

**Professur für Hydrologie**  
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Jan Greiwe

# **Multi-Tracer-Versuche zur Ermittlung des Potentials künstlicher Feuchtflächen für den Pestizidabbau**



Masterarbeit unter Leitung von apl. Prof. Dr. Jens Lange

Freiburg i. Br., Dezember 2016



**Professur für Hydrologie**  
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Jan Greiwe

**Multi-Tracer-Versuche zur Ermittlung des  
Potentials künstlicher Feuchtflächen für den  
Pestizidabbau**

Referent: apl. Prof. Dr. Jens Lange  
Korreferent: Dr. Tobias Schütz

Masterarbeit unter Leitung von apl. Prof. Dr. Jens Lange

Freiburg i. Br., Dezember 2016



# Danksagung

Herzlich bedanken möchte ich mich bei apl. Prof. Dr. Jens Lange für die Bereitstellung des spannenden Themas und die Betreuung der Arbeit sowie bei Dr. Tobias Schütz für die hilfreichen Ratschläge zur Modellierung.

Außerdem bin ich Emil Blattmann, Barbara Herbstritt und Britta Kattenstroth sehr dankbar für die technische Unterstützung im Gelände und im Labor.

Bedanken möchte ich mich auch bei Elena Fernández Pascual, Birgit Müller und Franziska Zieger für die Hilfe bei der Geländearbeit.

# Zusammenfassung

Der Eintrag von Pestiziden in Gewässer bedroht sowohl Ökosysteme als auch Trinkwasserressourcen. Künstliche Feuchtflächen haben sich als geeignet erwiesen, Pestizide zurückzuhalten. Dabei spielen Prozesse wie Sorption, photolytischer Zerfall und mikrobiologischer Abbau eine wichtige Rolle. Für die Beschreibung dieser Prozesse haben sich Referenz-Tracer als nützliches Werkzeug gezeigt. Dabei handelt es sich um ungiftige Fluoreszenzfarbstoffe, die den gleichen Abbauprozessen unterliegen wie Pestizide und daher eingesetzt werden können, um das Potential eines Gewässers für die Transformation von Pestiziden abzuschätzen.

Dieser Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit im Rahmen von drei Multi-Tracer-Versuchen in einem Hochwasserrückhaltebecken in der Gemeinde Eichstetten am Kaiserstuhl angewendet. Das untersuchte Fließsystem besteht aus einem Bach, einer Feuchtfläche und einem Retentionsteich. Die Versuche wurden bei unterschiedlichen Abflüssen und Licht- und Temperaturverhältnissen durchgeführt. Der konservative Tracer Br diente zur Beschreibung der hydraulischen Eigenschaften des Systems. Der Lichtabbau wurde mit dem Fluoreszenz-Tracer UR beschrieben. Zur Untersuchung des mikrobiologischen Abbaus wurde der „Smart Tracer“ Raz eingesetzt. Durch die mithilfe von Monte-Carlo-Zufallsparametern durchgeführte Anpassung des OTIS-Modells an die Durchgangskurven der Tracer wurden hydraulische Parameter sowie Zerfallsraten für photolytischen und mikrobiellen Abbau ermittelt.

Es konnte festgestellt werden, dass es in der Feuchtfläche und dem Bach bei steigendem Abfluss einen Trend zu einer stärkeren Nutzung präferentieller Fließwege und Zunahme von Stillwasserzonen gibt, der sich in der Abnahme der modellierten Querschnittsfläche des Hauptfließwegs zugunsten der Speicherzone äußert. Insgesamt verringert sich durch die hohe Fließgeschwindigkeit in den Hauptfließwegen die Verweilzeit im System, sodass bei hohen Abflüssen ungünstigere Bedingungen für die Transformation von Pestiziden herrschen. Für den Lichtabbau wurde zum einen eine Zunahme des Zerfalls entlang eines Gradienten abnehmender Beschattung von der Feuchtfläche über den Bach zum Teich und zum anderen eine deutliche Abhängigkeit der Zerfallsrate von der Globalstrahlung beobachtet. Bei der Bestimmung des mikrobiellen Abbaus traten bei der fluoreszenzspektrometrischen Analyse Probleme auf, die nicht zufriedenstellend korrigiert werden konnten und zu erheblichen Unsicherheiten bei den Daten führten. Nur für einen von drei Versuchen konnten mithilfe der Modellierung plausible mikrobielle Abbauraten ermittelt werden. Diese deuten auf ein vergleichsweise hohes Abbaupotential in der Feuchtfläche hin. Veränderungen der Vegetation zwischen den Versuchen hatten keinen merklichen Einfluss auf die Modellparameter.

