



SACHSEN-ANHALT



BGD
ECOSAX
GMBH

Quantifizierung des Nitrat-Abbaus in der ungesättigten Zone von Schwarzerden im Labormaßstab

Fachgespräch „Nährstoffe“

Veranstalter: Landesanstalt für Landwirtschaft und Gartenbau (LLG)

Bearbeiter: M.Sc. Florian Kurzius
Dr.-Ing. Claus Nitsche
Dipl-Chem. Kerstin Hellmann
Dr. rer. nat. C. Gasch

Dr. Nadine Tauchnitz
Dr. Matthias Schrödter
M.Sc. Stefan Ebert

Datum: 05.04.2018

Gliederung

1. Einleitung und Zielstellung
2. Standortbeschreibung und Probengewinnung
3. Vorversuche: klassische Batchversuche
4. Langzeitversuche: Bodensättigungsextrakte (BSE) - NA- und ENA-Bedingungen
5. Diskussion und Schlussfolgerungen

Veranlassung:

- Europäische Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL, 2000)
 - à Festlegung von Zielen für die Qualität europäischer Gewässer
 - à u.a. guter mengenmäßiger und chemischer Zustand des GW
- In Sachsen-Anhalt: 22 % der Grundwassermessstellen der Schwellenwert für NO_3^- von 50 mg/L nicht eingehalten (Stand 2015; MULE 2016)
 - à vor allem viele GWK im Schwarzerdegebiet des mitteldeutschen Trockengebietes
- geringe Sickerwasserraten und hohes Wasserspeichervermögen à lange Verweilzeiten à Reduzierungsmaßnahmen wirken nicht unmittelbar kurz- bzw. mittelfristig
- Projekt (2016-2017) LLG + BGD ECOSAX: „Quantifizierung des Nitratabbaus in der ungesättigten Zone im Labormaßstab zur besseren Beschreibung der Grundwasserdeckschichten im Schwarzerdegebiet“

Zielstellung:

- Verbesserung der standortbezogenen Aussagefähigkeit zu Grenzen und Möglichkeiten der Beeinflussung des Nitrat-Eintrages
- grundlegende Informationen zum Nitrat-Abbauverhalten für einen typischen Schwarzerdeboden in der ungesättigten Zone
 - à **Nitrat-Abbauversuche im Labormaßstab**, an zwei exemplarischen Standorten (Cattau & Barnstädt) in einem Tiefenprofil (bis 8 m)

Vorversuche – klassische Batchversuche:

- Abschätzung des Denitrifikationspotentials des Bodens
- Unter idealen und standardisierten Bedingungen mit Nitrat- und Substrat- (Elektronendonatoren)überschuss
- Zugabe von Natriumacetat bzw. Pyrit als Elektronendonatoren
à Unterscheidung zwischen heterotropher und autotropher Denitrifikation

Langzeitversuche als Bodensättigungsextrakt-Versuche (BSE):

- Bestimmung der Denitrifikationsrate
- Ermittlung des favorisierten Abbauweges
- Ableitung „Erschöpfen“ oder „Regeneration“ des Denitrifikationspotentials

Ergebnisse klassischer Batchversuch \neq Bodensättigungsextrakt à unterschiedliche W-F-V

klassische Batchversuche vs Bodensättigungsextrakte:

- klassische Batchversuche (W-F-V: 10:1; „S4-Eluat“) à Eingangsanalytik
- je nach Löslichkeit und Konzentration des Stoffes ist bei klassischen Batchversuchen eine starke Unterschätzung (Verdünnungseffekte) oder Überschätzung (erhöhte Löslichkeit) feststellbar
- Proben: geringe Ionenkonzentrationen à Verdünnung des realen Wertes

Mischprobe	Tiefe [m]	Nitratgehalt [mg/L]	
		„S4-Eluat“ (Istzustands -Analytik)	BSE (t0 – Poren- wasser)
Cattau 3	2 - 3	2,66	58,5
Cattau 5	4 - 5	8,86	110
Cattau 6	5 - 6	2,22	45

