Interquartilsbreite, und damit auch die zu erwartende Abweichung auf -5 bis ca. +10 mg/l.

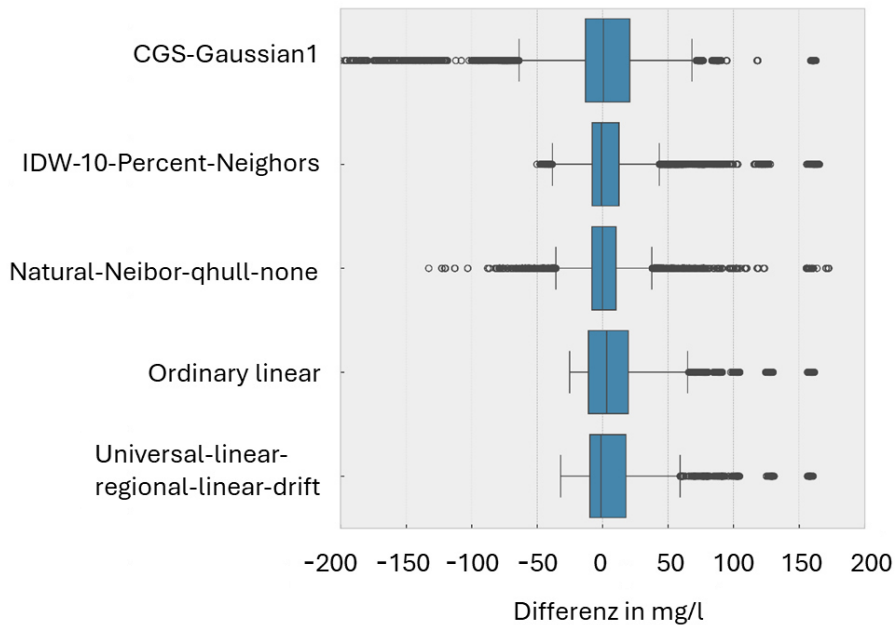


Abbildung 5: Verteilung der berechneten Differenzen zwischen Beobachtung und Vorhersage je Modell, dargestellt als Box-Plot-Diagramm.

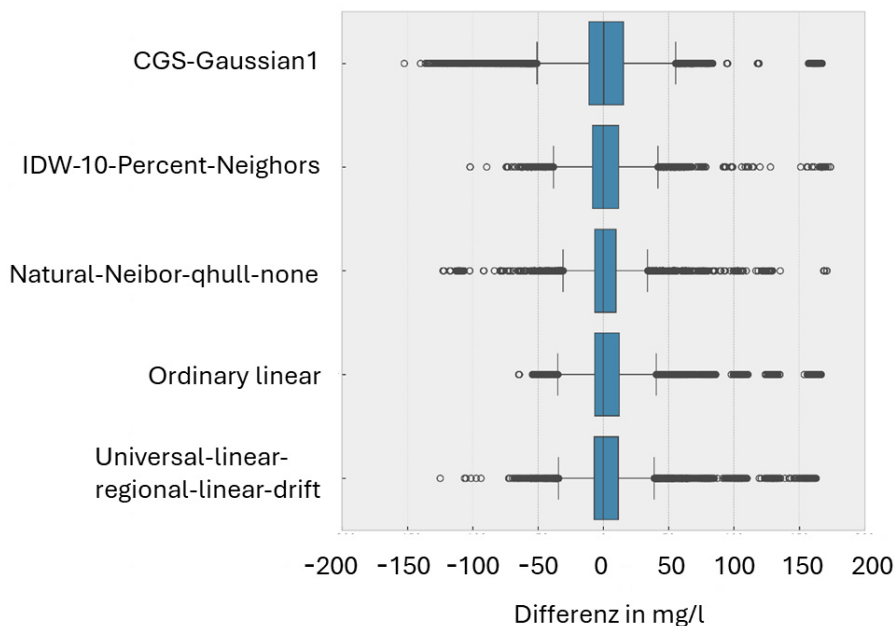


Abbildung 6: Verteilung der berechneten Differenzen je Modell mit Berücksichtigung der Grundwasserkörper, dargestellt als Box-Plot-Diagramm.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: Alle untersuchten Verfahren können Bereiche homogener Nitratverteilung gut darstellen. Dabei sind Verfahren, die eine genauere Analyse der räumlichen Beziehung ermöglichen, wie beispielsweise Kriging, zu bevorzugen. Alle untersuchten Verfahren reagieren mit einer hohen Sensitivität auf Messpunkte mit hohen Nitratkonzentrationen, die vereinzelt auftauchen und keinem räumlichen Trend folgen bzw. Messnetzen mit sehr heterogen verteilten Messwerten. Durch das Berücksichtigen von Metainformationen (wie beispielsweise dem Grundwasserkörper) kann eine höhere Stützpunkttreue zum Messpunkt erreicht werden. Jedoch benötigen die Modelle eine Grundmenge an Eingangsdaten, um sicher zu funktionieren. Bei einer Risikobetrachtung der Nitratkonzentration in Schutz- und Einzugsgebieten sollten die Grenzen der

Verfahren Berücksichtigung finden. Die für die Regionalisierung verwendeten Eingangsdaten sind sehr wichtig. Aus bereits „schlecht“ verteilten Daten, lassen sich auch eher „schlechte“ Aussagen ableiten. Möchte man Flächen aufdecken, bei denen ein hoher, potenzieller Nitratwert vorherrscht, sind Regressionsverfahren und Verfahren aus dem Bereich Machine-Learning zu bevorzugen. Die Erkenntnisse aus der Literatur decken sich dabei mit den Ergebnissen der durchgeführten Berechnungen.

II.4.4 AP 3.1 – Potenzial zum Nitratabbau – Auswertung der Grundwasserdatenbank

Selektion von geeigneten Messstellen für die Auswertung

Im LUBW-Datensatz standen Daten von Bohrbrunnen mit Filter, Schachtbrunnen, Quellen, Beobachtungsrohren sowie Horizontal-/Schrägfilterbrunnen zur Verfügung. Gemäß ArNO-Factsheet wurde der Datensatz eingeschränkt auf Messstellen mit maximal 30 m Tiefe und maximal einer Filterstrecke. Weitere Einschränkungen zur Filterlänge wurden nicht berücksichtigt, da die hierfür notwendigen Einzelfallentscheidungen nicht vorlagen. Auch die Messstellen des LfU-Datensatzes wurden entsprechend eingeschränkt.

Aus dem LUBW-Datensatz konnten somit Daten von knapp 230 Messstellen ausgewertet werden. Für den Datensatz des LfU standen nach Berücksichtigung der Anforderungen an den Ausbau Daten von etwa 130 Messstellen zur Verfügung. Der Datensatz aus der GWD-WV wurde nicht vorselektiert, da keine Ausbaudaten vorlagen. Hier wurden Daten von insgesamt 765 Messstellen ausgewertet.

Hydrogeochemische Rahmenbedingungen für die Denitrifikation

Im Gesamtdatensatz der LUBW wiesen acht MST eindeutige und 56 MST leichte Anzeichen für Denitrifikation auf (rund 3 bzw. 21 %). Nach Einschränkung der Messstellen gemäß der genannten Ausbaukriterien verblieben noch fünf MST mit eindeutigen und 46 MST mit leichten Anzeichen für Denitrifikation (rund 2 bzw. 21 %).

Eine Sauerstoffkonzentration von 4 mg/L trennte sauber zwischen Messstellen mit (eindeutigen oder leichten) Anzeichen für Denitrifikation und Messstellen ohne Anzeichen. Eine ebenso saubere Trennung erfolgte für einen pH-Wert von 6,5, DOC-Konzentrationen von 0,7 mg/L sowie Sulfatkonzentrationen von 20 mg/L oder höher. Diese Konzentrationsgrenzen definieren hiermit „harte“ Kriterien für die hydrochemische Beschaffenheit des Grundwassers für eine mögliche Denitrifikation. Die Konzentrationsgrenzen für Sauerstoff und DOC sind dabei vergleichbar mit Literaturwerten, während in diesen Studien keine Grenzen für pH-Werte und Sulfat beschrieben werden (vgl. Tabelle 3).

Laut Auswertung können die Parameter Mangan und Eisen hingegen maximal als „weiche“ Indikatoren herangezogen werden. Selbst typische Werte für reduziertes Grundwasser ($> 0,1$ mg/L Eisen bzw. $> 0,05$ mg/L Mangan) trennten nicht eindeutig zwischen Messstellen mit und ohne Anzeichen für Denitrifikation. Gleiches gilt für Nitratgehalte ≤ 10 mg/L, welche wenig selektiv für potenziell denitrifizierende Bedingungen waren (vgl. Tabelle 3). An mehreren MST mit Nitratkonzentrationen von > 20 mg/L lagen Anzeichen für Denitrifikation vor, eine MST wies sogar eine Konzentration von > 40 mg/L auf.

Die im Projekt ermittelten harten Kriterien wurden mit Hilfe des LfU-Datensatzes validiert. Hier wiesen fünf MST ein sehr gutes Denitrifikationsvermögen (2,8 %), je 24 leichte oder eindeutige (je 13,6 %) und 78 MST keine Anzeichen für Denitrifikation auf (70,1 %). Unter Berücksichtigung des MST-Ausbaus verblieben alle fünf MST mit sehr gutem Denitrifikationsvermögen (4,0 %), 23 MST mit eindeutigen (18,3 %), 20 MST mit leichten Anzeichen für Denitrifikation (15,9 %) sowie 78 MST ohne eindeutige Anzeichen für Denitrifikation (61,9 %). Die weitere Auswertung erfolgte nur für die MST, die den Anforderungen an den Ausbau entsprachen.

Tabelle 3: Überblick hydrogeochemische Rahmenbedingungen für Nitratabbau im Grundwasser

Parameter	Quelle	Nitratabbauvermögen			
		gering	mittel		hoch
Sauerstoff	Wolters	> 6 mg/L	> 4 - 6 mg/L	> 2 - 4 mg/L	≤ 2 mg/L
	Growa	> 4 mg/L	> 2 - 4 mg/L		≤ 2 mg/L
	Lawa	> 5 mg/L	> 1,5 - 5 mg/L		≤ 1,5 mg/L
	ArNO	> 4 mg/L			≤ 4mg/L
Nitrat	Wolters	> 10 mg/L	> 5 - 10 mg/L	> 1 - 5 mg/L	≤ 1 mg/L
	Growa	> 5 mg/L	> 1 - 5 mg/L		≤ 1 mg/L
	Lawa	k.A.	k.A.		k.A.
	ArNO	Keine Empfehlung			keine Empfehlung
Mangan	Wolters	< 0,05 mg/L	> 0,05 – 0,1 mg/L	> 0,1 – 0,2 mg/L	≥ 0,2 mg/L
	Growa	< 0,025 mg/L	0,025 – 0,050 mg/L		≥ 0,050 mg/L
	Lawa	k.A.	k.A.		k.A.
	ArNO	Keine Empfehlung			keine Empfehlung
Eisen	Wolters	< 0,1 mg/L	> 0,1 – 0,3 mg/L	> 0,3 – 1 mg/L	≥ 1 mg/L
	Growa	< 0,1 mg/L	> 0,1 – 0,2 mg/L		≥ 0,2 mg/L
	Lawa	< 0,005 mg/L	< 0,1 – 0,005 mg/L		> 0,1 mg/L
	ArNO	Keine Empfehlung			Keine Empfehlung
DOC	Wolters	< 0,75 mg/L	> 0,75 – 1,5 mg/L	> 1,5 - 3 mg/L	> 3 mg/L
	Growa	< 0,75 mg/L	> 0,75 – 1,5 mg/L		> 1,5 mg/L
	Lawa	k.A.	k.A.		k.A.
	ArNO	≤ 0,7 mg/L			> 0,7 mg/L
pH	ArNO	≤ 6,5			> 6,5
Sulfat	ArNO	≤ 20 mg/L			> 20 mg/L

Die „harten“ Kriterien Sauerstoff, Sulfat, pH-Wert und DOC trennten erneut gut zwischen Messstellen mit und ohne Anzeichen für Denitrifikation während die „weichen“ Indikatoren erneut nicht sauber trennten. Für 58 MST ergab die Auswertung, dass aufgrund der hydrogeochemischen Rahmenbedingungen Denitrifikation möglich sei. Alle MST mit sehr gutem Denitrifikationsvermögen wurden über die „harten“ Kriterien korrekt klassifiziert. Für eine MST mit eindeutigen Anzeichen für Denitrifikation und vier MST mit leichten Anzeichen für Denitrifikation erfolgte über die Auswertung eine Fehleinschätzung („Denitrifikation unwahrscheinlich“). Eine Hinzunahme der weichen Indikatoren Eisen und Mangan verschlechterte die Prognose erheblich: an 23 MST mit Anzeichen für Denitrifikation bzw. sehr gutem Denitrifikationsvermögen wurde der Nitratabbau fälschlicherweise als unwahrscheinlich eingestuft.

Denitrifikation an baden-württembergischen Messstellen

Laut Anwendung der „harten“ Kriterien zur Auswertung des Denitrifikationspotentials an den GWD-WV-Messstellen waren an rund 15 % der Messstellen hydrogeochemische Bedingungen vorhanden, die eine Denitrifikation ermöglichen. Wurden zusätzlich die (nicht eindeutigen) „weichen“ Kriterien zu Eisen und Mangan herangezogen, so lag die Anzahl der Messstellen mit potenziellem Nitratabbau nur noch bei knapp 4 %. Die Messstellen mit potenziell möglichem Nitratabbau liegen dabei insbesondere im nördlichen Oberrheingraben, aber auch verteilt vermehrt im nördlichen und vereinzelt im südlichen Baden-Württemberg (Abbildung 7).