# Inhaltsverzeichnis

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Danksagung</b>  | <b>i</b>    |
| <b>Zusammenfassung</b>   | <b>ii</b>   |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>                                   | <b>v</b>    |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>                                     | <b>vii</b>  |
| <b>Symbolverzeichnis</b>                                       | <b>viii</b> |
| <b>1 Einleitung</b>  | <b>1</b>    |
| 1.1 Natürliche Wasserressourcen und Pestizide . . . . .        | 1           |
| 1.2 Transformation von Pestiziden . . . . .                    | 1           |
| 1.3 Feuchtflächen für den Pestizidabbau . . . . .              | 2           |
| 1.4 Einsatz hydrologischer Referenz-Tracer . . . . .           | 3           |
| 1.5 Modellierung . . . . .                                     | 4           |
| <b>2 Problemstellung und Zielsetzung</b>                       | <b>6</b>    |
| <b>3 Material und Methoden</b>                                 | <b>7</b>    |
| 3.1 Untersuchungsgebiet . . . . .                              | 7           |
| 3.2 Versuchsaufbau . . . . .                                   | 8           |
| 3.2.1 Tracer-Versuche . . . . .                                | 8           |
| 3.2.2 Ergänzende Untersuchungen . . . . .                      | 12          |
| 3.3 Rückerhalt und Momente der Durchgangskurven . . . . .      | 13          |
| 3.4 Laborarbeit . . . . .                                      | 14          |
| 3.4.1 Analyse von Bromid . . . . .                             | 14          |
| 3.4.2 Analyse der Fluoreszenztracer . . . . .                  | 14          |
| 3.4.3 Korrektur der Spektrometerdaten . . . . .                | 15          |
| 3.5 Modellierung . . . . .                                     | 17          |
| 3.5.1 Aufbau von OTIS . . . . .                                | 17          |
| 3.5.2 Anwendung von OTIS auf das Untersuchungsgebiet . . . . . | 19          |
| 3.5.3 Bestimmung der Modell-Parameter . . . . .                | 20          |
| <b>4 Ergebnisse</b>  | <b>22</b>   |
| 4.1 Korrektur der Spektrometerdaten . . . . .                  | 22          |
| 4.2 Ergebnisse der Geländeversuche . . . . .                   | 25          |
| 4.2.1 Tracer-Durchgangskurven . . . . .                        | 25          |
| 4.2.2 Geländefluorometer . . . . .                             | 31          |
| 4.2.3 Abfluss . . . . .  | 33          |
| 4.2.4 pH-Wert . . . . .  | 34          |
| 4.2.5 Globalstrahlung . . . . .                                | 34          |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.2.6    | Sauerstoffkonzentration . . . . .                          | 34        |
| 4.2.7    | Br-Tiefenprofile . . . . .                                 | 35        |
| 4.2.8    | Lichtabbau der Fluoreszenztracer . . . . .                 | 35        |
| 4.3      | Ergebnisse der Modellierung . . . . .                      | 37        |
| 4.3.1    | Lichtabbau . . . . .                                       | 40        |
| 4.3.2    | Mikrobieller Abbau . . . . .                               | 42        |
| <b>5</b> | <b>Diskussion</b>  | <b>46</b> |
| 5.1      | Beurteilung der Datengrundlage . . . . .                   | 46        |
| 5.1.1    | Abfluss . . . . .  | 46        |
| 5.1.2    | Br als konservativer Tracer . . . . .                      | 46        |
| 5.1.3    | Kalibrierung . . . . .                                     | 47        |
| 5.1.4    | Datenkorrektur . . . . .                                   | 47        |
| 5.2      | Hydraulik . . . . .  | 48        |
| 5.3      | Lichtabbau . . . . .                                       | 49        |
| 5.4      | Mikrobieller Abbau . . . . .                               | 50        |
| 5.5      | Auswirkungen von Systemveränderungen . . . . .             | 51        |
| 5.6      | Vergleich mit Pestiziden . . . . .                         | 52        |
| <b>6</b> | <b>Schlussfolgerungen</b>                                  | <b>54</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>                                | <b>56</b> |
| <b>A</b> | <b>Anhang</b>  | <b>ix</b> |
| A.1      | Gerätekalibrierungen . . . . .                             | ix        |
| A.2      | Fotodokumentation des Tracerdurchgangs Versuch I . . . . . | xi        |
| A.3      | Korrektur der Spektrometerdaten . . . . .                  | xii       |
| A.4      | Zahlenwerte der Modellparameter . . . . .                  | xxiii     |



