

Bestimmung der Denitrifikation mit der N₂/Ar Methode und der ¹⁵N-push-pull Technik

W. Eschenbach, R. Well, H. Flessa

Johann-Heinrich von Thünen-Institut, Institut für Agrarrelevante Klimaforschung,
Braunschweig

W. Walther

vormals Institut für Grundwasserwirtschaft, Technische Universität Dresden

W-H.M. Duijnsveld

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover

Problem:

- Quantifizierung der Denitrifikation im Grundwasserraum
- Vorhersage der langfristigen Denitrifikationskapazität von Aquiferen

Grund:

- hohe Hintergrundkonzentration an atmosphärischem Stickstoff (N_2) in Proben \Rightarrow Anteil des N_2 aus der Denitrifikation schwer zu bestimmen

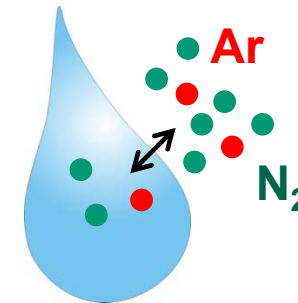
Ansatz:

- N_2/Ar -Methodik zur Quantifizierung Denitrifikation
- ^{15}N push-pull-Methodik zur Messung von Denitrifikationsraten und Ableitung des Denitrifikationspotentials

Gelöstgaskonzentrationen von N₂ und Ar in GW-Neubildung

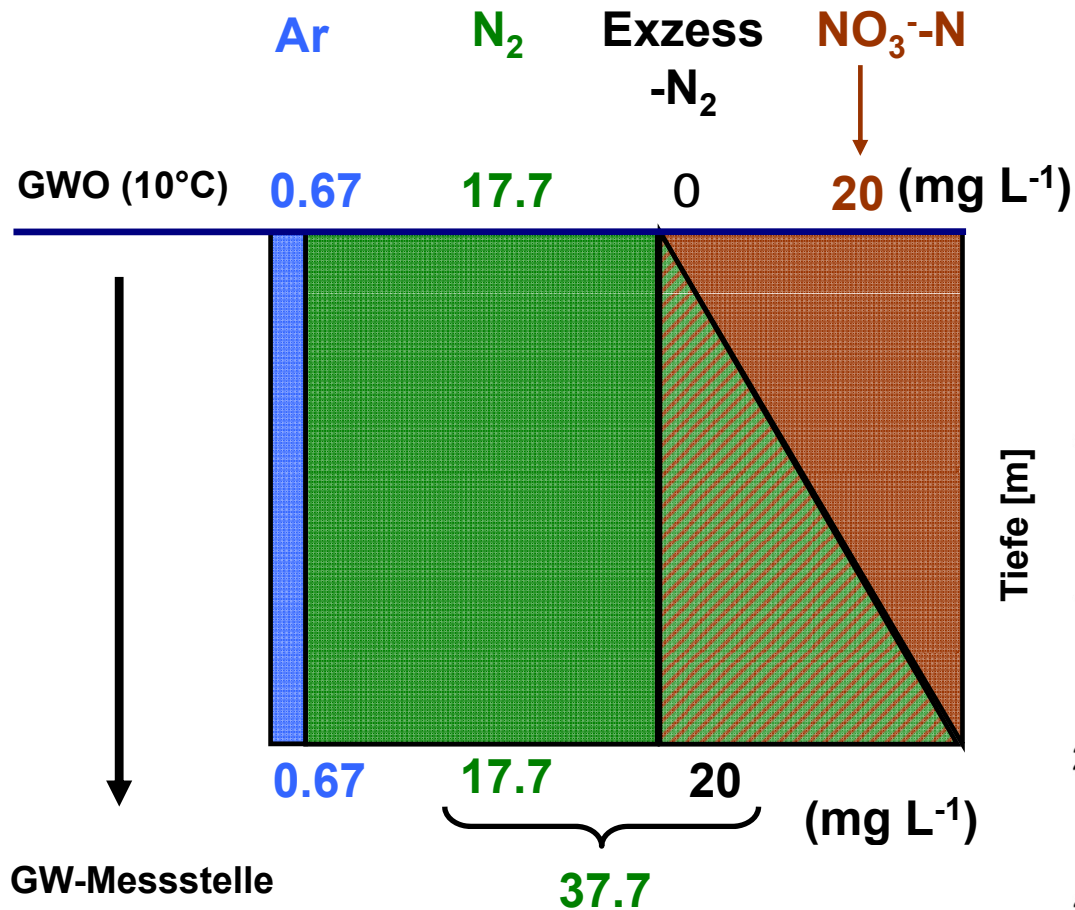
Abhängig von:

- Temperatur
- Salinität
- Partialdruck von N₂ und Ar in der Bodenluft
- Löslichkeit des betr. Gases