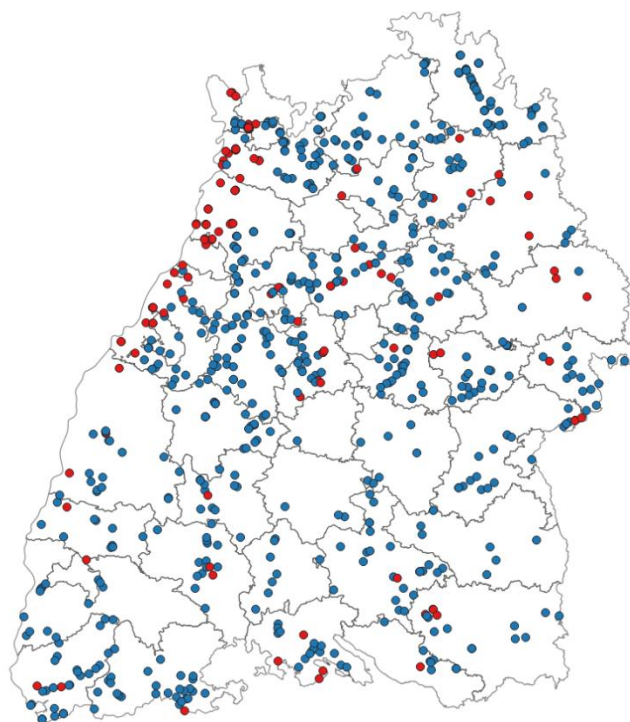


Abbildung 7 Grundwassermessstellen mit potenziell möglichem (rot) und unwahrscheinlichem (blau) Nitratabbau in Baden-Württemberg gemäß den harten Kriterien

Die Ergebnisse der Auswertung mittels ArNO-Kriterien waren dabei größtenteils vergleichbar mit der Auswertung über die Methoden nach Wolters et al. (2022) (mittlere oder höchste Indikationsstufe für Denitrifikation in rund 8 % der Messstellen) und gemäß LAWA (2024) (denitrifizierende Verhältnisse in etwa 11 % der Messstellen). Für knapp 7 % der Messstellen legten alle drei Methoden nahe, dass Denitrifikation potenziell möglich sei (höchste und mittlere Indikationsstufe nach Wolters zusammen). Umgekehrt wurde für 82 % der Messstellen berechnet, dass keine Denitrifikation möglich sein sollte (Abbildung 8).

Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden ergaben sich aus den jeweils für die Auswertungen herangezogenen hydrogeochemischen Parametern. Bei der Anwendung der Methoden nach Wolters et al. (2022) und LAWA (2024) führten insbesondere niedrige Eisen- (und gegebenenfalls Mangan-)Konzentrationen dazu, dass das Denitrifikationspotenzial an diesen MST als gering eingestuft wurde. Im Gegensatz dazu werden diese Parameter im Ansatz nach ArNO nicht als Ausschluss- bzw. harte Kriterien verwendet, da sich gezeigt hat, dass Messstellen mit nachgewiesenem Nitratabbau andernfalls nicht zuverlässig erfasst würden.

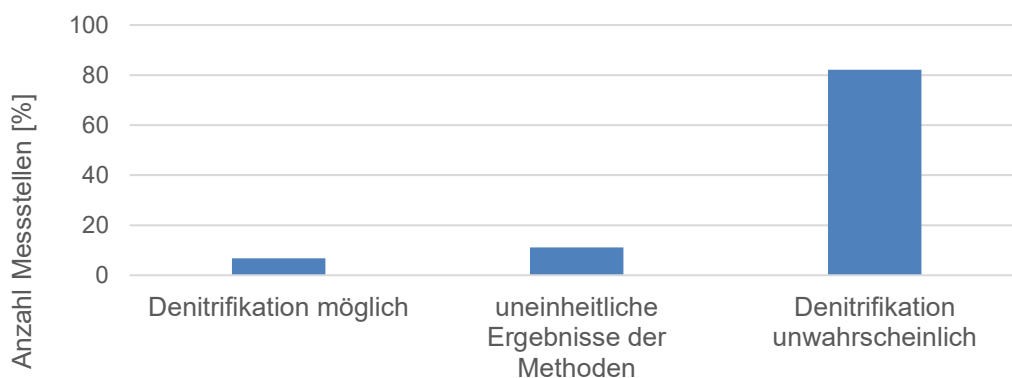


Abbildung 8: Einteilung der Messstellen mithilfe des Potenzials für Denitrifikation durch Anwendung der verschiedenen Methoden (ArNO, Wolters et al. (2022) und LAWA (2024))

Fazit aus dem Arbeitspaket und Ausblick

Die Auswertungen aus diesem Arbeitspaket zeigen, dass hydrogeochemische Parameter die Rahmenbedingungen für eine potenzielle Denitrifikation im Grundwasser beschreiben und sich daher zur Identifikation von Bereichen mit möglichem Nitratabbau eignen. Die auf Basis der Daten der Projektpartner Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW) und Landesamt für Umwelt Rheinland-Pfalz (LfU) ermittelten Konzentrationsspannen für die verschiedenen Parameter sind jedoch zunächst nur in diesen beiden Bundesländern anwendbar. Eine Übertragung der Kriterien auf andere Regionen (z.B. andere hydrogeologische Einheiten) ist grundsätzlich möglich, sollte jedoch anhand weiterer Datensätze überprüft werden. Hierzu gab es insbesondere bei der Informationsveranstaltung des Projekts ArNO zur Präsentation der Projektergebnisse in Berlin Hinweise, dass für Bundesländer im Norden Deutschlands weitere Parameter (z.B. Redoxpotential) relevant und sich die Konzentrationsgrenzen unterscheiden können (z.B. Sauerstoff < 2 mg/L). Für Baden-Württemberg konnte über die Anwendung der hier definierten harten Kriterien für rund 15 % der auswertbaren Grundwassermessstellen in Baden-Württemberg ein potenzieller Nitratabbau identifiziert werden.

Die Anwendung der vorgeschlagenen Kriterien ermöglichen zwar die Identifikation von Messstellen mit potenzieller Denitrifikation, erlaubt jedoch keine Differenzierung zwischen heterotropher und autotropher Denitrifikation. Um den zugrunde liegenden Denitrifikationsprozess besser einordnen und das Denitrifikationspotenzial standortspezifisch bewerten zu können, können – sofern verfügbar – zusätzliche Informationen zum Grundwasserleiter herangezogen werden. Hierzu zählen beispielsweise Hinweise auf Pyritvorkommen oder erhöhte DOC-Gehalte im Aquifer, die Rückschlüsse auf den potenziellen Denitrifikationsmechanismus zulassen.

Zur abschließenden Beurteilung, ob tatsächlich Denitrifikation im Grundwasserleiter stattfindet, sollten an hierfür geeigneten Messstellen weiterführende Untersuchungen, beispielsweise mittels der N₂/Ar-Methode, durchgeführt werden. Der nachgewiesene Nitratabbau kann dann anschließend in die Bewertung der gesamten Nitratbelastung eines Wasserschutzgebiets einbezogen werden.

Die Ergebnisse zu diesem Arbeitspaket sind in einer StoryMap öffentlich verfügbar unter: <https://arcg.is/1e5HPT1>.

II.4.5 AP 3.3 – Probenahme und Anforderungen an die Probenahme

Die Anforderungen an die Probenahme, welche sich aus den aaRdT, weiteren Fachdokumenten und den Erkenntnissen aus der Beprobungskampagne ergaben, sind in dem Factsheet „Anforderungen an die Probenahme – Bestimmung des gesamten Nitratreintrags (gemessener Nitratgehalt und ermittelter Denitrifikationswert)“ zusammengestellt. Das Factsheet findet sich in Anhang 2.

Durch die Beprobungskampagne zeigte sich, wie wichtig die Bestimmung des korrekten Abpumpvolumens ist, um sicherzustellen, dass das Grundwasser und kein Stand-/Mischwasser beprobt wird. Das korrekte Abpumpvolumen konnte dabei bei fast allen beprobten Messstellen mithilfe der Vor-Ort-Parameter und dem Eintreten der geforderten Parameterkonstanz nach einem bestimmten Abpumpvolumen ermittelt werden. Wie im Factsheet auch angegeben, gibt es über die Öffnungsklausel des DVGW-Arbeitsblatts W 112 die Möglichkeit, ein geringeres Abpumpvolumen festzulegen, wenn die Gleichwertigkeit des Vorgehens gegenüber der Vorgehensweise nach Regelwerk belegt ist.

II.4.6 AP 4.1 – Historisch erzeugte Nitrateinträge

Die projekteigene Beprobungskampagne diente neben der praktischen Anwendung der Anforderungen an die Probenahme aus den aaRdT (AP 3.3) dem Zweck, die zeitliche Reproduzierbarkeit und mögliche jahreszeitliche Schwankungen des Denitrifikationswerts zu analysieren. Dafür wurde zunächst das korrekte Abpumpvolumen an jeder Messstelle bestimmt. Im Folgenden werden nur die Messwerte von Proben genutzt, die nach dem korrekten Abpumpvolumen entnommen wurden. Da sich bei der Messstelle RP-R-1 auch nach sehr langem Abpumpen keine Konstanz der Vor-Ort-Parameter

eingestellt hat, wurde diese Messstelle nicht für die Datenauswertung herangezogen. Eine Übersicht der gemessenen Nitrat- und Denitrifikationswerte an den im Rahmen des Projekts ArNO beprobten Grundwassermessstellen ist in Abbildung 9 dargestellt.

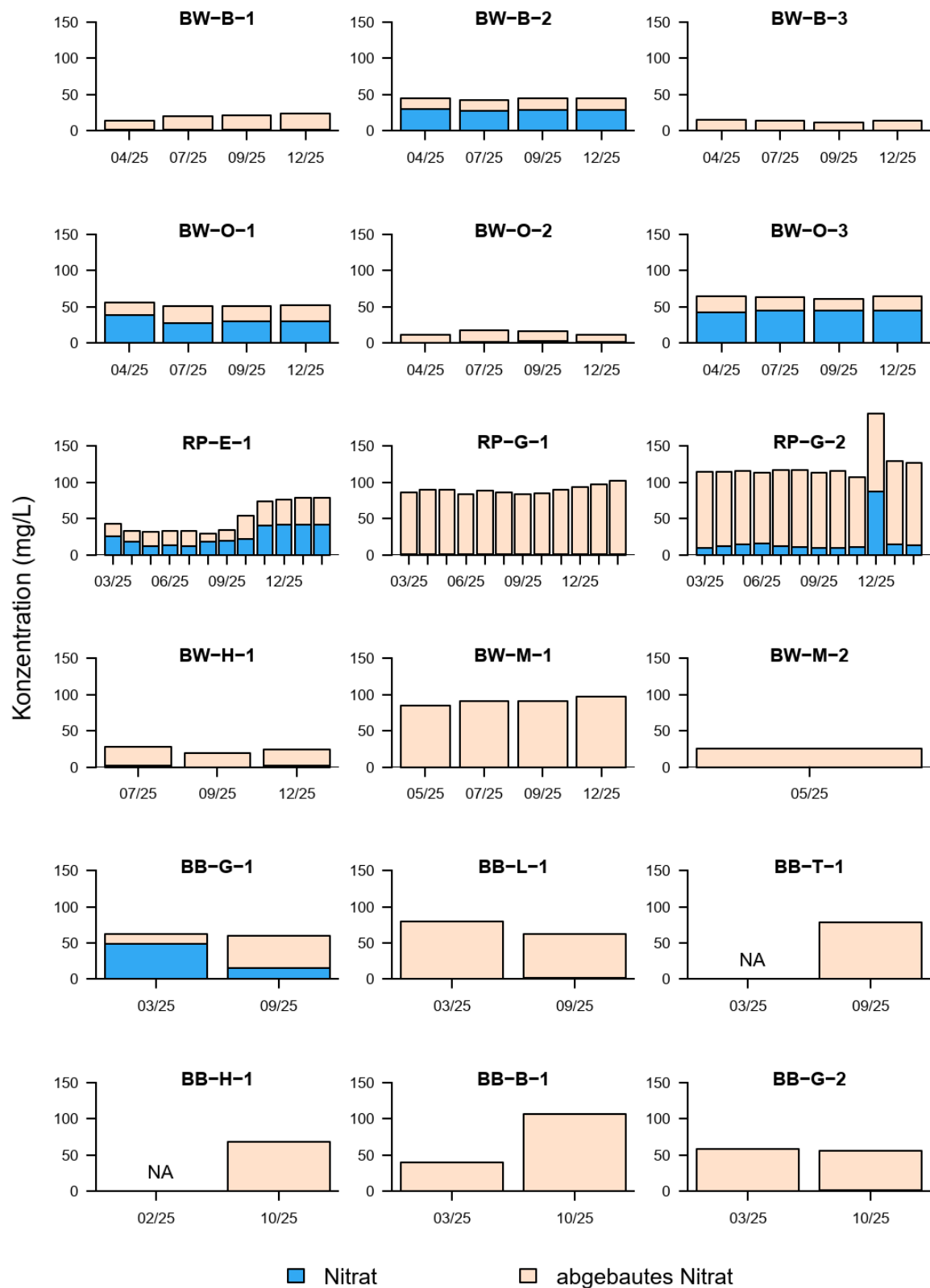


Abbildung 9: Konzentration des im Grundwasser noch messbaren Nitrats und des bereits abgebauten Nitrats, bestimmt durch die N_2/Ar -Methode, an den beprobten Grundwassermessstellen. NA = kein Messwert vorhanden

Bei den meisten Messstellen wurde kaum eine jahreszeitliche Schwankung sowohl der Nitratkonzentration als auch des abgebauten Nitrats festgestellt (Abbildung 9). Allerdings gibt es wenige Ausnahmen, beispielsweise die Messstelle RP-E-1. Dort fanden sich bei beiden Parametern über das Jahr uneinheitliche Werte. An Messstellen, an denen keine oder kaum jahreszeitliche Schwankungen bei Nitrat und abgebautem Nitrat zu finden waren, zeigten auch keine oder nur geringe jahreszeitliche Schwankungen bei den Vor-Ort-Parametern. Bei RP-E-1 hingegen schwankten neben dem abgebauten Nitrat auch Temperatur, Sauerstoff und elektrische Leitfähigkeit verhältnismäßig stark. Da auch die Nitratkonzentration in RP-E-1 eine jahreszeitliche Schwankung aufwies, könnten sich verändernde Nitratkonzentrationen ein allgemeiner Hinweis auf jahreszeitliche Variabilität bei den Denitrifikationswerten in Messstellen sein.