# Abbildungsverzeichnis

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Reduktion von Raz zu Rru . . . . .                             | 4  |
| 3.1  | Untersuchungsgebiet . . . . .                                  | 8  |
| 3.2  | Veränderungen des Untersuchungsgebietes . . . . .              | 9  |
| 3.3  | Versuchsaufbau . . . . .                                       | 10 |
| 3.4  | Ergänzende Untersuchungen . . . . .                            | 13 |
| 3.5  | Beispielhafte Spektrometer-Scans . . . . .                     | 16 |
| 3.6  | Vergleich der Korrekturansätze für die Raz/Rru-Scans . . . . . | 17 |
| 3.7  | Konzeptioneller Modellansatz von OTIS . . . . .                | 18 |
| 3.8  | Segmentationsschema in OTIS . . . . .                          | 19 |
| 4.1  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch I . . . . .           | 23 |
| 4.2  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch II . . . . .          | 24 |
| 4.3  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch III . . . . .         | 25 |
| 4.4  | Mittlere Fließgeschwindigkeit . . . . .                        | 26 |
| 4.5  | Durchgangskurven Versuch I . . . . .                           | 28 |
| 4.6  | Durchgangskurven Versuch II . . . . .                          | 29 |
| 4.7  | Durchgangskurven Versuch III . . . . .                         | 30 |
| 4.8  | Fluorometerdaten Versuch I . . . . .                           | 32 |
| 4.9  | Fluorometerdaten Versuch II . . . . .                          | 32 |
| 4.10 | Fluorometerdaten Versuch III . . . . .                         | 33 |
| 4.11 | Globalstrahlung . . . . .                                      | 35 |
| 4.12 | Sauerstoffkonzentration . . . . .                              | 36 |
| 4.13 | Br-Tiefenprofile . . . . .                                     | 37 |
| 4.14 | Referenzversuch zum Lichtabbau . . . . .                       | 37 |
| 4.15 | Beste Modellanpassung Br . . . . .                             | 38 |
| 4.16 | Boxplots der hydraulische Modellparameter . . . . .            | 39 |
| 4.17 | Aktiver Anteil des Fließquerschnitts . . . . .                 | 40 |
| 4.18 | Beste Modellanpassung UR . . . . .                             | 41 |
| 4.19 | Boxplots der Lichtabbauparameter . . . . .                     | 43 |
| 4.20 | Globalstrahlung . . . . .                                      | 44 |
| 4.21 | Beste Modellanpassung Raz . . . . .                            | 44 |
| 4.22 | Boxplots der Parameter für mikrobiellen Abbau . . . . .        | 45 |
| 5.1  | Beispielzerfallsraten . . . . .                                | 50 |
| 5.2  | Pestizidkonzentrationen im Untersuchungsgebiet . . . . .       | 53 |
| A.1  | Kalibrierung des Fluoreszenzspektrometers . . . . .            | ix |
| A.2  | Kalibrierung Br-Sonde Versuch 1 . . . . .                      | x  |
| A.3  | Kalibrierung Br-Sonde Versuch 2 . . . . .                      | x  |
| A.4  | Tracerdurchgang im Teich bei Versuch I . . . . .               | xi |