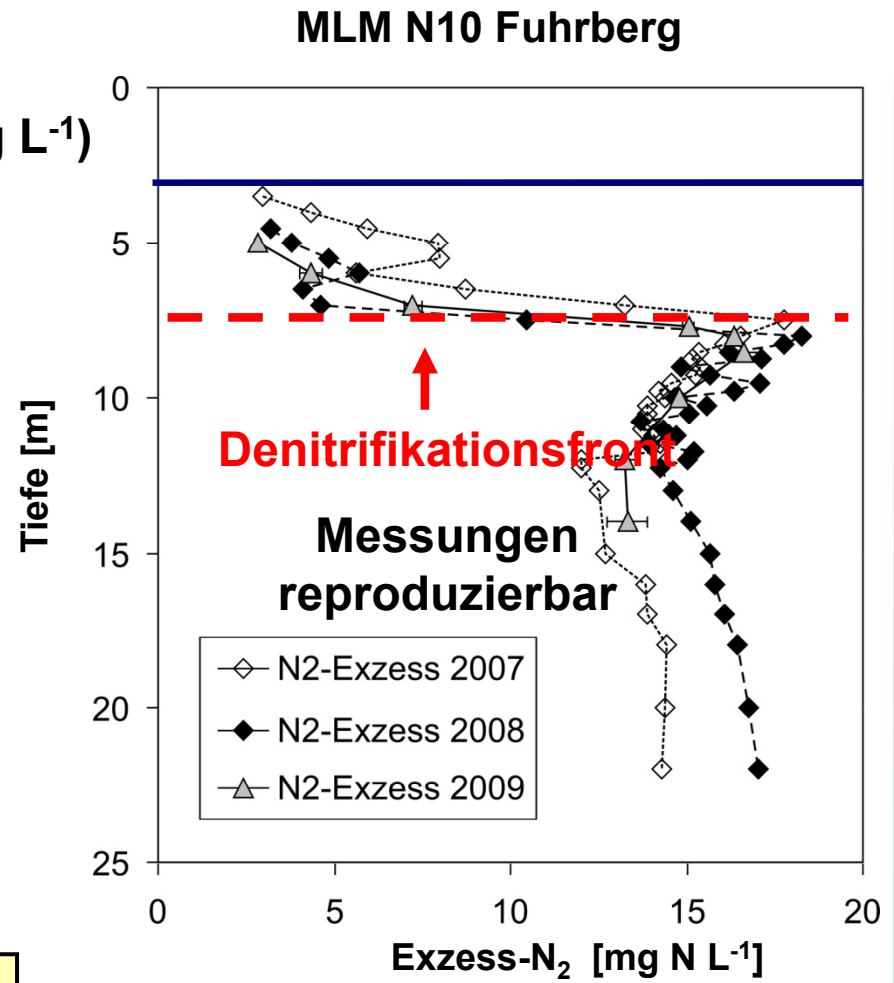


Gas \ Temperatur	0°C	5°C	10°C	15°C	20°C	25°C
N ₂ [mg·l ⁻¹]	23,2	20,1	17,7	15,8	14,2	12,9
Ar [mg·l ⁻¹]	0,89	0,77	0,67	0,59	0,53	0,48

Bodenluft ≈ Erdatmosphäre, Luftdruck = 1013 mbar (nach: Konrad 2007)



$$\text{NO}_3(t_0) = \text{Exzess-N}_2 + \text{NO}_3^- + \text{N}_2\text{O}$$



Messmethoden: Gaschromatographie (GC) und Membran Inlet Masenspektrometrie (MIMS)