Grundsätzlich sollte bei solchen Auffälligkeiten in den Messwerten eine erneute Überprüfung der Messstelle erfolgen. Hier bieten sich, je nach Situation und vermutetem Mangel, die Vorgaben aus dem DVGW-Arbeitsblatt W 129 und ggf. geophysikalische Untersuchungen gemäß DVGW-Arbeitsblatt W 110 an. Dies wurde für diese Grundwassermessstelle auch veranlasst, wobei die Ergebnisse zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht vorlagen. Um jahreszeitliche Schwankungen erkennen zu können, gleichzeitig aber den Aufwand auf einem umsetzbaren Niveau zu halten, wird die Empfehlung aus dem Projekt ArNO abgeleitet, mindestens zweimal pro Jahr eine Beprobung auf den Denitrifikationswert durchzuführen. Dies entspricht beispielsweise auch dem Vorgehen der LUBW.

Insgesamt zeigte sich, dass die Werte für Nitrat, abgebautes Nitrat und Gesamtnitrateintrag zwischen den Messstellen teils sehr unterschiedlich hoch sind. So gibt es Messstellen wie BW-B-1 oder BW-B-3, bei denen ein niedriger Gesamtnitrateintrag vorliegt, wobei dieser schon fast oder vollständig abgebaut wurde. Ein ähnliches Bild, allerdings auf einen sehr hohen Gesamtnitrateintrag bezogen, findet sich bei anderen Messstellen wie beispielsweise RP-G-1 oder BW-M-1. Im Gegensatz dazu zeigen z. B. die Messstellen BW-B-2 und BW-O-1 hohe Gesamtnitrateinträge, von denen der Großteil noch als Nitrat im Grundwasser vorliegt. Der hohe Nitrat-Ausreißerwert bei RP-G-2 findet sich auch als Ausreißer bei Sauerstoff und der Leitfähigkeit wieder, weshalb hier vermutlich kein analytischer Messfehler vorliegt. Dieser Ausreißerwert verdeutlicht die Bedeutung von Datenplausibilisierung mithilfe der Vor-Ort-Parameter zur Ursachensuche bei Vorliegen von auffälligen Messwerten.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Bewirtschaftungsform in nächster Umgebung zur Messstelle betrachtet. Messstellen, in deren direkter Umgebung Wald die prägende Bewirtschaftungsform ist, wiesen tendenziell einen niedrigeren Gesamtnitrateintrag auf, welcher größtenteils bereits abgebaut wurde (BW-B-1, BW-B-3, BW-O-2). Im Gegensatz dazu wiesen Messstellen, die landwirtschaftlich geprägt sind, tendenziell hohe bis sehr hohe Gesamtnitrateinträge auf, die bei einem Teil dieser Messstellen ebenfalls zu einem hohen Anteil bereits abgebaut waren (BW-M-1, BW-M-2, RP-G-1, BB-L-1, BB-G-2), während bei den übrigen dieser Messstellen noch ein hoher Anteil des eingetragenen Nitrats im Grundwasser vorhanden war (BW-O-1, BB-G-1). Diese Ergebnisse geben einen ersten Hinweis auf den Zusammenhang zwischen der Bewirtschaftungsform, dem Gesamtnitrateintrag und der Denitrifikation. Für eine tiefgehendere Betrachtung dieses Zusammenhangs sollten die genauen Eintragspfade des Nitrats sowie die Grundwasserfließpfade zu den Messstellen miteinbezogen werden.

Insgesamt ist zu betonen, dass bei 15 der 18 ausgewerteten Messstellen bei mindestens einer Probe das über die N₂/Ar-Methode bestimmte abgebaute Nitrat die im Grundwasser noch messbare Nitratkonzentration deutlich überwog. Dies verdeutlicht die Relevanz der Berücksichtigung des abgebauten Nitrats für die Abschätzung des Gesamtnitrateintrags. Die Messwerte zeigen, dass eine Einordnung von Messstellen in mit Nitrat belastete und unbelastete Messstellen nur zuverlässig durchgeführt werden kann, wenn die Denitrifikation im Grundwasser Berücksichtigung findet.

II.4.7 AP 4.2 – Organische Spurenstoffe als Indikator für Denitrifikationsprozesse

Die Auswertung in Abbildung 10 A zeigt einen klaren Zusammenhang zwischen landwirtschaftlicher Nutzung der Flächen und erhöhten TFA-Konzentrationen im Grundwasser. In Gebieten, in denen mehr als die Hälfte der Fläche landwirtschaftlich genutzt wird, wurden deutlich höhere TFA-Gehalte gemessen als in Gebieten mit geringerem Landwirtschaftsanteil. Die durchschnittliche TFA-Konzentration lag dort

bei 1,59 µg/L gegenüber 1,14 µg/L in den übrigen Gebieten. Dieser Unterschied war statistisch signifikant ($p < 0,001$).

Die niedrigeren Konzentrationen in den weniger landwirtschaftlich geprägten Regionen liegen in der Größenordnung der TFA-Einträge, die bereits über Niederschläge aus der Atmosphäre in Deutschland beobachtet werden (Freeling et al., 2020). Die höheren Konzentrationen in den landwirtschaftlich genutzten Gebieten deuten daher auf zusätzliche Einträge aus landwirtschaftlichen Quellen (d. h. PSM-Einsatz, Einsatz von Wirtschaftsdünger) hin.

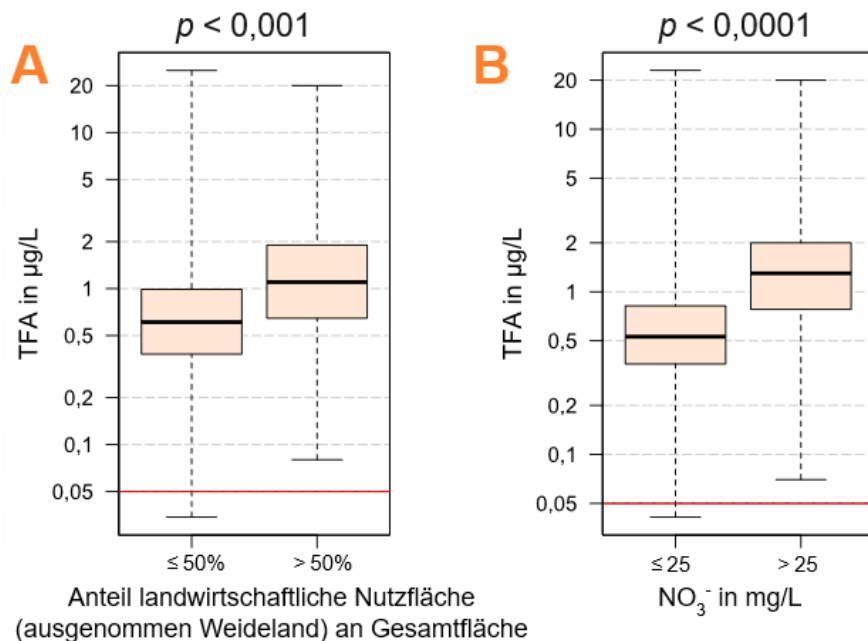


Abbildung 10: A) Zensierte Boxplots der TFA-Konzentration, gruppiert nach einem Anteil landwirtschaftlicher Flächennutzung von $\leq 50\%$ bzw. $> 50\%$ ($n = 1598$). B) Zensierte Boxplots der TFA-Konzentration, wobei die Daten nach der Nitratkonzentration der Proben gruppiert wurden ($n = 1577$). Perzentile unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) wurden mithilfe der Regression on Order Statistics (ROS) geschätzt. Die horizontale rote Linie kennzeichnet die Bestimmungsgrenze (BG). Abbildung verändert nach Joerss et al. (2024).

Da für die Auswertung keine detaillierten hydrogeologischen Daten vorlagen, konnte die tatsächliche Landnutzung in den jeweiligen Grundwasser-Einzugsgebieten nur näherungsweise erfasst werden. Deshalb wurde zusätzlich untersucht, ob ein Zusammenhang zwischen TFA und Nitrat besteht. Nitrat gilt als etablierter Indikator für landwirtschaftliche Einträge. Auch dieser Vergleich ergab ein eindeutiges Bild (s. Abbildung 10 B): Grundwasserproben mit erhöhten Nitratgehalten von mehr als 25 mg/L enthielten im Mittel doppelt so viel TFA wie Proben mit niedrigeren Nitratkonzentrationen (1,84 µg/L gegenüber 0,92 µg/L). Der Unterschied war ebenfalls statistisch signifikant ($p < 0,0001$).

Beide Auswertungen stützen somit die Annahme, dass landwirtschaftliche Aktivitäten zu erhöhten TFA-Konzentrationen im Grundwasser beitragen und bilden die Grundlage für die Annahme, dass Messstellen mit hohen TFA-Konzentrationen bei gleichzeitig niedrigen Nitratkonzentrationen auf denitrifizierende Standorte hinweisen können.

Die Ergebnisse der TFA-, DCD- und TRI-Analysen sind in Tabelle 4, Tabelle 5 und Tabelle 6 zusammenfassend aufgelistet. Aufgrund der geringen Nachweishäufigkeiten von DCD und TRI wurden beide Stoffe von weiteren Interpretationen ausgeschlossen. Die an den untersuchten Standorten nachgewiesenen TFA-Konzentrationen lagen im Rahmen der auf Grundlage bisheriger Untersuchungen zu erwartende Belastungssituation (Nödler, 2025).

Tabelle 4: Ergebnisse der TFA-Analytik; Konzentrationsangaben in µg/L.

Probenherkunft	Probenzahl	Ergebnisse > BG ^a	Min	Max	Median
Brandenburg	12	12	0,34	7,8	1,8
Baden-Württemberg	53	53	0,56	6,0	2,1
Rheinland-Pfalz	119	119	0,31	5,2	0,96

^a 0,05 µg/L

Tabelle 5: Ergebnisse der DCD-Analytik; Konzentrationsangaben in µg/L.

Probenherkunft	Probenzahl	Ergebnisse > BG ^a	Min	Max	Median
Brandenburg	12	0	n. a. ^b	n. a.	n. a.
Baden-Württemberg	26	0	n. a.	n. a.	n. a.
Rheinland-Pfalz	70	1	0,12	0,12	n. a.

^a 0,02 µg/L

^b n. a. = nicht (sinnvoll) anwendbar

Tabelle 6: Ergebnisse der TRI-Analytik; Konzentrationsangaben in µg/L.

Probenherkunft	Probenzahl	Ergebnisse > BG ^a	Min	Max	Median
Brandenburg	12	4	0,096	0,56	n. a. ^b
Baden-Württemberg	26	0	n. a.	n. a.	n. a.
Rheinland-Pfalz	70	7	0,082	1,4	n. a.

^a 0,02 µg/L

^b n. a. = nicht (sinnvoll) anwendbar

Die in Tabelle 4, Tabelle 5 und Tabelle 6 dargestellten Daten umfassen alle im Projektzeitraum erhobenen Analysenergebnisse und sind nicht nach Probenahmestellen gewichtet. Für die Bewertung des indikativen Charakters wurden lediglich diejenigen Proben herangezogen, für die sowohl Nitrat- als auch Exzess-N₂-Daten vorlagen. Je Probenahmestelle und Probenahmedatum wurde dabei ausschließlich die Probe des als repräsentativ eingestuftes Probenahmezeitpunkts (d. h. nach dem Abpumpen des entsprechenden Austauschvolumens, siehe Anhang 2) berücksichtigt. Die TFA-Konzentrationen wurden sowohl gegen die Konzentrationen des direkt nachgewiesenen Nitrats als auch gegen den Gesamtnitrateintrag aufgetragen, der sich aus der Summe des direkt nachgewiesenen Nitrats und dem aus dem N₂-Exzess berechneten abgebauten Nitratanteil ergeben.

Die Ergebnisse der Proben aus Baden-Württemberg (neun Probenahmestellen) sind in Abbildung 11 und Abbildung 12 dargestellt, die derer aus Rheinland-Pfalz (drei Probenahmestellen) in Abbildung 13 und Abbildung 14. Die Ergebnisse einer weiteren vorhandenen Probenahmestelle in Rheinland-Pfalz wurde nicht berücksichtigt, da die dort erhobenen Analysedaten überwiegend durch eine hohe zeitliche Variabilität gekennzeichnet waren. Dadurch war eine sinnvolle Einbeziehung im Rahmen der vorliegenden Untersuchung nicht möglich. Auf eine Auswertung der Daten aus Brandenburg wurde aufgrund der geringen Datendichte verzichtet.

Die vergleichsweise schwachen Zusammenhänge zwischen TFA-Belastung und gemessener Nitratkonzentration sind vor dem Hintergrund des insgesamt hochsignifikanten Zusammenhangs (Abbildung 10) lediglich scheinbar widersprüchlich. Zu berücksichtigen ist, dass die Probenahmestellen gezielt als denitrifizierende Standorte ausgewählt wurden. Durch den mikrobiellen Abbau von Nitrat können die gemessenen Nitratkonzentrationen deutlich unter den ursprünglich eingetragenen Belastungen liegen. Daher sind geringe Korrelationskoeffizienten und teilweise sogar negative Zusammenhänge zwischen TFA und den gemessenen Nitratkonzentrationen an diesen Standorten wenig verwunderlich.