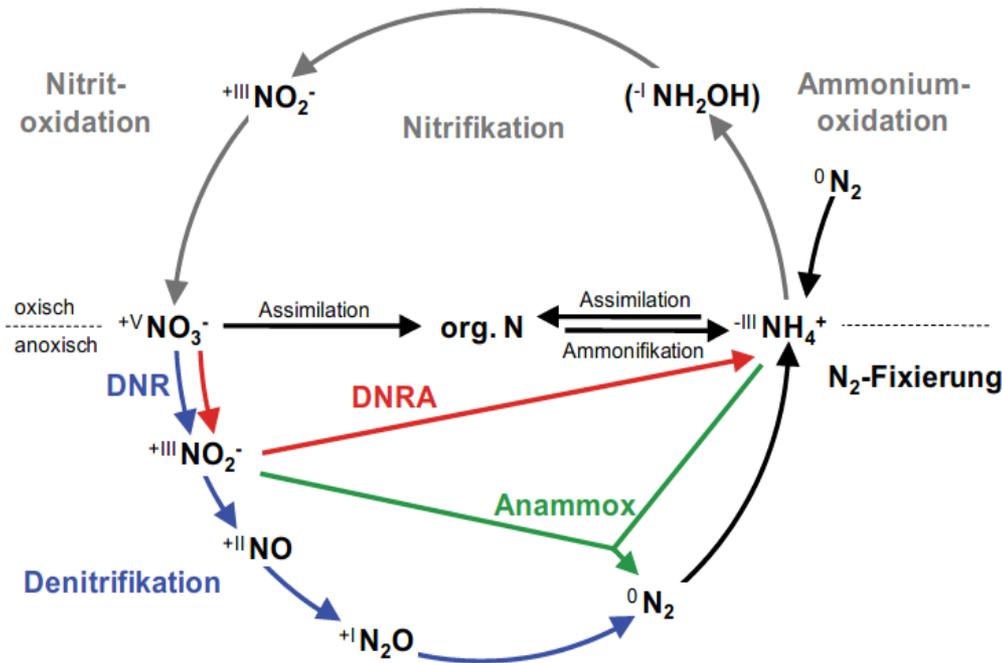


Abbildung: Stickstoffkreislauf (Wüst; 2011)

Voraussetzungen Denitrifikation:

- anaerobe Verhältnisse
- geeignete Elektronendonatoren
heterotroph C_{org}
autotroph z.B. FeS_2
- Denitrifikanten (Bakterien)
- Oxide des Stickstoffs (NO_3^- etc.)

Kontrollfaktoren Denitrifikation:

- pH-Optimum bei 7 (autotrophe Denitrifikanten weniger sensibel)
- Konzentration Nitrat und E.donatoren
- Temperatur
- N/C-Verhältnis:
 $\text{N}_t/\text{BSB}_5 < 0,2$ günstiges Verhältnis für heterotrophe Denitrifikation

Standortbeschreibung & Probengewinnung



SACHSEN-ANHALT



BGD
ECOSAX
GMBH



Cattau

- *Hauptanbaukulturen:*
Winter(W)-Weizen, W-Gerste, W-Raps, Zuckerrüben, Körner- und Silomais
- *langjährige N-Salden (2005-2014):*
+43 Barnstädt & -2 Cattau

Bohrungen:

- je 3 Liner-Kernbohrungen
 - à 1. Bohrung zur Bodenansprache
 - à 2. + 3. Bohrung für Mischproben
- Cattau 14 Linerkerne
- Barnstädt 16 Linerkerne
(à 1m bis zu 7- 8m Gesamttiefe)
- Probennahme Ende September (Cattau) & Anfang November

Standortbeschreibung & Probengewinnung



Abbildung: Einzelproben Cattau; 0–1 m u.GOK (links und mitte) und Mischprobe MP1 Cattau (rechts)