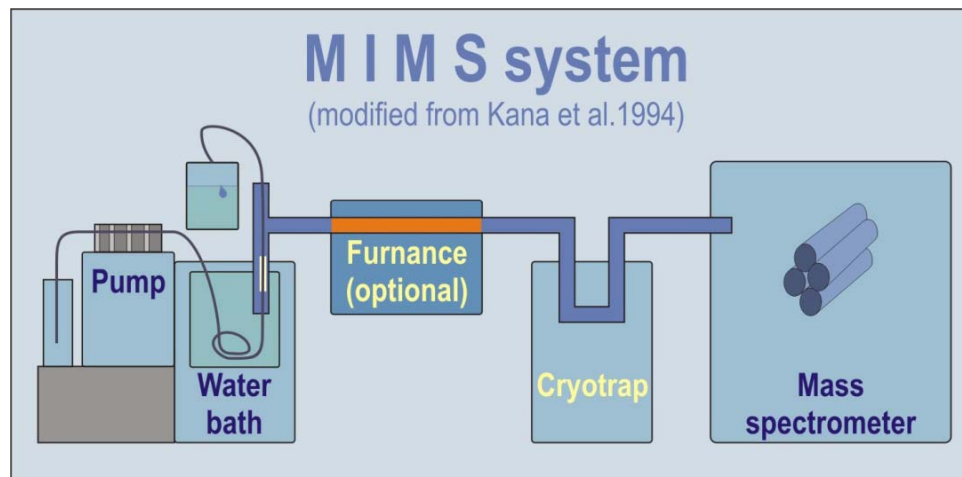
Probenvorbereitung für GC-Messung



GC-Messung



MIMS



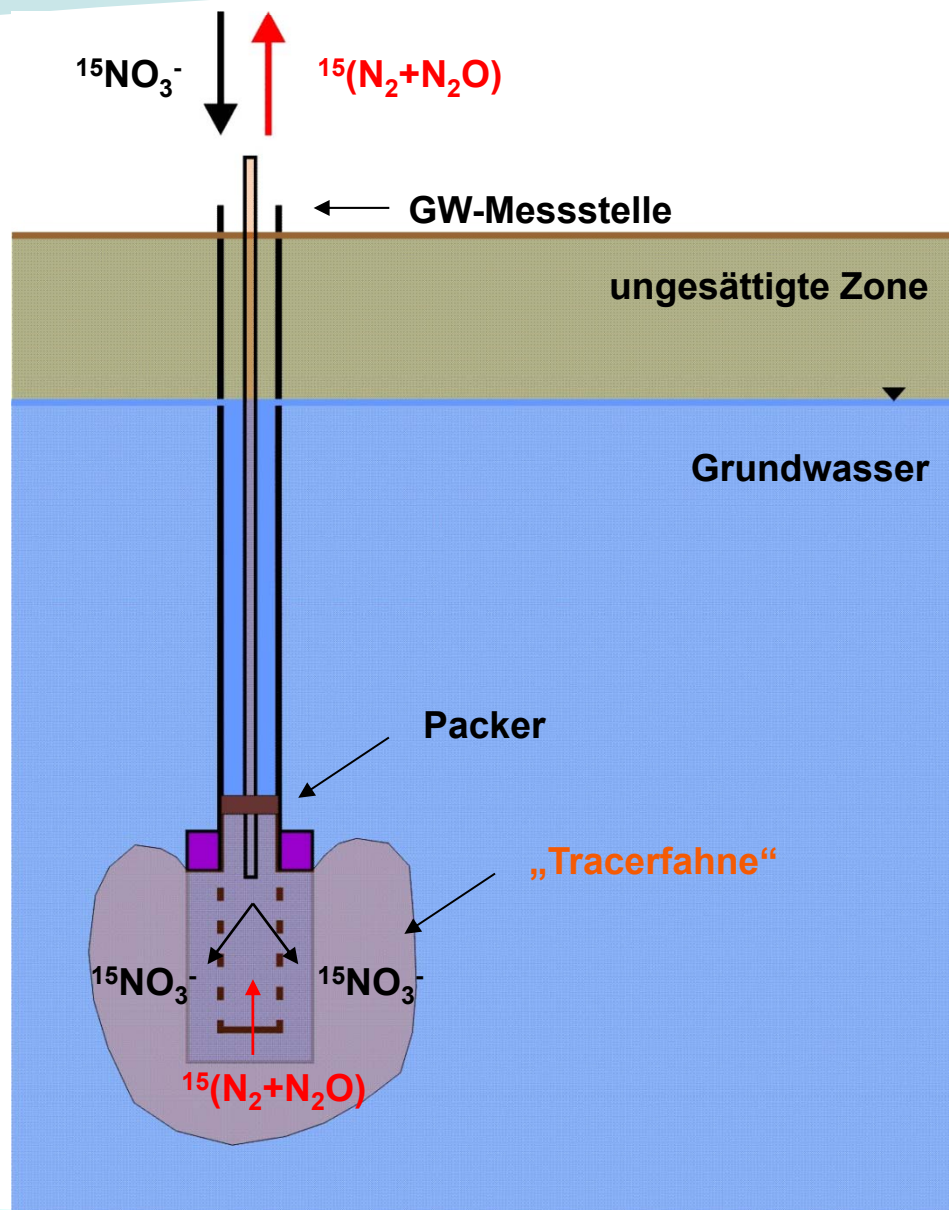
MIMS-Messung



Vergleich GC - MIMS-Methode

	MIMS	GC
Probenaufbereitung	keine	definierte Helium-Injektion & Kreierung eines Gasheadspace
Standards	Temperiertes Wasser	Laborluft
Messprinzip	Direkte Analyse über Membraneinlass	Equilibrieren der Gelöstgase zwischen Gasheadspace und Probe; Messung des Headspace
Probleme (Messung)	bei stark übersättigten Proben, Teilentgasung in Kapillaren vor Membran-Inlet möglich	schleichende Erschöpfung Reduktionsofen -> O ₂ Peak überlagert Ar Peak
Analysedauer [min]	ca. 3	je nach Verfahren und GC Aufbau 5-15
Aufwand Auswertung	niedrig (direkter Datenoutput)	hoch (komplexe, zeitintensive Auswertung von GC-Rohdaten)
Anwenderfreundlichkeit	Messmethodik schnell erlernbar	komplizierter, vor allem Probenaufbereitung aufwendig

- **Denitrifikation bisher nur indirekt quantifizierbar, das Gleiche gilt für Nitratimmissionen in denitrifizierenden Aquiferen**
- **GC- und MIMS-Methode zur Analyse von Exzess-N₂**
 - GC: Probenvorbereitung aufwendig, Erschöpfung Reduktionsofen
 - MIMS: stark übersättigte Proben u.U. problematisch
- **Exzess-N₂ Messungen sind reproduzierbar in den Grenzen der natürlichen Variabilität**
 - sowohl flächenhaft als auch zeitlich
- **Probleme N₂/Ar-Methodik**
 - *in situ* Entgasung könnte zu Unterschätzung der Denitrifikation führen. Lösung? weiteres Edelgas messen