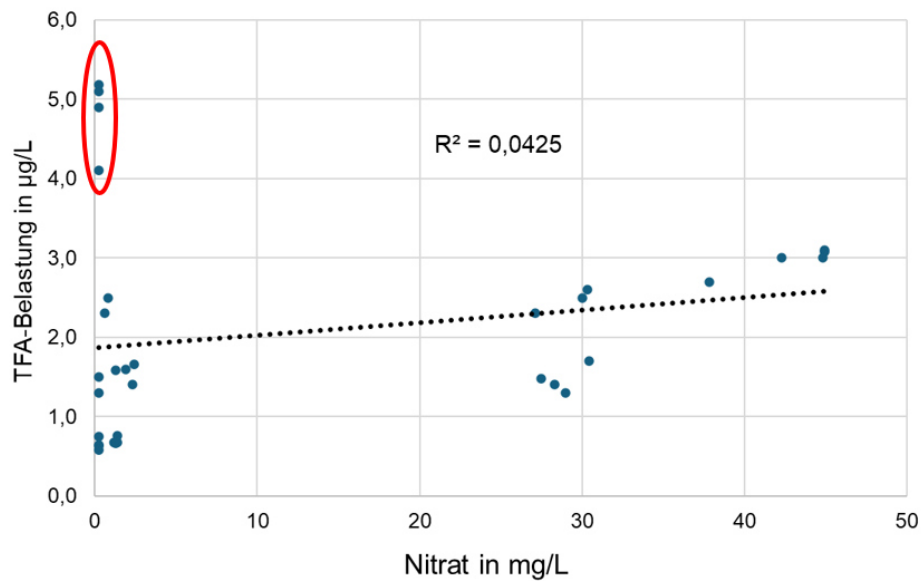


Abbildung 11: Belastungssituation an den Probenahmestellen in Baden-Württemberg, neun Probenahmestellen (Teil 1): Zusammenhang zwischen TFA-Konzentration und Nitratbelastung (gemessenes Nitrat). Auffällige Proben sind rot hervorgehoben, die hervorgehobenen Proben entsprechen den auch in Abbildung 12 hervorgehobenen Proben.

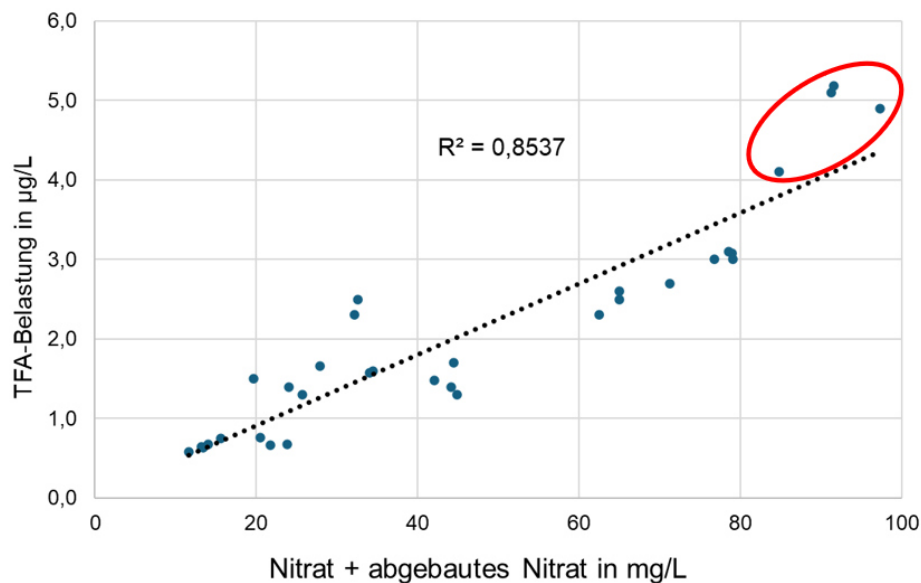


Abbildung 12: Belastungssituation an den Probenahmestellen in Baden-Württemberg, neun Probenahmestellen (Teil 2): Zusammenhang zwischen TFA-Konzentration und Nitratbelastung (gemessenes Nitrat zuzüglich aus Exzess-N₂ berechnetem denitrifiziertem Nitrat). Auffällige Proben sind rot hervorgehoben, die hervorgehobenen Proben entsprechen den auch in Abbildung 11 hervorgehobenen Proben.

Unter Berücksichtigung des denitrifizierten Nitratanteils, der anhand der gemessenen Exzess-N₂-Konzentrationen ermittelt wurde, zeigt sich eine deutlich engere Beziehung zwischen TFA- und Gesamt-Nitratbelastung. Dies deutet darauf hin, dass die gemeinsame Betrachtung von TFA und Nitrat geeignet sein kann, Hinweise auf den Ablauf von Denitrifikationsprozessen im Grundwasser zu liefern und Probenahmestellen für spezifische Analysen auszuwählen.

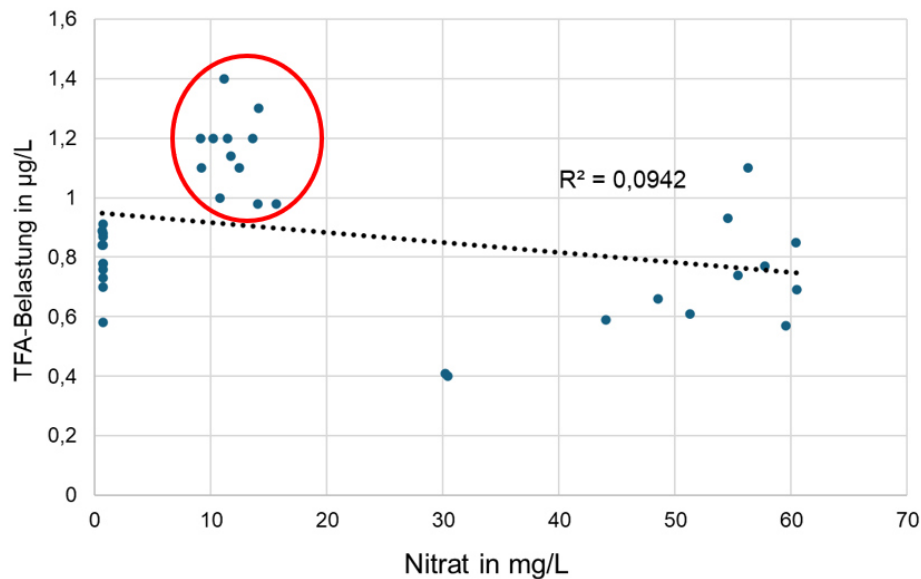


Abbildung 13: Belastungssituation an den Probenahmestellen in Rheinland-Pfalz, drei Probenahmestellen (eine Probenahmestelle mit hoher Dynamik wurde von den Betrachtungen ausgeschlossen) (Teil 1): Zusammenhang zwischen TFA-Konzentration und Nitratbelastung (gemessenes Nitrat). Auffällige Proben sind rot hervorgehoben, die hervorgehobenen Proben entsprechen den auch in Abbildung 14 hervorgehobenen Proben.

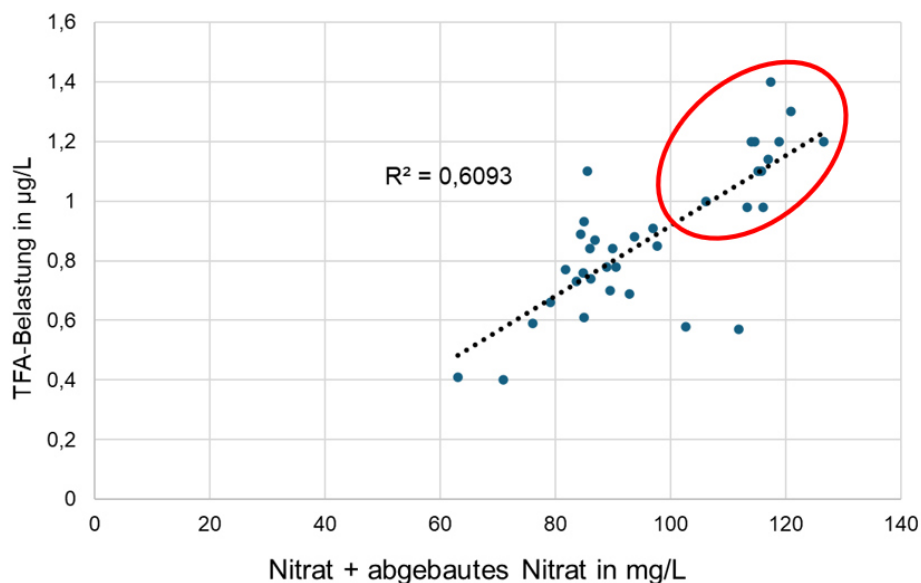


Abbildung 14: Belastungssituation an den Probenahmestellen in Rheinland-Pfalz, drei Probenahmestellen (eine Probenahmestelle mit hoher Dynamik wurde von den Betrachtungen ausgeschlossen) (Teil 2): Zusammenhang zwischen TFA-Konzentration und Nitratbelastung (gemessenes Nitrat). Auffällige Proben sind rot hervorgehoben, die hervorgehobenen Proben entsprechen den auch in Abbildung 13 hervorgehobenen Proben.

Bei der Interpretation sind jedoch standortspezifische Besonderheiten zu berücksichtigen. So können einzelne Messstellen aufgrund einer stark dynamischen Entwicklung der hydrochemischen Verhältnisse von den allgemeinen Trends abweichen. Darüber hinaus ist zunächst festzulegen, ab welcher Konzentration eine TFA-Belastung als erhöht einzustufen ist. Hierfür sind belastbare statistische Grundlagen erforderlich. Zugleich müssen mögliche zusätzliche TFA-Eintragsquellen berücksichtigt werden, insbesondere punktuelle Einträge aus industriellen Aktivitäten, wie sie beispielsweise für den Neckarraum bekannt sind.

Vor diesem Hintergrund deutet sich an, dass Zusammenhänge zwischen TFA- und Nitratbelastung unter bestimmten Bedingungen Informationen zu Denitrifikationsprozessen liefern können. Aufgrund standortspezifischer Gegebenheiten und weiterer Einflussfaktoren ist jedoch eine Einzelfallbetrachtung erforderlich. Sobald flächendeckende Daten zu nitrifizierenden Standorten sowie zu TFA- und Nitratbelastungen verfügbar sind, kann der hier beobachtete Zusammenhang anhand einer breiteren Datengrundlage statistisch überprüft werden. Erst auf dieser Basis lässt sich beurteilen, ob daraus allgemeiner gültige Empfehlungen abgeleitet werden können.

II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Die Arbeiten an den Regionalisierungsverfahren in AP2 wurden maßgeblich durch das vom UBA veröffentlichte Sachgutachten unter Leitung von Prof. Brenning beeinflusst. Im Laufe des Projektes wurden mit Prof. Brenning die Ergebnisse diskutiert und es wurde auf das parallellaufende Projekt REGENI verwiesen. Dieses hat zum Ziel, innovative Verfahren der Geostatistik und der KI für die bundesweite Regionalisierung der Nitratbelastung des Grundwassers als wissenschaftliche Grundlage für fachliche Vollzugsaufgaben zu entwickeln und umzusetzen (Brenning & Hilliges, 2024). Erkenntnisse aus dem Projekt können weitere Arbeiten im Bereich der Regionalisierung von Nitratwerten positiv unterstützen.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Die beiden Factsheets zur Eignung von Messstellen und den Anforderungen an die Probenahme (Anhang 1 und 2) fassen die aaRdT und weitere Fachdokumente in Bezug auf die Untersuchung von Nitrat und Denitrifikation zusammen. Dadurch dienen sie als Hilfestellung für die praktische Umsetzung der Messstellenauswahl und Umsetzung der Probenahme für die anschließende Bestimmung des Gesamtnitrateintrags in das Grundwasser. Sie sind auf der Website des TZW öffentlich zugänglich, sodass sie zur Information von Wasserversorgern, Behörden, Probennehmer*innen und Laboren dienen können. Die Factsheets wurden auch der LAWA und dem DVGW zur Verfügung gestellt, sodass die im Projekt ArNO gewonnenen Erkenntnisse in die dortige Diskussion zum weiteren Vorgehen bei der Betrachtung von Denitrifikation miteinbezogen werden können.

Es wurden „harte“ Kriterien und „weiche“ Indikatoren für eine potenzielle Denitrifikation bestimmt. Mithilfe dieser Kriterien und Indikatoren lassen sich Messstellen mindestens in den betrachteten Bundesländern Baden-Württemberg und Rheinland-Pfalz auf diejenigen eingrenzen, bei denen Denitrifikation von den hydrochemischen Rahmenbedingungen her wahrscheinlich sind. Vor dem Hintergrund der aufwendigen und nur in wenigen Laboren etablierten N_2/Ar -Analytik ermöglicht dies eine effizientere Auswahl von Messstellen bei Untersuchungen zu Denitrifikation auf Basis von bereits vorliegenden Messdaten zu Sauerstoff, Sulfat, pH-Wert und DOC.

Wie in Kapitel II.4.7 beschrieben, kann TFA bei gleichzeitig niedrigen Nitratkonzentrationen in Einzelfallbetrachtungen als ein weiterer Hinweis auf Denitrifikationsprozesse herangezogen werden. Für allgemeingültige Aussagen bräuchte es aber flächendeckende Daten zu denitrifizierenden Standorten sowie zu TFA- und Nitratbelastungen und deren Prüfung auf einen allgemeingültigen statistischen Zusammenhang.

Die durch die projekteigene Beprobungskampagne gewonnenen Ergebnisse zu Nitrat, bereits abgebautem Nitrat und Gesamtnitrateintrag verdeutlichen die Relevanz der Berücksichtigung von Denitrifikation für den Gesamtnitrateintrag. Somit können die Projektergebnisse im weiteren Verlauf der allgemeinen Diskussion um die Vorgehensweise zur Ausweisung der roten Gebiete als Beleg für die Relevanz des Denitrifikationswerts dienen.