## ABBILDUNGSVERZEICHNIS

|      |   |       |
|------|---|-------|
| A.5  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch II . . . . .                   | xii   |
| A.6  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch III . . . . .                  | xiii  |
| A.7  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch I . . . . .                    | xiv   |
| A.8  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch II . . . . .                   | xv    |
| A.9  | Auswirkungen der Korrekturen bei Versuch III . . . . .                  | xvi   |
| A.10 | Verteilung der hydraulischen Parameter für Versuch 2 . . . . .          | xvii  |
| A.11 | Verteilung der hydraulischen Parameter für Versuch 2 . . . . .          | xviii |
| A.12 | Verteilung der hydraulischen Parameter für Versuch 2 . . . . .          | xix   |
| A.13 | Verteilung der Lichtabbauparameter für Versuch 1 . . . . .              | xx    |
| A.14 | Verteilung der Lichtabbauparameter für Versuch 2 . . . . .              | xx    |
| A.15 | Verteilung der Lichtabbauparameter für Versuch 3 . . . . .              | xxi   |
| A.16 | Verteilung der Parameter für mikrobiellen Abbau für Versuch 1 . . . . . | xxi   |
| A.17 | Verteilung der Parameter für mikrobiellen Abbau für Versuch 2 . . . . . | xxii  |
| A.18 | Verteilung der Parameter für mikrobiellen Abbau für Versuch 3 . . . . . | xxii  |

# Tabellenverzeichnis

|     |  |       |
|-----|--|-------|
| 3.1 | Tracer-Eigenschaften . . . . .                             | 10    |
| 3.2 | Einspeisemasse und -Zeitpunkt . . . . .                    | 11    |
| 3.3 | Instrumentierung der Versuche . . . . .                    | 12    |
| 3.4 | Absorptions- und Emissionswellenlängen . . . . .           | 15    |
| 3.5 | Modell-Einstellungen . . . . .                             | 19    |
| 4.1 | Momente der Durchgangskurven . . . . .                     | 31    |
| 4.2 | Rückerhalt . . . . .                                       | 31    |
| 4.3 | Abflussmessung . . . . .                                   | 33    |
| 4.4 | pH-Messung . . . . .                                       | 34    |
| A.1 | Zahlenwerte der hydraulischen Modellparameter . . . . .    | xxiii |
| A.2 | Zahlenwerte der Lichtabbauparameter . . . . .              | xxiii |
| A.3 | Zahlenwerte der Parameter für mikrobiellen Abbau . . . . . | xxiii |