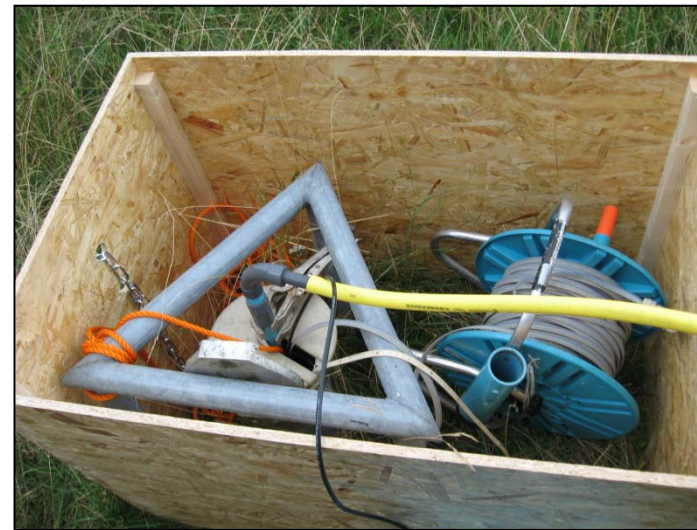
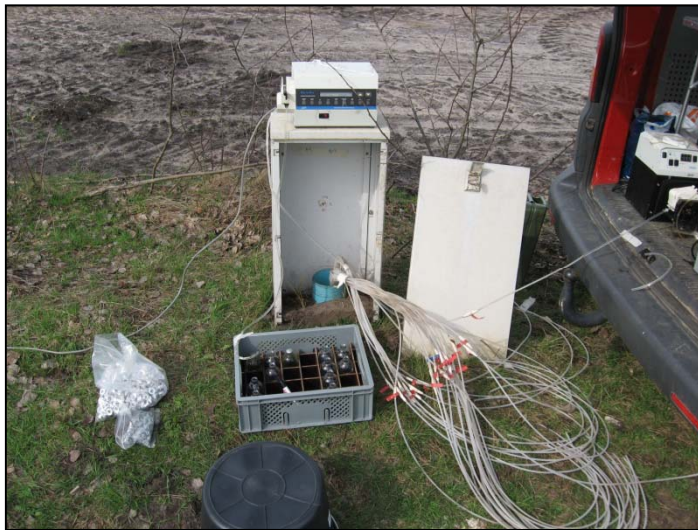
Ablauf:

- Grundwasser fördern und mit ^{15}N markiertem Nitrat versetzen
➔ **Testlösung**
- Testlösung in Messstelle versenken
- Testlösung in def. Zeitabständen fördern und beproben
- Beprobung ähnlich wie bei N_2/Ar Methodik
(Totvolumen der Messstelle beachten)

Probleme:

- u.U. zu schnelles Abwandern der „Tracerfahne“ mit GW-Strömung

Methodik *in situ* Messung: ^{15}N -Tracer push-pull



Methodik *in situ* Messung: ^{15}N -Tracer push-pull

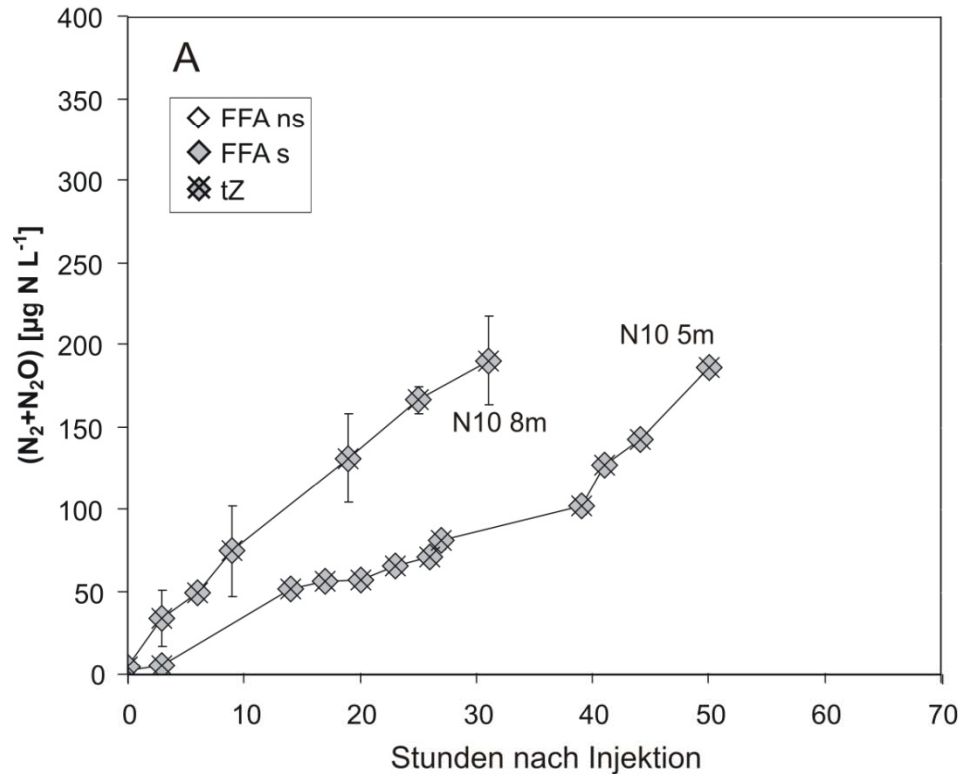


Position in situ Messpunkte in zwei norddeutschen Aquiferen

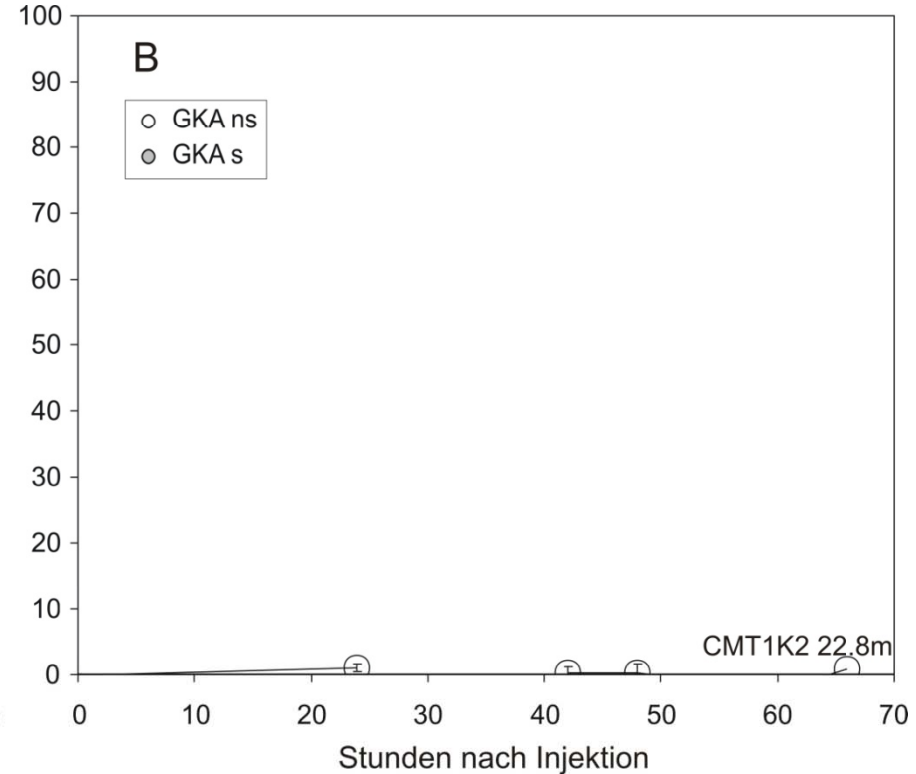
	Fuhrberg					Großenkneten					
Messstelle	B1	B2	B4	B6	N10	Gro 326	Gro 327	S1	S2	CMT1	CMT2
Aquiferzone	[m u. GOK]										
nicht sulfidisch (NO ₃ - Zone)		3		3		8-10					8.3
sulfidisch (NO ₃ - Zone)		8			5						
		9									
		10			8						
sulfidisch (NO ₃ - frei)	7	14	7			35- 39	66- 67	26- 27			26.8
	8		8, 8								29.3
			9, 9								31.3
			10								33.5

Verlauf Denitrifikation: im Nitrat haltigen Grundwasserbereich

Fuhrberg



Großenkneten

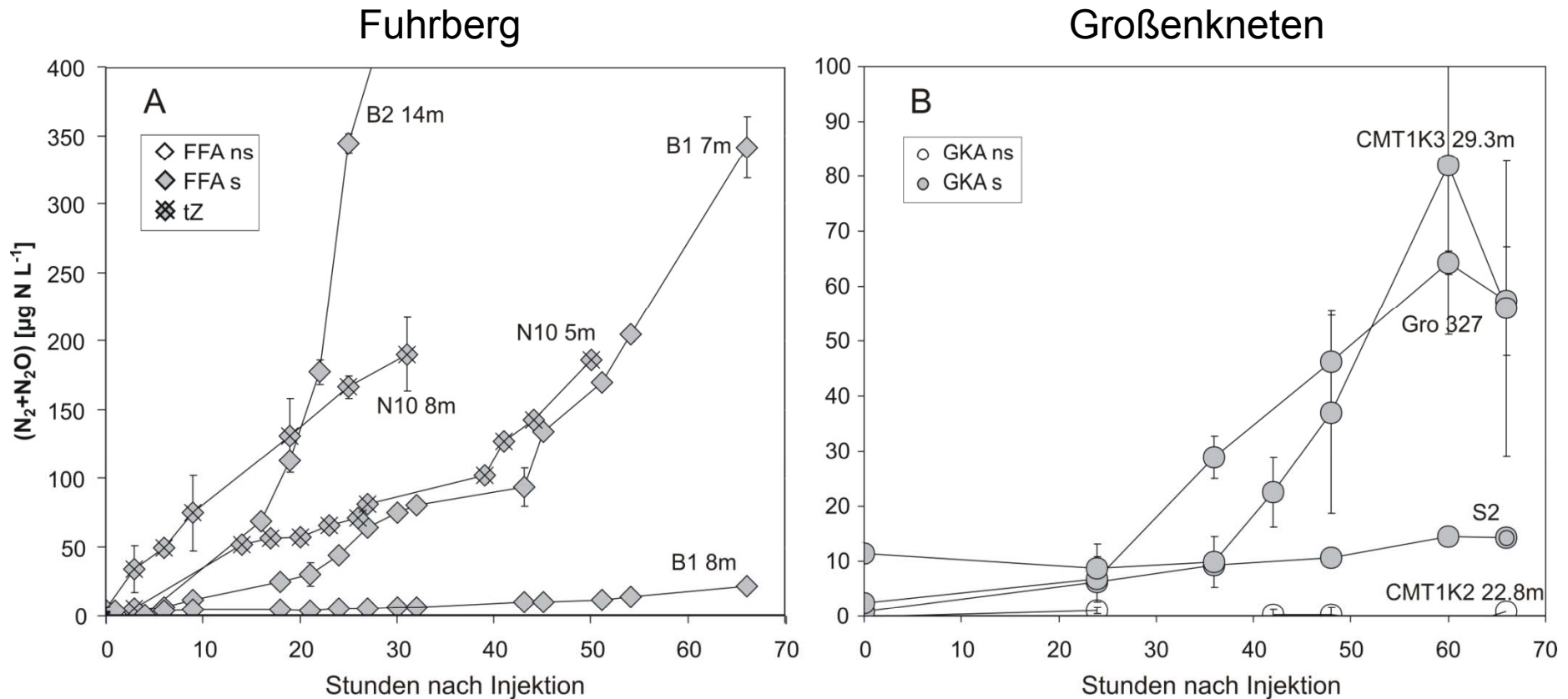


ns: nicht sulfidisches Aquifermaterial
 s: sulfidisches Aquifermaterial
 tZ: Übergangszone