II.6.1 Vorschlag zur Vorgehensweise bei der Ausweisung mit Nitrat belasteter Gebiete

Bei der Ausweisung der mit Nitrat belasteten Gebiete nach AVV soll die Nitratkonzentration bei Vorliegen denitrifizierender Verhältnisse nach der bestverfügbaren Methodik gemäß GrwV; Anlage 2 Schwellenwerte, Fußnote 6) berechnet werden: „Fußnote 6): Liegen denitrifizierende Verhältnisse vor, so ist der maßgebliche Wert die Summe aus dem gemessenen Nitratgehalt im Grundwasser und dem ermittelten Denitrifikationswert. Der Denitrifikationswert ist der Wert, der angibt, wie viel Nitrat im Grundwasser bereits abgebaut worden ist. Er ist mit der besten verfügbaren Methode spätestens bis zum Ablauf des 22. Dezember 2025 erstmalig zu ermitteln.“

Bei dieser Vorgehensweise ist zu beachten, dass es allein aufgrund i) möglicher jahreszeitlich bedingter Schwankungen des abgebauten Nitrats oder dass sich allein aufgrund ii) der Schwankungen bei den Messwerten ein steigender Trend ergeben kann. Insbesondere bei Vorliegen von lediglich ein oder zwei Werten für das abgebaute Nitrat kann sich ein steigender Trend dadurch ergeben, dass das abgebaute Nitrat nur bei den letzten Messungen berücksichtigt wird, bei den früheren Messungen jedoch noch nicht berücksichtigt wurde. Es wird daher vorgeschlagen, dass alle gemessenen Werte für das abgebaute Nitrat arithmetisch gemittelt werden und zu den gemessenen Nitratkonzentrationen addiert werden (sowohl für die Berechnung des Gebietsmittels als auch bezgl. der Werte für die Trendberechnung). Falls nicht für alle zu berücksichtigende Jahre entsprechende Messungen vorliegen, sollte der Mittelwert für das abgebaute Nitrat auch für zurückliegende Jahre eingesetzt werden, um keine steigenden Trends allein aufgrund dieser Vorgehensweise zu erhalten.

Um zukünftig die Ausweisung der mit Nitrat belasteten Gebiete auf eine fundierte Basis zu stellen, wird folgende abgestufte Vorgehensweise bei der Ausweisung vorgeschlagen.

A: Messstellenauswahl/Basisdaten

- Die Messstellenauswahl erfolgt auf Basis des Factsheets „Eignung von Messstellen zur Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“. Bei der Auswahl von Messstellen mit potenziellem Nitratabbau im Grundwasser, an denen die Denitrifikation zu quantifizieren ist, können vorliegende Messdaten zu Sauerstoff, Sulfat, pH-Wert und DOC sowie das Verhältnis von TFA zu Nitrat unterstützend herangezogen werden.
- Vorgehensweise bei der Probennahme erfolgt auf Basis des Factsheets „Anforderungen an die Probenahme – Bestimmung des gesamten Nitratsintrags (gemessener Nitratgehalt und ermittelter Denitrifikationswert“
- Die Häufigkeit der Probennahmen und Analysen erfolgt entsprechend AVV (§ 3 und Anlage 3)

B: Vorgehensweise auf Ebene Bundesland

- Erarbeitung von detaillierten Empfehlungen zur Vorgehensweise bei der Datenauswertung als Basis für die Festlegung der roten Gebiete. Dabei sollte insbesondere berücksichtigt werden, dass zunächst eine Datentransformation erforderlich ist (Hintergrund: Die Datenbasis besteht meist aus Daten mit einer schiefen Verteilung. Erst nach Datentransformation können Verfahren angewendet werden, deren Anwendung für normalverteilte Verfahren zulässig ist vgl. (Brenning et al., 2024).
- Es wird empfohlen, Verfahren zu verwenden, die eine genauere Analyse der räumlichen Beziehungen ermöglichen, bspw. durch Einbeziehung von Zusatzinformationen/Co-Variablen (siehe Ergebnisse AP2.2).
- Hinweise dazu, welche Zusatzinformationen/Co-Variablen zu bevorzugen sind, z. B. Hydrogeologie, Landnutzung/-bedeckung, Sauerstoffgehalt, DOC, pH-Wert, Sulfat, Tiefe der Messstelle und wie diese berücksichtigt werden sollen.
- Da eine absolute Sicherheit bei der Ausweisung nicht möglich ist, sollte in diesem Zusammenhang auch der Umgang mit Unsicherheiten diskutiert werden: Welche Unsicherheit ist akzeptabel im Gegensatz zu einer fälschlichen Nichtausweisung? Bei der Vorgehensweise

auf Bundeslandebene müssen naturgemäß zunächst höhere Unsicherheiten zugelassen werden. Eine Reduzierung der Unsicherheiten wird durch Beachtung der unter den folgenden Abschnitten C, D und E aufgeführten Punkte erreicht.

C: Ebene Grundwasserkörper

- Die Grenzen des ausgewiesenen Gebietes dürfen nicht über die Grenze eines Grundwasserkörpers hinausreichen. Ausnahme: Es sei denn, auch von einem benachbarten Grundwasserkörper reicht ein belastetes Gebiet bis an die Grenze des betrachteten Grundwasserkörpers heran.

D: Ebene Wasserschutzgebiet / Einzugsgebiet

- Falls ein Rohwasserbrunnen / eine Quelle die Kriterien zur Einstufung in ein rotes Gebiet erfüllt (aufgrund der mittleren Nitratkonzentrationen oder aufgrund des Trendkriteriums), muss das gesamte ausgewiesene Wasserschutzgebiet (WSG) oder bei Vorliegen weiterer Informationen (z. B. dass die Fläche des ausgewiesenen WSG zu klein ist) das gesamte Einzugsgebiet dieses Brunnens / dieser Quelle als rotes Gebiet ausgewiesen werden.
- Befinden sich in einem WSG mehrere Brunnen, die unterschiedlich eingestuft werden, so sollten Teileinzugsgebiete ausgewiesen werden, sofern dies hydrogeologisch möglich und sinnvoll erscheint.
- Bei Messstellen mit erhöhten Nitratkonzentrationen sollte deren Lage (Schutzzone) und Filterstrecke berücksichtigt werden. Beispielsweise sollte eine Grundwassermessstelle mit relativ langer Filterstrecke in der Schutzzone II oder IIIA eine höhere Gewichtung für die Einstufung des Schutzgebiets bekommen als eine Messstelle mit kurzer Filterstrecke in der Schutzzone IIIB.

E. Mehrstufiges Verfahren zur Ausweisung von roten Gebieten (Ebene GWK/WSG)

- Wenn sich auf der Basis der Einzelausweisung oder der Regionalisierung Hinweise auf ein Gebiet mit erhöhten Nitratkonzentrationen ergeben, so sind in einem zweiten Schritt weitere Grundwassermessstellen in der Nähe dieser Messstelle zu suchen und in die nächsten Probennahmeaktionen einzubeziehen. Ggf. ist das Gebiet als „vorläufiges rotes Gebiet“ zu kennzeichnen.
- Nach Vorliegen weiterer Informationen (Anhaltswert: zwei Jahre) ist das Gebiet mit Hilfe von Regionalisierungsverfahren und Informationen zur Grundwasserströmungssituation festzulegen. Hierzu sind die Unteren Wasserbehörden und die jeweiligen geologischen Landesämter hinzuzuziehen, um dadurch alle vorliegenden regionalen Informationen berücksichtigen zu können (z.B. Grundwasserströmungsrichtung, hydrogeologische Verhältnisse, Nutzungen etc.).

II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

- Information der LAWA über Projektergebnisse, Meldung von Unklarheiten zwischen LAWA-Merkblatt und DVGW-Regelwerk an LAWA
- Austausch mit Prof. Dr. Alexander Brenning zu Regionalisierung von Nitratkonzentrationen (Projekt REGENI)
- Austausch mit / Informationen über Projekt an verschiedene PKs/LKs des DVGW, z. B. Vorstellung des Factsheet-Entwurfs zur Eignung von Messstellen im DVGW W-PK 1-2-1 und anschließende Einarbeitung der Anmerkungen, Vorstellung des Factsheet-Entwurfs zu Anforderungen an die Probenahme im DVGW W-PK 1-2-5 und anschließende Einarbeitung der Anmerkungen
- Austausch mit dem Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie Niedersachsen zur Etablierung der Stickstoff-Argon-Methode und Teilnahme an dem vom LBEG organisierten Vergleichsversuch

II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.

- Zwei Informationsveranstaltungen zur Bekanntmachung der Projektergebnisse für Wasserversorger und Behörden (21.05.2026 in Berlin und 11.06.2026 in Karlsruhe)
- Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“ (Anhang 1)
- Factsheet „Anforderungen an die Probenahme – Bestimmung des gesamten Nitratreintrags (gemessener Nitratgehalt und ermittelter Denitrifikationswert)“ (Anhang 2)
- WebGIS (StoryMap) zu den hydrogeochemischen Kriterien für potenzielle Denitrifikation (<https://arcg.is/1e5HPT1>)
- Poster beim TZW-Kolloquium in Dresden: Witzig, Cordula S.; T Ball: Grundwasser-Projekt ArNO: Nitratbelastung von Einzugsgebieten – Eignung der verwendeten Grundwassermessstellen zur Berücksichtigung historisch erzeugter Nitratreinträge
- Poster beim Langenauer Wasserforum (2025): Nödler, Karsten; Freeling, Finnian; List, Joana; Schaffer, Mario: Zusammenhang zwischen TFA-Belastung von Wasserkörpern und landwirtschaftlicher Flächennutzung im Einzugsgebiet.
- Poster beim Langenauer Wasserforum (2025): Witzig, Cordula S.; Endres, Shari; Puppe, Bernd; Benesch, Rolf; Sturm, Sebastian; Ball, Thomas: Auf der Spur von maskierten Nitratreinträgen – Denitrifikation im Grundwasser.
- Poster bei der FHDGGV-Tagung (2026) in Leipzig und der WASSER 2026 in Kiel: Bauer J, Witzig C, Ball T und Sturm S.: Denitrifikationspotential im Grundwasser Baden-Württembergs
- Poster bei der LURCH-Abschlussveranstaltung in Frankfurt 2026: Witzig, Cordula S., Ball, Thomas, Müller, Birgit M.; Bauer, Julia; Löffler, Nadine; Nödler, Karsten; Merklinger, Michael; Endres, Shari; Puppe, Bernd; Benesch, Rolf; Sturm, Sebastian: Nitratbelastung von Einzugsgebieten – Eignung von Messstellen und Berücksichtigung historisch erzeugter Nitratreinträge.
- Internationale Veröffentlichung (peer-reviewed): Joerss, Hanna; Freeling Finnian; van Leeuwen, Stefan; Hollender, Juliane; Liu, Xingang; Nödler, Karsten; Wang, Zhanyun; Yu, Bochi; Zahn, Daniel; Sigmund, Gabriel (2024): Pesticides can be a substantial source of trifluoroacetate (TFA) to water resources. Environment International 193, 109061. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2024.109061>

II.9 Literaturverzeichnis

- AAV GeA, 2022 Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ausweisung von mit Nitrat belasteten und eutrophierten Gebieten (AVV Gebietsausweisung – AVV GeA), 2022
- Abdelmonem et al., 2024 Abdelmonem, Miloudi; Zair, Nadjet; Attoui, Badra; Khechekhouche, Abderrahmane; Remini, Boualem: Geostatistical methods for mapping groundwater nitrate concentrations: a case study of the El-Oued region. In: Water Supply. 2024, 24(9), S. 3238–3252. DOI: 10.2166/ws.2024.205.
- Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung, 2018 Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung: Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie; Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ Leipzig-Halle; Staatliche Betriebsgesellschaft für Umwelt und Landwirtschaft; Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt; Landesamt für Umwelt Brandenburg, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt, Senatsverwaltung für Stadtentwicklung und Umwelt Berlin, Bayerisches Landesamt für Umwelt: Merkblatt Funktionsprüfung an Grundwassermessstellen, 2018
- Balacco et al., 2023 Balacco, Gabriella; Fiorese, Gaetano Daniele; Alfio, Maria Rosaria: Assessment of groundwater nitrate pollution using the Indicator Kriging approach. In: Groundwater for Sustainable Development. 2023, 21, Art. 100920. DOI: 10.1016/j.gsd.2023.100920
- Barber et al., 1996 Barber, C. Bradford; Dobkin, David P.; Huhdanpaa, Hannu: The quickhull algorithm for convex hulls, ACM Transactions on Mathematical Software, 4/22, 1996, p.469-483, DOI: 10.1145/235815.235821
- BMLEH, 2022 Bundesministerium für Landwirtschaft, Ernährung und Heimat (BMLEH): Allgemeine Verwaltungsvorschrift zur Ausweisung von mit Nitrat belasteten und eutrophierten Gebieten (AVV GeA), veröffentlicht im Bundesanzeiger (BAnz AT 16.08.2022 B2), erlassen am 10. August 2022, 2022, https://www.umwelt-online.de/regelwerk/cgi-bin/suchausgabe.cgi?pfad=/wasser/avvgea_22.htm&such=allgemeine
- BMUKN, 2010 Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN): Verordnung zum Schutz des Grundwassers (Grundwasserverordnung - GrwV), veröffentlicht im Bundesgesetzblatt I S. 1513, Zuletzt geändert durch Art. 1 der Verordnung vom 12. Oktober 2022 (BGBl. I S. 1802), 2010, https://www.gesetze-im-internet.de/grwv_2010/BJNR151300010.html
- BMUKN/UBA, 2022 Bundesministerium für Umwelt, Klimaschutz, Naturschutz und nukleare Sicherheit (BMUKN), Umweltbundesamt (UBA): Die Wasserrahmenrichtlinie – Gewässer in Deutschland 2021. Fortschritte und Herausforderungen. Bonn, Dessau, 2022
- Bobbitt, 2020 Bobbitt, Zach: A Quick Intro to Leave-One-Out Cross-Validation (LOOCV), 11/2020, <https://www.statology.org/leave-one-out-cross-validation/>
- Brenning et al., 2024 Brenning, Alexander; Suesse, Thomas: Regionalisation methods for the designation of areas with groundwater nitrate pollution in Germany. In: EGU General Assembly 2024, Wien, 14.–19. April 2024. DOI: 10.5194/egusphere-egu24-15800.
- Brenning & Hilliges, 2024 Brenning, Alexander; Hilliges, Falk: Projektinformation REGENI, Umweltbundesamt, 2024
- Brenning, 2024 Brenning, Alexander: Evaluierung und Weiterentwicklung der Regionalisierungsverfahren zur Ausweisung nitratbelasteter Gebiete nach AVV GeA in Deutschland - Sachverständigengutachten, Umweltbundesamt, (67) 2024
- CLMS, 2024 European Commission Copernicus Land Monitoring Service CLMS: CORINE Land Cover. 2024, URL: <https://land.copernicus.eu/en/products/corine-land-cover> (Zugriff am 20.05.2024).