Abbildung: Herstellung im Glovebag (links), Abfüllung in gasundurchlässige Beutel (mitte) und Versiegelung der Beutel (rechts)

Standortbeschreibung & Probengewinnung

Parameter	Einheit	Cattau	Barnstädt
k_f -Wert	m/s	$1,7 \cdot 10^{-5} - < 1,0 \cdot 10^{-10}$	$7,5 \cdot 10^{-5} - 1,3 \cdot 10^{-8}$
N_{total} (Σ Org. + Anorg.)	mg/kg TM	< 200 - 900	< 200 - 786
Nitrat	mg/kg TM	<13,3 – 88,6	<13,3 – 17,7 bzw. 35,4 (MP1)
N/C-Verhältnis	–	$1,29 \cdot 10^{-3} - 0,95$	< BG – 0,4
TOC	% TM	0,12 – 0,95	0,05 – 0,53
DOC	mg/kg TM	24 – 57	13 – 28
Monosulfidschwefel	% OS	0,02 – 0,06	<0,02
Disulfidschwefel	% TM	<0,02 – 0,28	<0,02
Ammonium	mg/kg TM	<0,5 – 2,1	<0,5 – 0,6
Sulfat	mg/kg TM	<100 – 690	<100
Eisen(II)	mg/kg TM	<0,14 – 31,2	<0,14 – 0,51

- Bodenbeschaffenheit sehr heterogen
- In oberen Bereichen gute Bedingungen für heterotrophe Denitrifikation
- In tieferen Bereichen etwas günstiger werdende Bedingungen für autotrophe Denitrifikation
- 4–7m Tiefe: pH Boden <5 → schlechte Bedingungen für Denitrifikation



- Bodenbeschaffenheit weniger heterogen
- Insg. eher schlechte Bedingungen für autotrophe Denitrifikation
- Geringe Nitratgehalte





- Herstellung der Batch-Doppelansätze (jeweils 0,4L) im Glovebag unter anaeroben Bedingungen
- 2:1 Wasser-Feststoffverhältnis
- Nitrat-Zugabe (0,28 g)
- NaAc-Zugabe (1,72 g) zur Bestimmung des heterotrophen Denitrifikationspotentials
- Pyrit-Zugabe (0,10 g) zur Bestimmung des autotrophen Denitrifikationspotentials



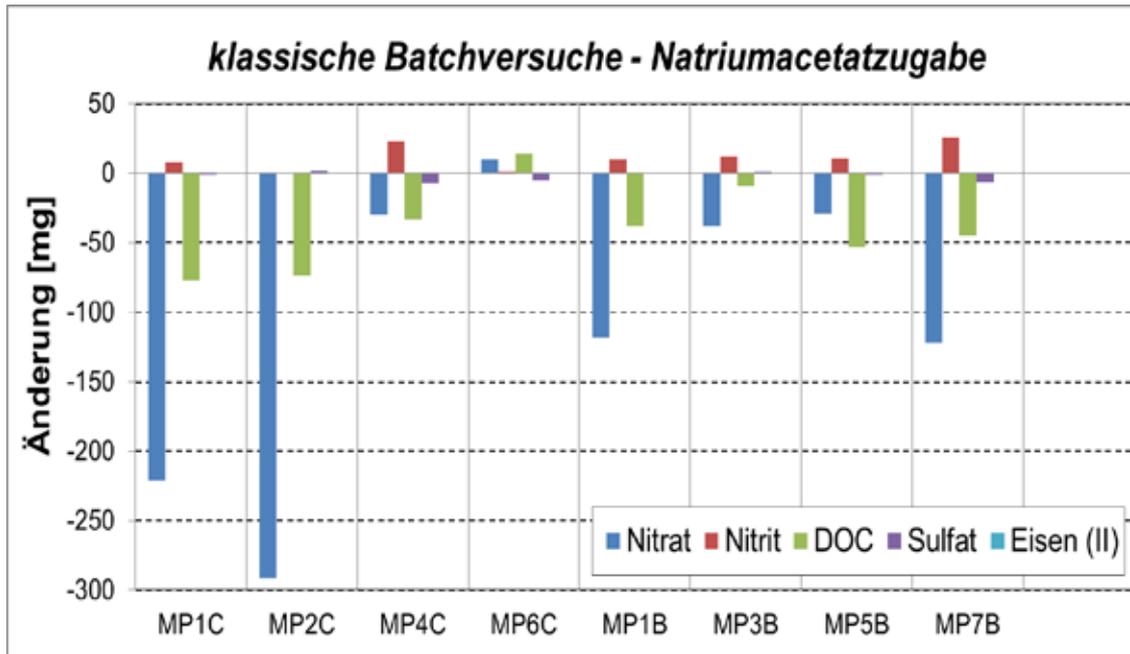
Überkopfschütteln der Batch-Ansätze für 24 h bei 10 °C