(NO₃⁻ im GW)
 (NO₃⁻ freies GW)
 (sulfidisch + NO₃⁻ im GW)

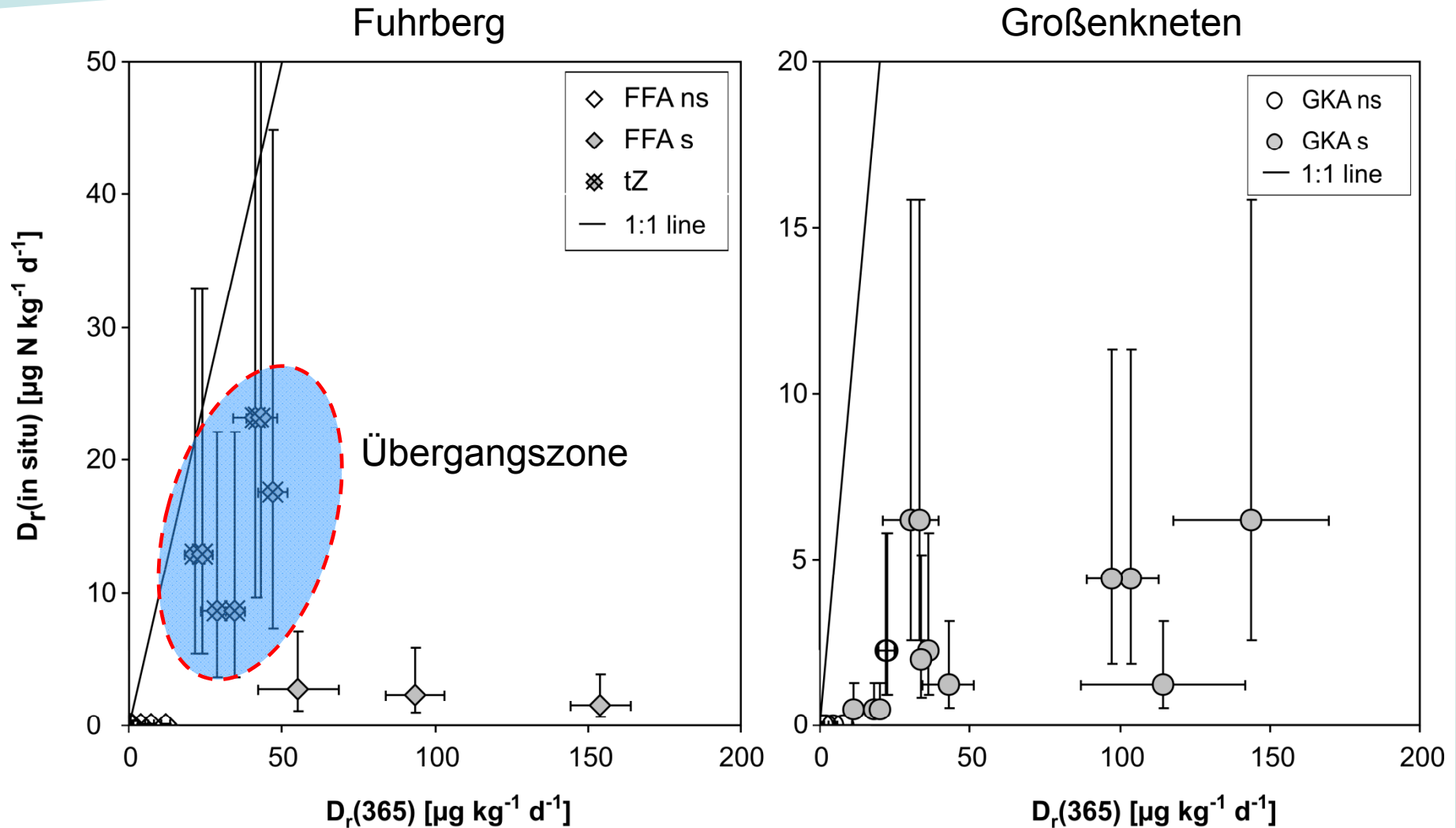
FFA = Fuhrberg
 GKA = Großenkneten

Verlauf Denitrifikation: im Nitrat haltigen **und** Nitrat freien Grundwasserbereich



ns: nicht sulfidisches Aquifermaterial (NO₃⁻ im GW)
 s: sulfidisches Aquifermaterial (NO₃⁻ freies GW)
 tZ: Übergangszone (sulfidisch + NO₃⁻ im GW)

FFA = Fuhrberg
 GKA = Großenkneten



In situ Denitrifikationsraten ($D_r(\text{in situ})$) von Messpunkten aus der NO_3^- -freien Zone beider Aquifere unterschätzen langfristige Labordenitrifikationsraten ($D_r(365)$) deutlich