DIN 38402-13	DIN 38402-13 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 13: Planung und Durchführung der Probenahme von Grundwasser (A13), 2021
DVGW W 110	DVGW W 110 (A): Bohrlochgeophysik in Bohrungen, Brunnen und Grundwassermessstellen, 2019
DVGW W 111	DVGW-Information W 111: Hinweise für die Funktions- und Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen; DVGW, Bonn, 2022
DVGW W 112 (A)	DVGW W 112 (A); Grundsätze der Grundwasserprobenahme an Grundwassermessstellen, 2011
DVGW W 121 /A)	DVGW W 121 (A); Bau und Ausbau von Grundwassermessstellen, Entwurf 2024-12
DVGW W 129 (A)	DVGW W 129 (A); Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen, 2013
DüV	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
GROWA, 2021	Kunkel, Ralf; Bergmann, Sabine; Eisele, Michael; Wendland, Frank: Kooperationsprojekt GROWA+ NRW 2021 Teil IV: Denitrifikation Boden und im Grundwasser Nordrhein-Westfalens, LANUV-Fachbericht 110, 2021
EEA, 2024	European Environment Agency (EEA). Nitrate in groundwater. 2024, URL: https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/nitrate-in-groundwater-8th-eap?activeAccordion=ecdb3bcf-bbe9-4978-b5cf-0b136399d9f8 (Zugriff 11.06.2024).
Freeling et al., 2020	Freeling, Finnian; Behringer, David; Heydel, Felix; Scheurer, Marco; Ternes, Thomas A.; Nödler, Karsten: Trifluoroacetate in Precipitation: Deriving a Benchmark Data Set, Environ. Sci. Technol. 2020, 54 (18), 11210–11219
González-Núñez et al., 2024	González-Núñez, Miguel Ángel: Comparison of Methods for Nitrate Interpolation in Wells in Aguascalientes, Mexico. Journal of Geoscience and Environment Protection. 2024, 12, S. 180–196. DOI: 10.4236/gep.2024.128010.
GrwV	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
Jang et al., 2023	Jang, Cheng-Shin; Chen, Shih-Kai; Lee, Yuan-Yu: Geostatistical analysis of the integration of spatial information on nitrate–N observations and agricultural land uses for establishing groundwater pollution zones. Environmental Earth Sciences. 2023, 82, Art. 349. DOI: 10.1007/s12665-023-11041-8.
Jensch et al., 2026	Jensch, Kassandra; Somogyvári, Márk; Krüger, Tobias: Probabilistic mapping of groundwater nitrate pollution using a Bayesian Gaussian process model. EGU General Assembly 2026, Wien, 3.–8. Mai 2026. DOI: 10.5194/egusphere-egu26-9994.
Jones et al., 2025	Eric Jones; Travis Oliphant; Pearu Peterson et al.: SciPy: Open Source scientific tools for Python, 2025, http://www.scipy.org/
Karimanzira et al. 2023	Karimanzira, Divas; Weis, Jonas; Wunsch, Andreas; Ritzau, Linda; Liesch, Tanja; Ohmer, Marc: Application of machine learning and deep neural networks for spatial prediction of groundwater nitrate concentration to improve land use management practices. Frontiers in Water (5) 2023, DOI: 10.3389/frwa.2023.1193142
Kazemi et al., 2017	Kazemi, Elham; Karyab, Hamid; Emamjome, Mohammad-Mehdi: Optimization of interpolation method for nitrate pollution in groundwater and assessing vulnerability with IPNOA and IPNOC method in Qazvin plain. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2017, 15, Art. 23. DOI: 10.1186/s40201-017-0287-x.

Khan et al., 2023	Khan, Mohsin; Almazah, Mohammed M. A.; Elahi, Asad; Niaz, Rizwan; Al-Rezami, A. Y.; Zaman, Baber: Spatial interpolation of water quality index based on Ordinary kriging and Universal kriging. <i>Geomatics, Natural Hazards and Risk</i> . 2023, 14(1), Art. 2190853. DOI: 10.1080/19475705.2023.2190853.
Kiefer & Rödelberger Hansen, 2013	Hansen et al. 2013: DVGW-Projekt W1/06/08: „Konsequenzen nachlassenden Nitratabbauvermögens in Grundwasserleitern“ (C. Hansen, S. Wilde, F.-A. Weber, S. Häußler mit Beiträgen und unter Mitarbeit von A. Bergmann, P. Dietrich, O. Dördelmann, R. Fohrmann, U. Franko, J. Kiefer, O. Kieler, Ch. Kübeck, M. Rödelberger, E. Thiel, H. Thiem, W. van Berk, L. van Straaten, Th. Vienken).
LANUV NRW, 2022	Landesanstalt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz in Nordrhein-Westfalen (LANUV NRW): Ausweisung nitratbelasteter Gebiete nach § 13a DüV entsprechend AVV GeA, 2022
LAWA, 2024	Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA): Kurzanleitung für die messstellenbezogene Ermittlung von Denitrifikations-Standortbedingungen Anlage1. Länderfinanzierungsprojekt Wasser-Boden-Abfall G 1.22, Entwurfsfassung, 2024
LAWA, 2023	AQS – Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen, 2023.
LHW Sachsen-Anhalt, 2004	Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (LHW); Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie; Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt; UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle: Merkblatt Grundwasserprobennahme, 2004
LUBW, 2013	Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LUBW): Leitfaden Grundwasserprobennahme – Grundwasserüberwachungsprogramm Baden-Württemberg, 2013
Müller et al., 2025	Müller, Sebastian; Schüler, Lennart: GeoStat-Framework/GSTools: v1.7.0 'Morphic Mint', 2025, GNU Lesser General Public License v3.0 or later, DOI: 10.5281/ZENODO.15296281
Murphy et al., 2024	Murphy, Benjamin; Yurchak, Roman; Müller, Sebastian: GeoStat-Framework/PyKrige: v1.7.2, 2024, BSD 3-Clause "New" or "Revised" License, DOI: 10.5281/ZENODO.11360184
NLWKN, 2012	Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz: Messung des Exzess-N ₂ im Grundwasser mit der N ₂ /Ar-Methode als neue Möglichkeit zur Prioritätensetzung und Erfolgskontrolle im Grundwasserschutz, 2012
Nödler, 2025	Nödler, Karsten: Bestandsaufnahme zur Betroffenheit der deutschen Trinkwasserversorgung durch die potenzielle Einführung eines Trinkwassergrenzwerts bzw. die Absenkung des aktuell bestehenden Trinkwasserleitwerts für Trifluoressigsäure (TFA) (Kurztitel: TFA-Trink). Abschlussbericht, 2025, DVGW-Förderkennzeichen W 202429.
Nödler et al., 2019	Nödler, Karsten; Freeling, Finnian; Sandholzer, Anna.; Schaffer, Mario.; Schmid, Rebecca; Scheurer, Marco: Untersuchungen zum Vorkommen und Bildungspotential von Trifluoracetat (TFA) in niedersächsischen Oberflächengewässern, Niedersächsischer Landesbetrieb für Wasserwirtschaft, Küsten- und Naturschutz, Abschlussbericht, 2019
Oehlert et al., 2023	Oehlert, Paul L.; Bach, Martin; Breuer, Lutz: Accuracy assessment of inverse distance weighting interpolation of groundwater nitrate concentrations in Bavaria (Germany). <i>Environmental Science and Pollution Research</i> . 2023, 30(4), S. 9445–9455. DOI: 10.1007/s11356-022-22670-0.
Ohmer et al., 2024	Ohmer, Marc; Doll, Fabienne; Liesch, Tanja: Incorporating Spatial Information for Regionalization of Environmental Parameters in Machine Learning Models,

- Ohmer et al., 2025 Ohmer, Marc; Liesch, Tanja; Xanke, Julian: Abschätzung des Denitrifikationspotenzials mit Random-Forest-Modellen unter Verwendung hydrochemischer Kovariablen, 2025, DOI: 10.1007/s00767-025-00595-y
- Pedregosa et al., 2011 Pedregosa, Fabian; Varoquaux, Gaél; Gramfort, Alexandre; Michel, Vincent; Thirion, Bertrand; Grisel, Olivier; Blondel, Mathieu; Prettenhofer, Peter; Weiss, Ron; Dubourg, Vincent et al., Scikit-learn: Machine learning in Python, Journal of machine learning research, 2011, p. 2825-2830
- Scheurer et al., 2017 Scheurer, Marco; Nödler, Karsten; Freeling, Finnian; Janda, J., Happel, Oliver; Riegel, Marcel; Müller, Uwe; Storck, Florian Rüdiger.; Fleig, Michael; Lange, Frank Thomas; Brunsch, Andrea; Brauch, Heinz-Jürgen: Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle – Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply, Water Res. 2017, 126, 460–471.
- Solomon et al., 2016 Solomon, Keith R.; Velders, Guus.J.M.; Wilson, Stephen R.; Madronich, Sasha; Longstreth, Janice; Aucamp, Pieter. J.; Bornman, Janet F.: Sources, fates, toxicity, and risks of trifluoroacetic acid and its salts: relevance to substances regulated under the Montreal and Kyoto Protocols. J. Toxicol. Environ. Health. Part B, Crit. Rev. 2016, 19 (7), 289–304.
- Sun et al., 2024 Sun, Feng; Lu, Hongjian; Mao, Meng; Guo, Rui; Ruan, Qiongyao: Influence of Different Sample Well Densities and Interpolation Methods on the Spatial Distribution of Groundwater Quality. In: Journal of Basic Science and Engineering. 2024, 32(4), S. 1067–1079. DOI: 10.16058/j.issn.1005-0930.2024.04.012.
- Schwanekamp, 2017 Schwanekamp, Christiane: Bestimmung des Exzess-Stickstoffes in Grundwasser mit der N₂-Ar-Methode an ausgewählten Pilotmessstellen in Nordrhein-Westfalen, Masterarbeit, 2017
- Witzig et al., 2025 Witzig, Cordula; Endres, Shari; Sturm, Sebastian; Ball, Thomas: Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser (Factsheet im Rahmen des Projekts ArNO). 2025: https://tzw.de/fileadmin/user_upload/pdf/04_Projekte/Factsheet_Eignung_von_Messstellen_13.10.2025.pdf
- Wolters et al., 2022 Wolters, Tim; Bach, Thomas; Eisele, Michael; Eschenbach, Wolfram; Kunkel, Ralf; McNamara, Ian; Well, Reinhard; Wendland, Frank: The derivation of denitrification conditions in groundwater: Combined method approach and application for Germany, Ecological Indicators Vol. 144. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2022.109564>
- Yeo et al., 2000 Yeo, In-Kwon und Johnson, Richard A., A new family of power transformations to improve normality or symmetry, Biometrika 87/4, p. 954-959, 12/2000, doi: 10.1093/biomet/87.4.954
- Zaresefat et al., 2024 Zaresefat, Mojtaba; Derakhshani, Reza; Griffioen, Jasper: Empirical Bayesian Kriging, a Robust Method for Spatial Data Interpolation of a Large Groundwater Quality Dataset from the Western Netherlands. In: Water. 2024, 16(18), Art. 2581. DOI: 10.3390/w16182581.
- Zaresefat et al., 2023 Zaresefat, Mojtaba; Hosseini, Saeedeh; Ahrari Roudi, Mohyeddin: Addressing Nitrate Contamination in Groundwater: The Importance of Spatial and Temporal Understandings and Interpolation Methods. In: Water. 2023, 15(24), Art. 4220. DOI: 10.3390/w15244220.

II.10 Anhang

II.10.1 Factsheet „Eignung von Messstellen – Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser“

II.10.2 Factsheet „Anforderungen an die Probenahme – Bestimmung des gesamten Nitratreintrags (gemessener Nitratgehalt und ermittelter Denitrifikationswert)“

Eignung von Messstellen

Bestimmung der Nitratkonzentration im Grundwasser



Abbildung 1: Eine Grundwassermessstelle an der eine Probe zur Untersuchung der Nitratkonzentration entnommen wird.

Der Eintrag von Nitrat in das Grundwasser wirkt sich negativ auf die Wasserqualität aus und stellt ein zentrales Problem für viele Wasserversorger und Ökosysteme dar. Eine der wichtigsten Quellen für Nitrat im Grundwasser ist die Landwirtschaft. Auf Felder ausgebrachte mineralische und organische Düngemittel sowie infolge von Mineralisierungseffekten freigesetzter Stickstoff können durch versickernde Niederschläge aus dem Boden ausgewaschen und in das Grundwasser eingetragen werden.

Hohe Nitratbelastung – Rote Gebiete:

Gebiete mit einer besonders hohen Nitratbelastung des Grundwassers, sogenannte „Rote Gebiete“ werden gemäß der **Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zur Ausweisung von mit Nitrat belasteten und eutrophierten Gebieten (AVV GeA)¹** ausgewiesen. Der Schwellenwert für rote Gebiete liegt bei einer Nitratkonzentration > 50 mg/L bzw., sofern ein steigender Trend vorliegt, bei einer Nitratkonzentration von $\geq 37,5$ mg/L. In roten Gebieten gelten u.a. strenge Regelungen zur Ausbringung von Düngemitteln (siehe Düngeverordnung §13).