///
Analyse der überstehenden Wassersphase

Inkubation der Batch-Ansätze in der Kühlzelle bei 10 °C für 8-13 d bei Zugabe von NaAc bzw. 31-35 d bei Zugabe von Pyrit

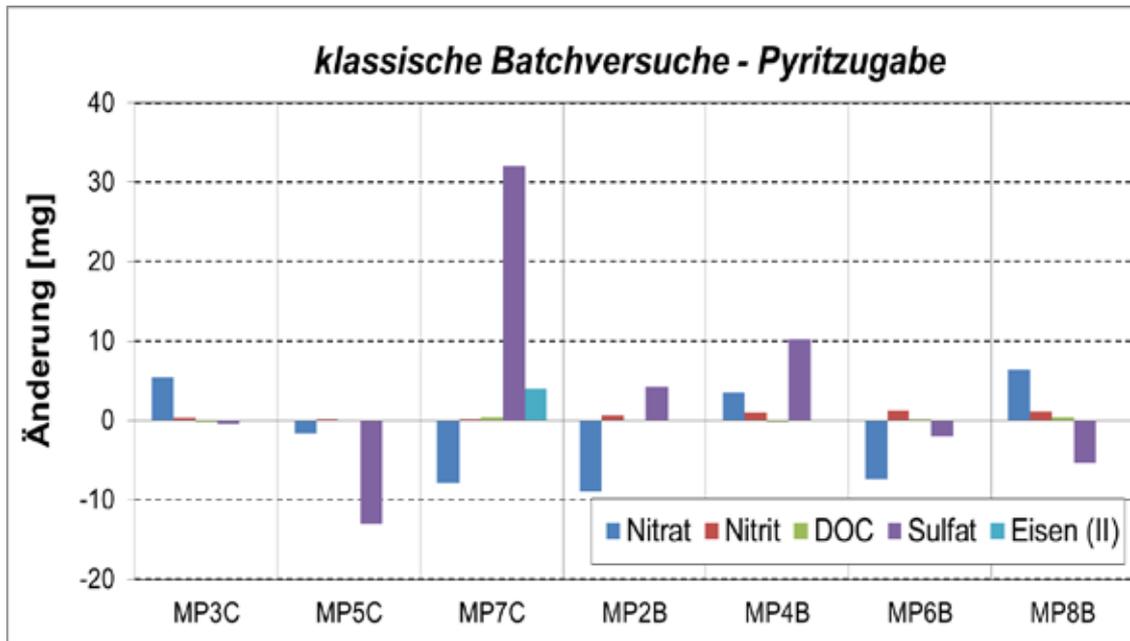
NaAc-Zugabe zur Bestimmung des heterotrophen Denitrifikationspotentials



Mischprobe	Versuchszeit [d]	pH-Wert	
		Anfang	Ende
Cattau 1	8	7,8	8,2
Cattau 2	13	8,0	8,8
Cattau 4	9	7,4	7,5
Cattau 6	9	5,0	5,0
Bärnstädt 1	8	7,8	8,3
Barnstädt 3	8	7,9	7,9
Barnstädt 5	8	7,9	8,5
Barnstädt 7	8	8,0	8,5