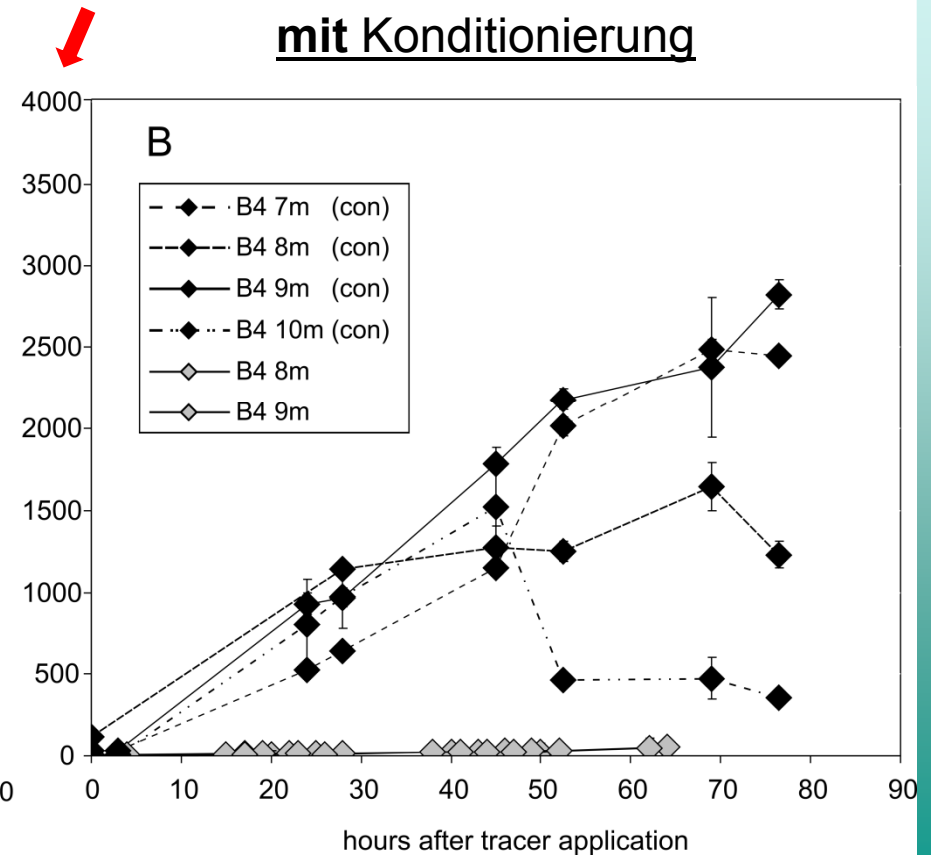
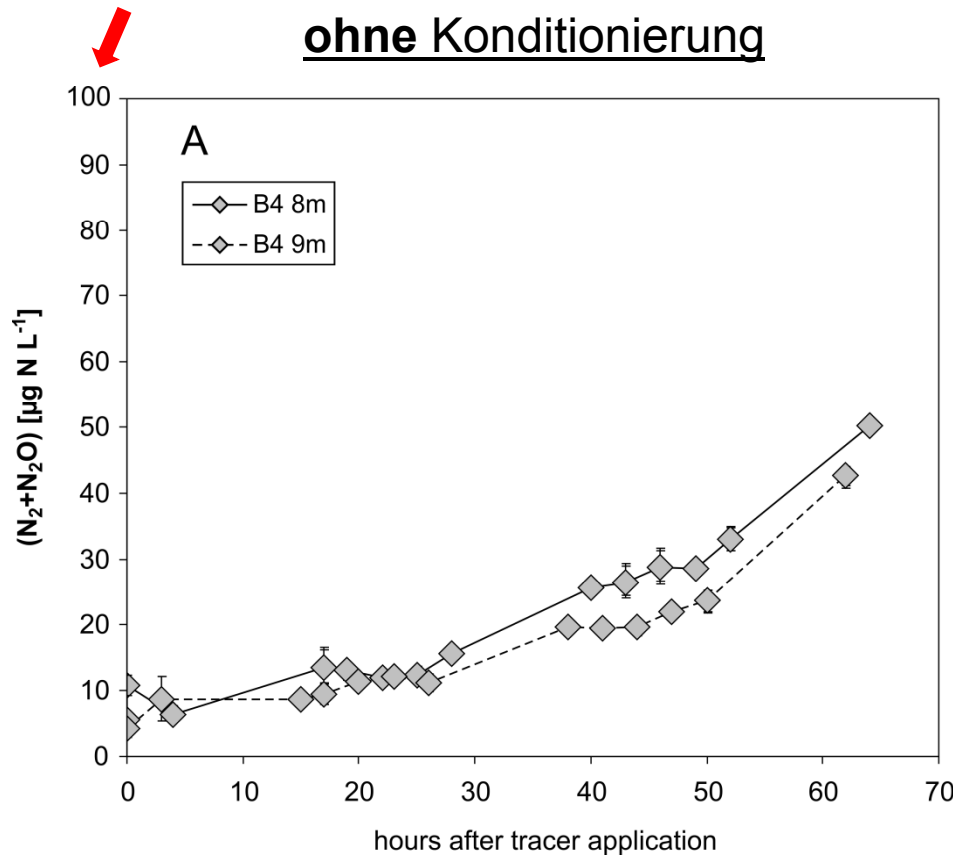
Position in situ Messpunkte