Grundwassermessstellen zur Ausweisung roter Gebiete:

Die Ausweisung roter Gebiete erfolgt auf Basis von Grundwasserproben, die an **definierten Messstellen** entnommen werden. Das Messnetz umfasst mindestens alle landwirtschaftlich beeinflussten Messstellen, die die Länder nutzen

1. in Umsetzung der Richtlinie 2000/60/EG (WRRL-Messnetz),
2. zur Berichterstattung an die Europäische Umweltagentur (EUA-Messnetz) und
3. in Umsetzung der Richtlinie 91/676/EG (EU-Nitratmessnetz).

Weitere Messstellen können in das Ausweisungsmessnetz aufgenommen werden. Dies kann beispielsweise erforderlich sein, um eine ausreichende Messstellendichte zu erlangen. Gemäß AVV GeA¹ §4 muss bei stark variierenden hydrogeologischen Einheiten mindestens eine Messstelle je 20 km^2 vorhanden sein. Bei großflächig verbreiteten hydrogeologischen Einheiten ist mindestens eine Messstelle je 50 km^2 erforderlich. In der Anlage 1 der AVV GeA¹ sind Mindestanforderungen und Ausschlusskriterien für Grundwassermessstellen aufgeführt. Als Kriterium ist dabei unter anderem der **Ausbau der Messstellen „gemäß den allgemein anerkannten Regeln der Technik“** genannt.

„Die Gewinnung repräsentativer Grundwasserproben ist für jedes Untersuchungsprogramm von herausragender Bedeutung und hat erheblichen Einfluss auf wasserwirtschaftliche Entscheidungen und wissenschaftliche Forschungsergebnisse.“

Arbeitskreis „Grundwasserprobenahme“ (2003), Handbuch Grundwasserbeobachtung, Teil 5, Grundwasserprobenahme



Anforderungen an Messstellen zur Entnahme von Grundwasserproben zur Bestimmung der Nitratkonzentration

In dem Grundwasserprojekt ArNO werden in Arbeitspaket 1 die in den allgemein anerkannten Regeln der Technik aufgeführten Anforderungen an Grundwassermessstellen zusammengetragen. Es wird bewertet, **welche der Anforderungen an Grundwassermessstellen eine Relevanz für die zuverlässige Bestimmung der Nitratkonzentration besitzen.**

Nachfolgende Dokumente wurden berücksichtigt:

- AVV GeA (2022)¹
- AQS Merkblatt P-8/2 (2023)²
- Leitfaden Grundwasserprobennahme (2013)³
- DVGW Information Wasser Nr. 111 (2022)⁴
- DVGW Arbeitsblatt W 129 (2012)⁵
- DVGW Arbeitsblatt W 112 (2011)⁶
- DVGW Arbeitsblatt W 121 (Entwurf 2024-12)⁷
- Merkblatt Funktionsprüfung an Grundwassermessstellen (2018)⁸
- DIN 38402-13 (2021)⁹

Fließdiagramm zur Auswahl von Grundwassermessstellen

Die Anforderungen an Grundwassermessstellen, die für die Bestimmung der Nitratkonzentration als relevant bewertet wurden, wurden in einem **Fließdiagramm** (siehe [Abbildung 2](#)) zusammengetragen. Es soll als Unterstützung bei der Auswahl von Grundwassermessstellen dienen, an denen verlässliche Proben zur Bestimmung der Nitratkonzentration und/oder zur Quantifizierung der Denitrifikation, d.h. dem im Grundwasser stattgefundenen Abbau von Nitrat, entnommen werden können. Das Fließdiagramm bezieht sich auf Bestandsmessstellen. Beim Bau/Ausbau neuer Messstellen sollten die Anforderungen gemäß DVGW W121⁷ eingehalten werden

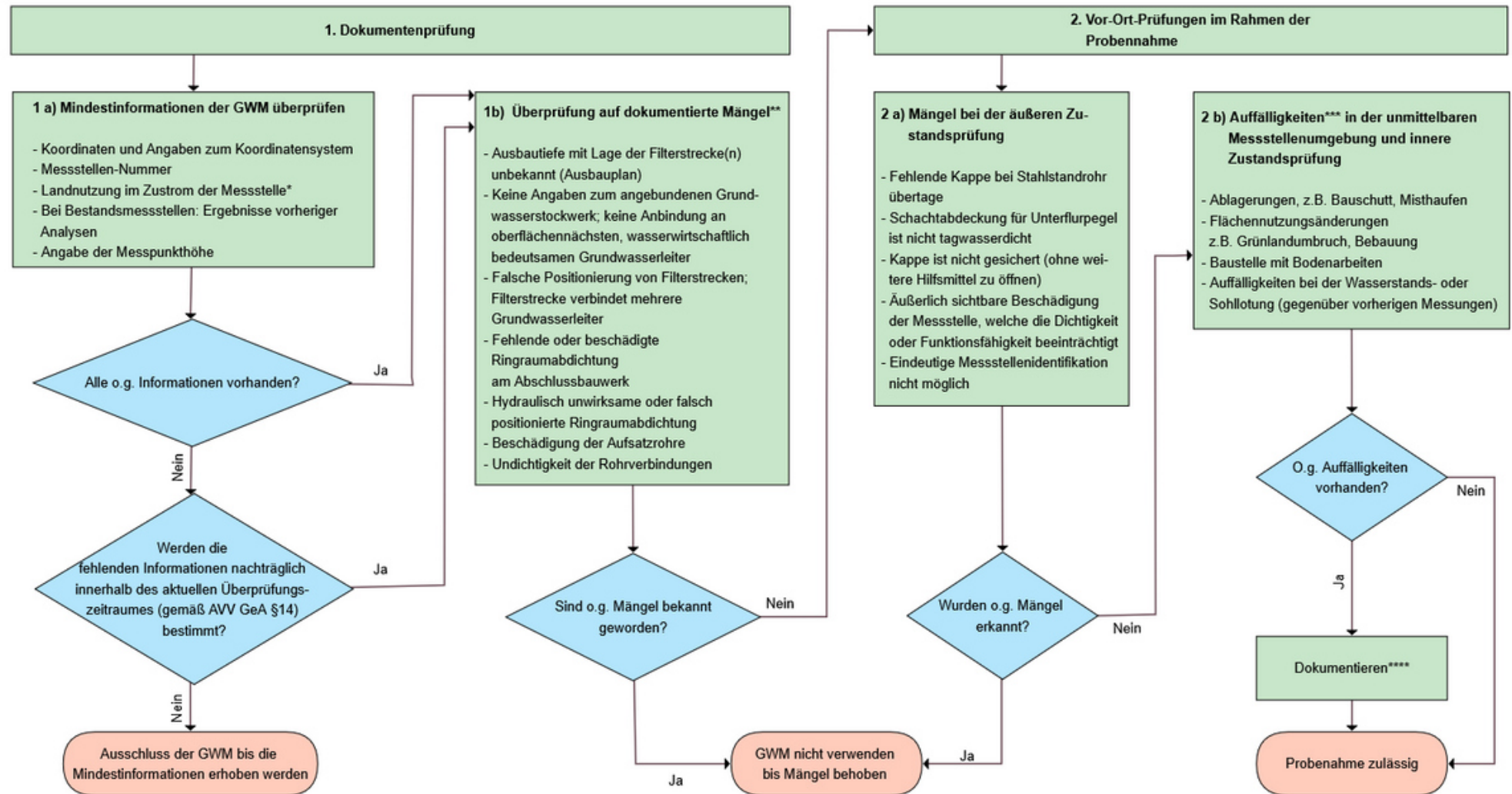
Anwendung des Fließdiagramms

Das Fließdiagramm ist in zwei Schritte untergliedert. Der erste Schritt, die Dokumentenprüfung, erfolgt ausschließlich auf Basis der vorliegenden Unterlagen. Dabei wird geprüft, ob alle wesentlichen, erforderlichen Informationen zu der Messstelle vorliegen (1a), oder diese ggf. noch eingeholt/erhoben werden können. Zudem wird geprüft, ob aus den Unterlagen bekannte Mängel an der Messstelle hervorgehen (1b), welche zu einem Ausschluss der Messstelle führen sollten.

Gingen aus der Dokumentenprüfung keine Mängel an der Messstelle hervor, bzw. wurden die erkannten Mängel behoben, erfolgt der zweite Schritt, die Vor-Ort-Prüfung im Rahmen der Probenahme. Hierbei wird eine äußere Zustandsprüfung der Messstelle durchgeführt (2a) und es wird auf Auffälligkeiten in der unmittelbaren Messstellenumgebung sowie bei der inneren Zustandsprüfung geachtet (2b). Während im Rahmen der äußeren Zustandsprüfung festgestellte Mängel zu einem Ausschluss der Messstelle führen, bis die Mängel behoben wurden, sind Auffälligkeiten in der unmittelbaren Messstellenumgebung und bei der inneren Zustandsprüfung lediglich zu dokumentieren – sie führen nicht zu einem Ausschluss der Messstelle.

Länge der Filterstrecke

Gemäß DVGW W121⁷ soll die Filterstrecke sich nach der Teufenlage und Mächtigkeit des Grundwasserleiters richten und möglichst kurz bemessen sein. Als Richtwert werden Filterstecken zwischen 2 m und 5 m genannt. Die Nutzung von Bestandsmessstellen mit größeren Filterstrecken zur Bestimmung der Nitratkonzentration und/oder der Denitrifikation ist dennoch zulässig, sollte jedoch einzelfallbezogen begründet werden. Mögliche Effekte, die durch lange Filterstrecken hervorgerufen werden können, wie beispielsweise Ruhestromungen in der Messstelle, sind zu bedenken.



* Siehe AVV GeA, Anlage 1, Ziffer 2, Lit f); fachliche Ermittlung des Anstrombereichs z.B. über regionale Grundwassergleichenpläne der Landesanstalten.

**Es wird empfohlen Messstellen regelmäßig einer Funktionsprüfung gemäß DVGW Arbeitsblatt W129 zu unterziehen und in Verdachtsfällen geophysikalische Untersuchungen gemäß DVGW Arbeitsblatt W110 durchzuführen.

*** Generelle Auffälligkeiten und Auffälligkeiten im Vergleich zum letzten Probenahmetermin.

****Foto sowie Himmelsrichtung und Entfernungsschätzung oder Foto und Lageskizze.

Abbildung 2: Fließdiagramm zur Entscheidung über die Erfüllung von Mindestanforderungen durch Grundwassermessstellen für die Bestimmung der Nitratkonzentration sowie der Stickstoffübersättigung.

Rohwasserbrunnen als Messstelle

Neben Grundwassermessstellen, die speziell zur Entnahme von Grundwasserproben niedergebracht wurden, können auch andere Grundwasseraufschlüsse als Messstelle genutzt werden. **Brunnen mit aktivem Entnahmebetrieb** sind für Grundwasserprobenahmen geeignet, **Notbrunnen nur im Ausnahmefall (Einzelfallentscheidung)**. Entscheidend ist grundsätzlich, dass das beprobte Rohwasser aus einem **einzigen Brunnen** und aus dem **oberflächennächsten, wasserwirtschaftlich bedeutsamen Grundwasserleiter** stammt. Die Probenahme aus Brunnen mit Mehrfachfiltern oder grundwasserleiter-übergreifenden Filtern ist nicht zulässig¹.



Abbildung 4: Brunnenstube eines Rohwasserbrunnens mit aktivem Entnahmebetrieb.

Die Probenahme sollte stets während der Betriebszeiten des Brunnens erfolgen⁹ und muss an die Gegebenheiten des Brunnens angepasst sein^{1,3,6,9}. Bei Notbrunnen, welche sich standardmäßig nicht in Betrieb befinden, müssen zusätzliche Anforderungen erfüllt werden. Die unterschiedlichen Vorgehens-

weisen bei der Probenahme für Brunnen im Betrieb (Tabelle 1) und für Notbrunnen (Tabelle 2) sind auf Seite 5 zusammengefasst.

Bei der Interpretation von Nitratmesswerten aus Brunnen mit aktivem Entnahmebetrieb ist zu berücksichtigen, dass diese Grundwasser aus dem gesamten Einzugsgebiet des jeweiligen Brunnens fördern. Entsprechende Nitratmesswerte sind somit als **integrale Messwerte für das Einzugsgebiet des Brunnens** zu verstehen. Folglich sind an Brunnen mit aktivem Entnahmebetrieb erhobene Nitratkonzentrationen gut geeignet, um den Zustand des Grundwassers im Einzugsgebiet des jeweiligen Brunnens zu bewerten. Die Einbindung der Nitratmesswerte von solchen Brunnen bei der Interpolation zur Ausweisung von roten Gebieten ist zulässig, kann unter Umständen jedoch zu einer **Verzerrung der räumlichen Konzentrationsverteilung** führen, zum Beispiel, wenn der integrale Nitratmesswert eines Brunnens niedriger ausfällt als die an den umliegenden Grundwassermessstellen erhobene, lokale Nitratkonzentration (siehe Abbildung 5). Daher sollte über die jeweilige Vorgehensweise im Einzelfall entschieden werden.

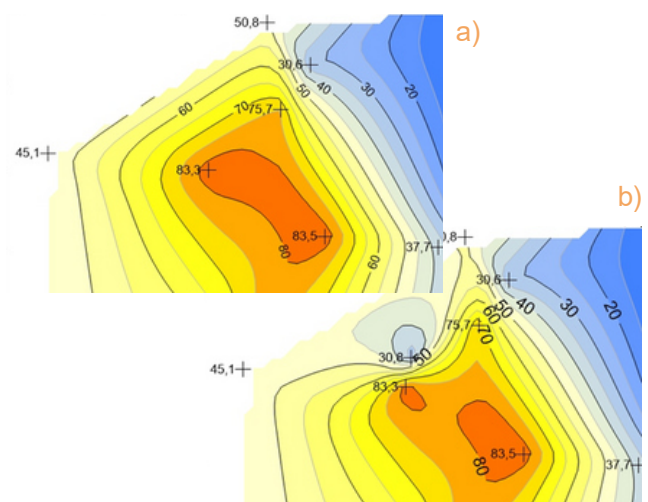


Abbildung 5: Veranschaulichung der möglichen Verzerrung der räumlichen Konzentrationsverteilung durch einen Brunnen. a) Tatsächliche Konzentrationsverteilung, b) verzerrte Konzentrationsverteilung

Tabelle 1: Beprobungsvarianten bei Rohwasserbrunnen mit aktivem Entnahmebetrieb (in Anlehnung an LUBW, 2013³).