- ↓ DOC-Gehalt, ↑ pH-Werte, ± Sulfat- und Eisen(II)-Gehalt → heterotropher Abbau → Mikroorganismen, welche zur heterotrophen Denitrifikation fähig sind, sind im untersuchten Boden vorhanden
- niedriger pH-Wert (Cattau: 5 – 6 m u.GOK): kein Abbau feststellbar

Pyrit-Zugabe zur Bestimmung des autotrophen Denitrifikationspotentials



Mischprobe	Versuchszeit [d]	pH-Wert	
		Anfang	Ende
Cattau 3	30	7,6	7,7
Cattau 5	30	5,3	5,1
Cattau 7	34	5,9	6,0
Bärnstädt 2	35	7,9	7,9
Barnstädt 4	35	7,9	7,9
Barnstädt 6	35	8,0	7,8
Barnstädt 8	35	8,0	8,0

- keine bzw. nur sehr geringe Nitrat-Abnahme bei gleichzeitig längerer Versuchszeit
- parallel zur NO_3^- -Abnahme: \uparrow Sulfat, (\uparrow Eisen(II)) \rightarrow autotropher Abbau



Herstellung der BSE unter anaeroben Bedingungen



Herstellung der BSE unter anaeroben Bedingungen



Inkubation der BSE bei 10°C für bis zu 12 Monate



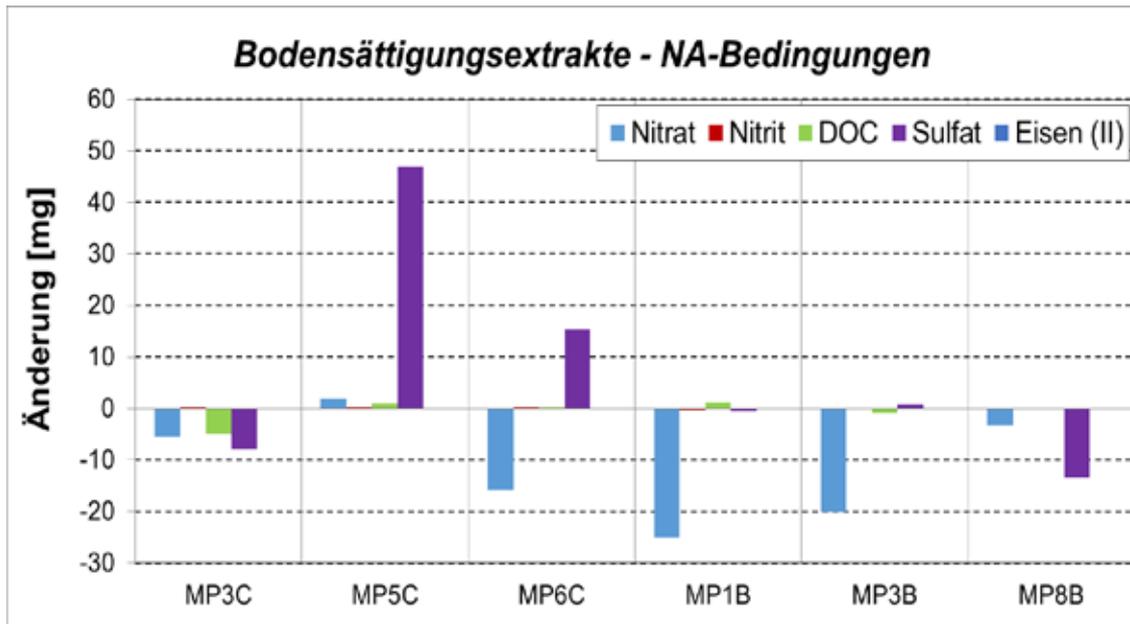
Anaerobe Druckfiltration zur Probengewinnung