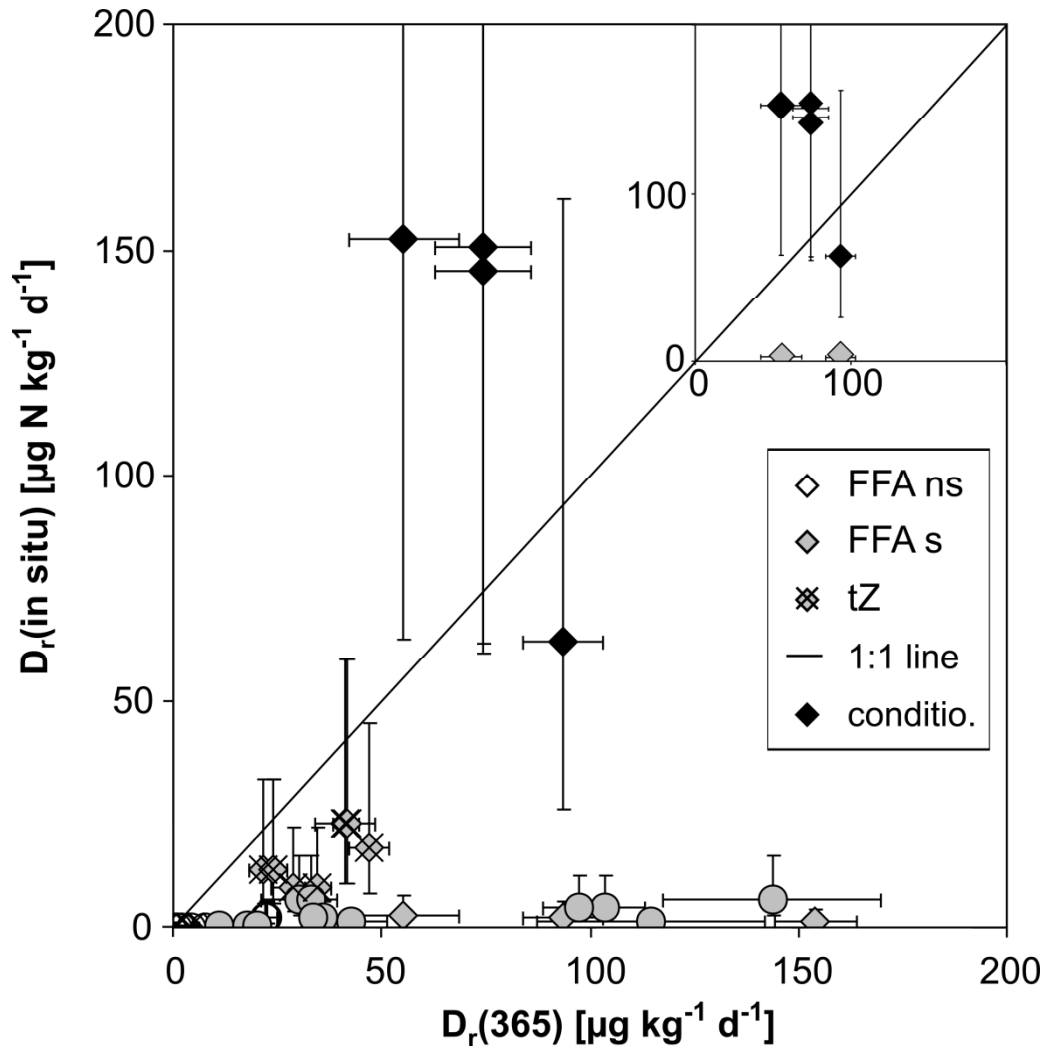
Fuhrberg						Großenkneten					
Messstelle	B1	B2	B4	B6	N10	Gro 326	Gro 327	S1	S2	CMT1	CMT2
Aquiferzone	[m u. GOK]										
nicht sulfidisch		3		3		8-10					8.3
(NO ₃ ⁻ Zone)		4.2		6							22.8
sulfidisch		8			5						
(NO ₃ ⁻ Zone)		9									
		10			8						
sulfidisch	7	14	7			35- 39	66- 67	26- 27			26.8
(NO ₃ ⁻ frei)	8		8, 8							29.3	
			9, 9							31.3	
			10							33.5	

In situ Konditionierung:

- Messstelle B4 Fuhrberg
- pro Injektion: 40 L Grundwasser + NO_3^-
- alle 7 Tage 5 Wochen lang 1 Injektion

danach: normaler ^{15}N -Tracerversuch





schwarze Symbole: $D_r(in\ situ)$ nach Konditionierung

ohne Konditionierung:

- $D_r(in\ situ) \ll D_r(365)$
- Denitrifikationsraten werden unterschätzt

mit Konditionierung:

- Denitrifikationsraten um Faktor 30 – 60 höher
- *in situ* Raten im Bereich von Labormessung

- Labor und *in situ* Denitrifikationsraten nur für Aquiferbereiche die bereits mit Nitrat in Kontakt sind in etwa in der gleichen Größenordnung
- Tiefere reduzierte Bereiche trotz höheren Denitrifikationskapazität niedrige *in situ* Denitrifikationsraten
- *In situ* Konditionierung ➡ deutlich höhere *in situ* Denitrifikationsraten in NO_3^- freiem Grundwasserbereich
- Mittels *in situ* Konditionierung Vorhersage des Denitrifikationskapazität reduzierter Aquiferbereichen möglich?

Dank an...

Ingrid Ostermeyer, Karin Schmidt für Probenaufbereitung und GC-Analyse als auch an das Kompetenzzentrum Stabile Isotope (Lars Swzec und Reinhard Langel) für Isotopenanalysen.



Dem Oldenburgisch-Ostfriesischen Wasserverband für Mitarbeit und technische Unterstützung



Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) für Finanzielle Unterstützung