	U-Pumpe in Betrieb		Saugpumpe in Betrieb
Abpumpen von Standwasser	Nicht erforderlich		Nicht erforderlich
Hahn am Steigrohr?	Ja	Nein (ggf. Einbau veranlassen)	nein
Probennahme	Hahn am Steigrohr	Mit eingebauter oder mobiler U-Pumpe	Mit mobiler U-Pumpe
Besondere Voraussetzungen	keine	Wenn Wasserzutritt in den Brunnen oder die Lage der Brunnenpumpe unbekannt oder Brunnen für mobile U-Pumpe nicht zugänglich: Probenahme am 1. Hahn im Netz, sofern keine Installationen (Druckkessel, Aufbereitung, Zwischenspeicherbecken, etc.) zwischen eingebauter U-Pumpe und Hahn liegen.	
Messung / Erfassung bei der Probenahme	pH, Leitfähigkeit, Temperatur, Sauerstoff, ggf. Redoxpotential		

Tabelle 2: Beprobungsvarianten bei Rohwasserbrunnen ohne aktiven Entnahmebetrieb, wie beispielsweise Notbrunnen (in Anlehnung an LUBW, 2013³)

	Betriebsbereite U-Pumpe		Betriebsbereite Saugpumpe	Keine Pumpe
Hahn am Steigrohr?	ja	nein	nein	nein
Abpumpen von Standwasser bis mind. zweifaches Standwasservolumen ausgetauscht ist und Konstanz der Parameter pH, Temperatur und Leitfähigkeit erreicht wurde	Mit eingebauter U-Pumpe	Mit eingebauter oder mobiler U-Pumpe	Mit eingebauter Saugpumpe oder mobiler U-Pumpe	Mit mobiler U-Pumpe
Probennahme	Hahn am Steigrohr	Mit eingebauter oder mobiler U-Pumpe	Mit mobiler U-Pumpe	Mit mobiler U-Pumpe
Messung / Erfassung bei der Probenahme	pH, Leitfähigkeit, Temperatur, Sauerstoff, ggf. Redoxpotential, Sohlentiefe, Förderstrom und Pumpdauer oder Entnahmemenge mit Wasseruhr, Abstich			

Quellen als Messstellen

Gemäß der AVV GeA¹ dürfen Quellen als Messstellen berücksichtigt werden. Dabei sind ausgebaute (gefasste) Quellen grundsätzlich zu bevorzugen. Ungefasste Quellen bedürfen einer Einzelfallprüfung inklusive Begehung. Unabhängig davon, ob es sich um eine gefasste oder ungefasste Quelle handelt, sind nachfolgende Aspekte als Ausschlusskriterien für die Aufnahme einer Quelle in das Ausweisungsmessnetz anzusehen.

Ausschlusskriterien für Quellen

- Keine dauerhafte Quellschüttung bzw. Quellschüttung nicht bestimmbar^{1,3}
- Keine eindeutige Austrittsstelle (insbes. ungefasste Quellen)^{1,3,10}
- Eindeutige Messstellenidentifikation und Probenahme an stets derselben Stelle kann nicht sichergestellt werden^{3,10,12}
- Rückstau ins Gebirge¹¹
- Fremdwasserzutritt bzw. Einspülungen^{3,12}
- Einwehungen oder Sedimentaufwirbelungen im Austrittsbereich (insbes. ungefasste Quellen)¹²

Nachfolgend sind Empfehlungen für die Nitratprobenahme aus Quellen zusammengestellt:

Die **Quellschüttung** ist ein wichtiger Kennwert, um die Repräsentativität der Quelle und der Probenahme einschätzen zu können. Es muss nicht notwendigerweise der gesamte Abfluss aus dem Bilanzgebiet erfasst werden. Entscheidend ist jedoch, dass die Quellschüttungsmessung genau den Teilstrom erfasst, der beprobt wird³ und dass die Schüttungsmessung immer an derselben Entnahmestelle erfolgt¹².

Die Schüttung und Stoffkonzentration einer Quelle sind i.d.R. im Jahresverlauf natürlichen Schwankungen unterworfen. Um diese zu berücksichtigen, wird ein mind. halbjährlicher

bzw. ein spezifisch an die Schwankungen der Quelle angepasster **Messturnus** empfohlen¹¹.

Um Inkonsistenz der Messreihe zu vermeiden, ist die **Entnahmestelle** in der Messstelleninformation eindeutig festzulegen, zu beschreiben und nach Möglichkeit zu kennzeichnen^{10,11,12}.

Geogene Veränderungen (z.B. Hangrutsch, Erosion) sowie Eingriffe in den Untergrund (z.B. Erdarbeiten) können die Quelle beeinflussen¹³ und sind daher zu dokumentieren. Dies gilt auch bei **Auffälligkeiten der organoleptischen Parameter** (Farbe, Geruch, Trübung), da dies ein Hinweis auf eine mögliche Störung der Messstelle sein kann¹².

Sofern vorhanden, sollten hydrogeologische Gutachten, Quellausbauzeichnungen, topographische Karten, geologische Karten, hydrogeologische Profilschnitte und Wasserhaushaltsbilanzen bei der Beurteilung einer Quelle herangezogen werden.



Abbildung 6: Eine gefasste Quelle mit Zulauf und Sammelbecken.



Abbildung 7: Durchführung einer Grundwasserprobenahme an einer landwirtschaftlich geprägten Messstelle.

IMPRESSUM

Autoren:

Cordula Witzig, Shari Endres, Sebastian Sturm, Thomas Ball

Institution:

TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Abteilung Wasserversorgung

Kontakt:

cordula.witzig@tzw.de, thomas.ball@tzw.de

Stand:

September 2025

Dieses Factsheet wurde im Rahmen des Forschungsprojekts *ArNO: „Nitratbelastung von Einzugsgebieten - Eignung der verwendeten Grundwassermessstellen zur Ermittlung der Nitratbelastung unter Berücksichtigung historisch erzeugter Nitratreinträge“* (Laufzeit 03.2024-02.2026) erstellt, gefördert vom Bundesministerium für Forschung, Technologie und Raumfahrt (BMFTR). Für die Inhalte des Fact Sheets 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] AQS – Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen, 2023.
- [3] Leitfaden Grundwasserprobenahme, 2013, Hrsg.: LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg.
- [4] DVGW-Information W 111: Hinweise für die Funktions- und Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen; DVGW, Bonn, 2022
- [5] DVGW W 129 (A); Eignungsprüfung von Grundwassermessstellen, 2013
- [6] DVGW W 112 (A); Grundsätze der Grundwasserprobenahme an Grundwassermessstellen, 2011
- [7] DVGW W 121 (A); Bau und Ausbau von Grundwassermessstellen, Entwurf 2024-12
- [8] Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie Sachsen, 2018: Merkblatt Funktionsprüfung an Grundwassermessstellen, Hrsg.: Arbeitskreis Grundwasserbeobachtung
- [9] DIN 38402-13 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schammuntersuchung – Allgemeine Angaben (Gruppe A) – Teil 13: Planung und Durchführung der Probenahme von Grundwasser (A13), 2021
- [10] Arbeitskreis „Grundwasserprobenahme“ – Handbuch Grundwasserbeobachtung Teil 5, Grundwasserprobenahme, 2003
- [11] Grundwasser - Richtlinien für Beobachtung und Auswertung - Teil 4 Quellen, Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, 1995
- [12] Eignungsprüfung zur Auswahl von ungesamten Quellen als Grundwasser-Gütemessstellen, Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft Sachsen-Anhalt (LHW), 2009
- [13] DVGW W127; Quellwassergewinnungsanlagen – Planung, Bau, Betrieb, Sanierung und Rückbau, 2006

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 Kreiszylinder 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 W112 ⁵ 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.

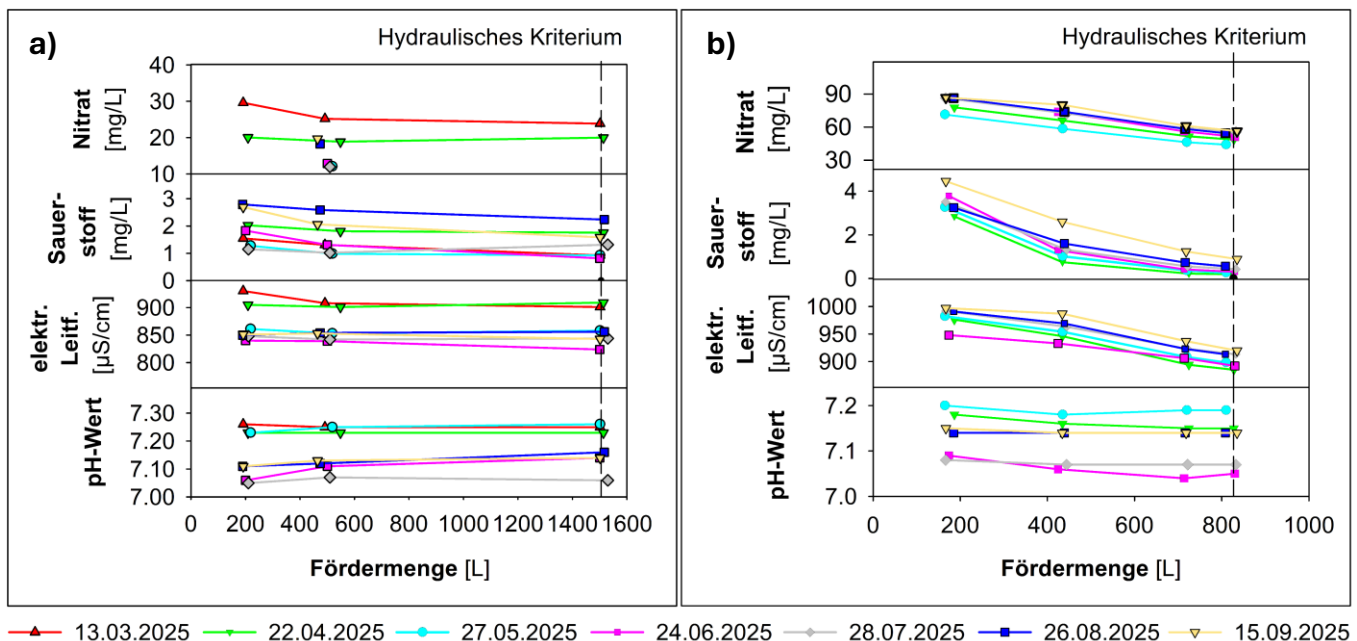


Abbildung 2: Vergleichsuntersuchung zum erforderlichen Austauschvolumen des Standwassers. Parameterkonstanz (hydrochemisches Kriterium) stellt sich a) vor dem hydraulischen Kriterium (schwarz gestrichelte Linie) bzw. b) beim Erreichen des hydraulischen Kriteriums nicht ein.

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, 2025 ⁴

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 messstellenspezifischen 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 Sohltiefe 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**

Zusatzinformationen

E) Formel zur Berechnung des optimalen Abpumpvolumens

$$V_{\text{Abpump}} = 2 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot d^2 \cdot h \quad \text{mit} \quad \begin{array}{ll} d = & \text{Innendurchmesser der Messstelle} \\ h = & \text{Höhe der Ruhewassersäule} \end{array}$$

D) Messstellenspezifische Informationen

- Einhängtiefe der Pumpe
- Förderrate beim Abpumpen
- Ggf. Kriterium für das Ende des Abpumpvorganges, falls andere Kriterien nicht erfüllt werden

A) Probenahmeprotokoll

Muss beinhalten: (Beispiele siehe DIN 38402-13 (2021) und LUBW (2013))

- Messstellenbezeichnung
- Datum und Uhrzeit der Probennahme
- Witterung (Niederschlag, Lufttemperatur und -druck zum Probenahmezeitpunkt)
- Probenbezeichnung
- Messstellenspezifische Informationen
- Ruhewasserspiegel
- Sohlentiefe
- Wasserspiegel bei der Entnahme
- Angaben zur Durchführung der Probenahme, z.B. Einhängtiefe der Pumpe, Pumpenförderleistung, Pumpdauer, Abpumpvolumen, Absenkung
- Leitkennparameter über die Abpumpdauer
- Qualitative Beurteilung von Farbe, Trübung, Geruch und ggf. Bodensatz
- Angaben zu Auffälligkeiten in der Messtellenumgebung oder Mängel an der Messtelle
- Name und Unterschrift des Probennehmers

C) Toleranzbereich der Leitkennparameter

Parameter	Toleranzbereich
Temperatur	± 0,1K
Sauerstoff	± 0,1 mg/L
Leitfähigkeit	± 1%
pH-Wert	± 0,1

Konstanz ist erreicht, wenn nach Förderung eines Wasservolumens von 50 L oder innerhalb von 5 min die oben aufgeführten Messwertunterschiede unterschritten wurden (siehe DIN 38402-13 (2021)).

B) Probenahme erfolgt unter Luftausschluss, z. B. unter Wasser

Bei der Probennahme unter Wasser befinden sich die Probebehälter in einem mit abgepumptem Wasser gefüllten Eimer, das kontinuierlich ausgetauscht wird. Der Probenahmeschlauch wird zum Probenahmezeitpunkt in die Behälter gehalten. Dann werden die Behälter unter Wasser verschlossen, um somit jeglichen Kontakt der Probe zur Umgebungsluft zu vermeiden.

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, cordula.witzig@tzw.de,
thomas.ball@tzw.de

Stand:

Mai 2026

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