- 6 Serien (NA-Bedingungen):
synthetisches Regenwasser
 $\text{NO}_3^- = 70 - 19,5 \text{ mg}$
 $\text{DOC} = 9,4 - 2,5 \text{ mg}$
- 1 Serie (ENA-Bedingungen):
synthetisches Regenwasser
+ Na-Nitrat + Na-Acetat
 $\text{NO}_3^- = 87 \text{ mg}$
 $\text{DOC} = 17 \text{ mg}$
- 1 Serie (ENA-Bedingungen):
synthetisches Regenwasser
+ Na-Nitrat + Na-Acetat
 $\text{NO}_3^- = 71 \text{ mg}$,
 $\text{DOC} = 358 \text{ mg}$

//
Analyse des Perkolats und
des teilentwässerten Bodens

Quantifizierung des Nitratabbaus NA-Bedingungen

Bodensättigungsextrakte (BSE) - NA-Bedingungen

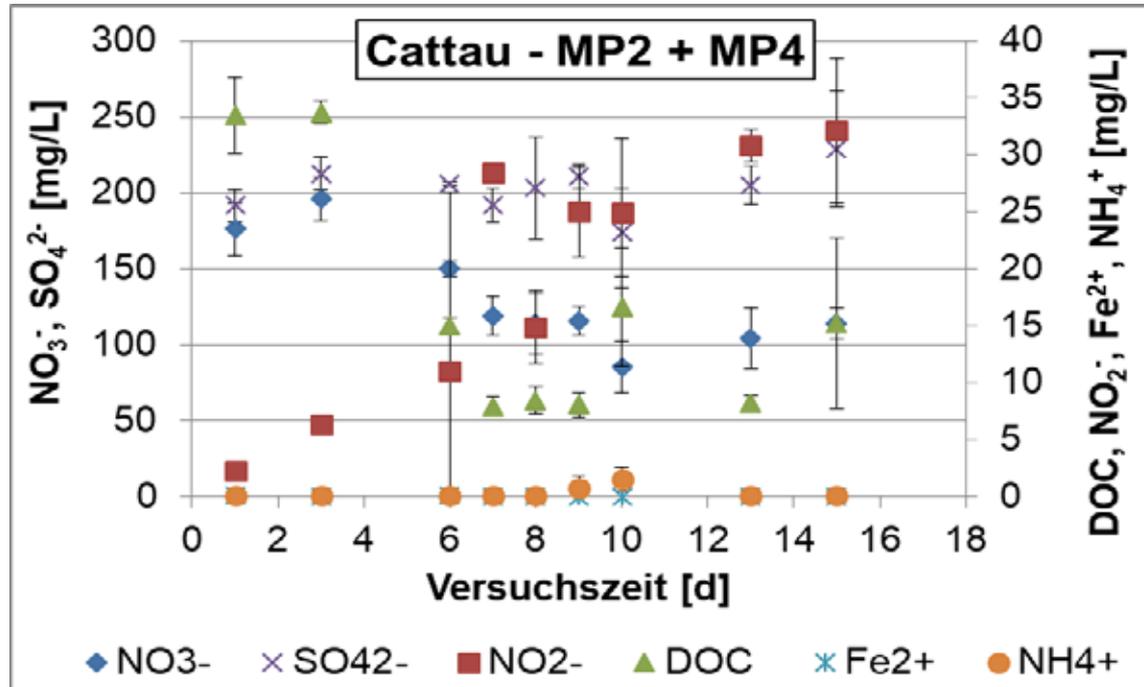


Mischprobe	Versuchszeit [d]	pH-Wert	
		Anfang	Ende
Cattau 3	197	7,3	7,6
Cattau 5	366	6,5	7,3
Cattau 6	365	4,5	6,5
Bärnstädt 1	57 (85)	8,0	8,0
Barnstädt 3	335	7,9	7,6
Barnstädt 8	99	7,9	7,9

- große Schwankungen der Sulfat-Konzentrationen
- signifikanter NO_3^- -Abbau: MP1B (100 %), MP3B (100 %) & MP6C (54 %)
 - à auch unterhalb der durchwurzelten Bodenzone ein effektiver Abbau
- quantitativ geringe NO_3^- -Abnahme à geringe Stickstoffbildungsraten
- geringe Bioverfügbarkeit des vorhandenen Kohlenstoffs

Quantifizierung des Nitratabbaus ENA-Bedingungen

Bodensättigungsextrakte (BSE) - ENA-Bedingungen

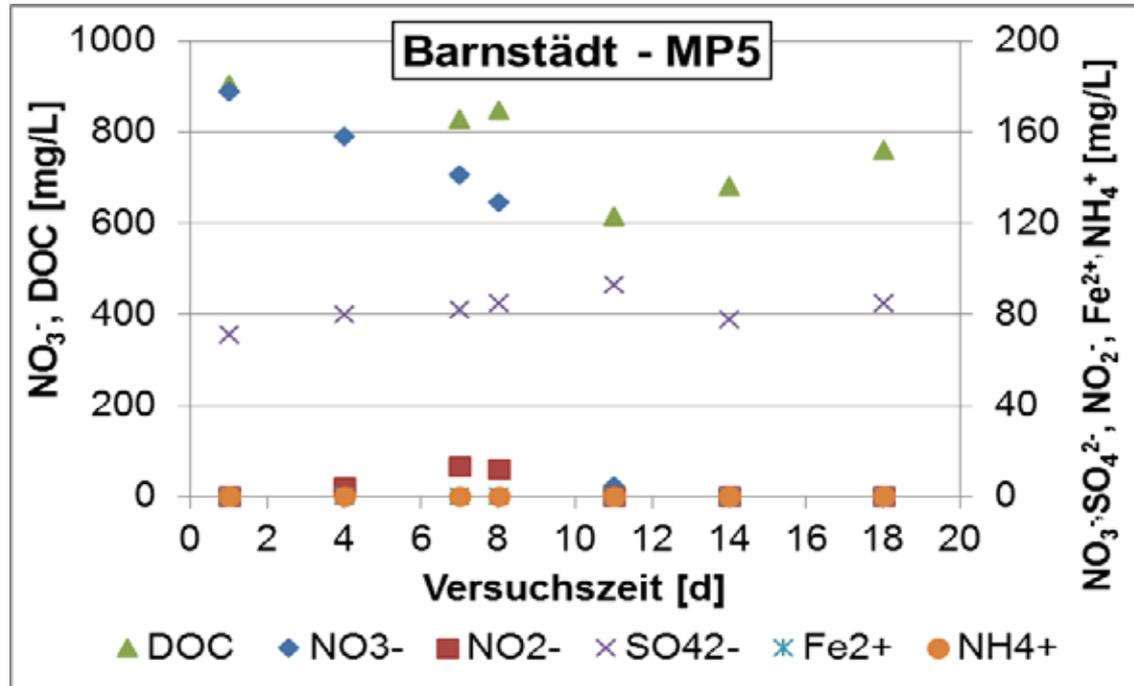


Parameter/ Stoff	Anfang	Ende
pH-Wert [-]	7,2	7,9
Nitrat [mg]	87	52
Nitrit [mg]	1,1	16,7
DOC [mg]	16,5	7,2
Sulfat [mg]	94,5	105
Eisen(II) [mg]	0,014	0,003

- Zugabe leicht bioverfügbaren org. Kohlenstoffs → deutliche Verbesserung des (heterotrophen) NO₃⁻-Abbaus
- ab einem DOC-Gehalt von ca. 11 mg/L erneute Limitierung des Abbaus → unvollständiger Abbau wurde beobachtet

Quantifizierung des Nitratabbaus ENA-Bedingungen

Bodensättigungsextrakte (BSE) - ENA-Bedingungen



Parameter/ Stoff	Anfang	Ende
pH-Wert [-]	7,2	7,9
Nitrat [mg]	71	< BG
Nitrit [mg]	0,16	< BG
DOC [mg]	358	267
Sulfat [mg]	28	34
Eisen(II) [mg]	0,01	< BG

- Probe (4-5 m u.GOK): vollständiger NO_3^- -Abbau nach 14 Tagen
quantitativ geringe NO_3^- -Abnahme \rightarrow geringe Stickstoffbildungsraten
- Dosierung praktisch über Düngung oder Infiltration denkbar

Eingangsanalytik

- heterogene Bodenstruktur und -textur an beiden Standorten; vorwiegend bindiges Material (insbesondere Cattau) → hohe Aufenthaltszeit für den Nitratabbau → günstig für Rückhalt
- Teufenbereiche mit günstigen & ungünstigen Abbaubedingungen innerhalb eines Bodenprofils
- Gesamtstickstoffgehalte teilweise (insbesondere obere Schichten) hohe Werte bis zu 903 mg/kg → zum Großteil hoher Gehalt organischer Stickstoffverbindungen
- Nitratgehalte mit max. 35 mg/kg TM (Barnstädt) und 87 mg/kg TM (Cattau) recht niedrig; in den „S4-Eluaten“ mit < 1,33 - 8,86 mg/L Cattau & < 1,33 - 3,54 mg/L Barnstädt < 50 mg/L
- Ergebnisse klassischer Batchversuche ≠ Bodensättigungsextrakte → W-F-V
- Gehalte an Sulfidschwefel, Ammonium, Sulfat und Eisen(II) waren dagegen bei der Fläche Cattau teilweise um ein Vielfaches höher als bei der Fläche Barnstädt
- Aussagen zur Bioverfügbarkeit des organischen Kohlenstoffs können aus der Eingangsanalytik nicht abgeleitet werden

Vorversuche (klassische Batchversuche)

- idealisierte Bedingungen (optimaler Kontakt zwischen Wasser und Feststoff; Zugabe Elektronendonatoren), keine Veränderung der unter Standortbedingungen gebildeten mikrobiellen Gemeinschaft (ca. 10°C Versuchstemperatur & anaerobe Bedingungen)
- heterotrophe als auch autotrophe Denitrifikation möglich, dabei heterotropher Abbau quantitativ deutlich stärker und schneller
(Natriumacetat: max. 100% bei 7 d; Pyrit: max. 3 % bei 35 d)

Langzeitversuche (Bodensättigungsextrakte)

- signifikanter Nitratabbau auch unterhalb der durchwurzelten Zone (MP3 & MP6)
- geringe Bioverfügbarkeit des org. C der Proben → deutliche Steigerung des Nitrat-Abbaus durch Zugabe von leicht bioverfügbaren org. C → ggf. Düngung oder Infiltration
- die unter naturnahen Bedingungen durchgeführten Bodensättigungsextrakte liefern NO_3^- -Abbauraten für bindige Böden → Parameter für die Prognose

Weiterführende mögliche Maßnahmen zur Erweiterung des Prozessverständnisses

1. **Sickerwasserprognose** für die Standorte -> **Altersbestimmung** von in der ungesättigten Zone lokalisierten Nitratbelastungen + **Ableitung Schutzstrategien**
2. Bestimmung des natürlichen **Mineralisationsvermögens** der Böden -> Beitrag zur NO_3^- -Konzentration im Porenwasser
3. Prüfung des Nitratabbaus im **Feldbereich** über den halbtechnischen Maßstab (**Lysimeter**)
4. Zuordnung von quantifizierten Parameter zu den bodentypischen Kennwerten essenziell (für die vorliegenden bindigen Schwarzerden) -> **Aufbau Wissensspeicher** -> Grundlage für erste Gefährdungsabschätzung von Standorte (Min/Max-Betrachtung -> Gefährdung?)

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!