# Symbolverzeichnis

| Symbol            | Bezeichnung   | Einheit         |
|-------------------|---|-----------------|
| $A$               | Querschnittsflächen des Hauptfließweges                       | $m^2$           |
| $A_S$             | Querschnittsflächen der Speicherzone                          | $m^2$           |
| $C$               | Konzentration im Hauptfließweg                                | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $C_0$             | Anfangskonzentration  | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $C_1$             | nicht primär zerfallender Konzentrationsanteil                | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $C_2$             | primär zerfallender Konzentrationsanteil                      | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $C_L$             | Konzentration im lateralen Zufluss                            | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $C_S$             | Konzentration in der Speicherzone                             | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $\hat{C}_S$       | Hintergrundkonzentration in der Speicherzone                  | $s^{-1}$        |
| $C_{Sed}$         | Konzentration im Sediment                                     | $s^{-1}$        |
| $D$               | Dispersionskoeffizient  | $m^2\ s^{-1}$   |
| $E$               | Hydraulische Aufenthaltszeitverteilung                        | —               |
| $K_d$             | Konzentration im Sediment                                     | $s^{-1}$        |
| $Q$               | Abfluss   | $m^3 s^{-1}$    |
| $q_{LIN}$         | Lateraler Zufluss   | $m^3 s^{-1}$    |
| $R$               | Rückerhalt  | %               |
| $t$               | Zeit  | $s, min, h$     |
| $t_1$             | Zeitpunkt des ersten Tracernachweises                         | $h$             |
| $t_P$             | Zeitpunkt des Tracer-Konzentrationsmaximums                   | $h$             |
| $v_{max}$         | Maximale Fließgeschwindigkeit                                 | $m\ h^{-1}$     |
| $v_{mittel}$      | Mittlere Fließgeschwindigkeit                                 | $m\ h^{-1}$     |
| $x$               | Distanz, Fließstrecke   | $m$             |
| $x_{kum}$         | Kumulative Fließstrecke                                       | $m$             |
| $Y_{o,t}$         | Beobachteten Tracer-Konzentration                             | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $Y_{s,t}$         | Simulierte Tracer-Konzentration                               | $\mu g\ l^{-1}$ |
| $\alpha$          | Austauschrate zwischen dem Hauptfließweg und der Speicherzone | $s^{-1}$        |
| $\lambda$         | Zerfallskoeffizienten im Hauptfließweg                        | $s^{-1}$        |
| $\lambda_S$       | Zerfallskoeffizienten in der Speicherzone                     | $s^{-1}$        |
| $\hat{\lambda}$   | Sorptionskoeffizient im Hauptfließweg                         | $s^{-1}$        |
| $\hat{\lambda}_S$ | Sorptionskoeffizient in der Speicherzone                      | $s^{-1}$        |
| $\mu_o$           | Mittelwert der beobachteten Konzentration $\mu g\ l^{-1}$     |                 |
| $\rho$            | Verhältnis der Masse verfügbaren Sediments zum Wasservolumen  | $s^{-1}$        |
| $\sigma^2$        | Varianz (der Aufenthaltszeitverteilung)                       | $s^{-1}$        |
| $\tau_{kum}$      | Kumulierte mittlere Verweilzeit                               | $h$             |
| $\tau$            | Mittlere Verweilzeit nach Kadlec (1994)                       | $h$             |

# 1 Einleitung

## 1.1 Natürliche Wasserressourcen und Pestizide

Die Kontamination von Oberflächengewässern mit Pestiziden bedroht sowohl natürliche Ökosysteme als auch Trinkwasserressourcen (Huber et al., 2000). Die in Pestiziden eingesetzten aktiven Substanzen sind in der Umwelt nicht stabil. Sie werden durch eine Vielzahl biotischer und abiotischer Prozesse effektiv um- oder abgebaut. Dabei können potentiell gefährliche Transformationsprodukte (TP) entstehen (Fenner et al., 2013). Reemtsma et al. (2013) wiesen sowohl in Oberflächen- als auch in Grundwasserproben aus verschiedenen Regionen Deutschland Pestizide und ihre TPs nach. Darunter waren zahlreiche bisher nicht in Wasserproben detektierte Stoffe, deren Auftreten das Ausmaß des Problems verdeutlicht und auf eine Verschärfung hindeutet. Die vorliegende Arbeit ist Teil des MUTReWa-Forschungsprojektes (MUTReWa, 2016), bei dem es um die Entwicklung von Maßnahmen für einen nachhaltigen Umgang mit Pestiziden und deren Transformationsprodukten im regionalen Wassermanagement geht.

Beim Eintrag von Pestiziden in Gewässer wird zwischen punktuellen Quellen, die etwa durch das Reinigen von Feldspritzen auf der Hoffläche zustande kommen, und diffusen Quellen, die sich bei der Anwendung von Pflanzenschutzmittel ergeben, unterschieden (Reichenberger et al., 2007). Beide Eintragsarten können einen signifikanten Beitrag zur Pestizidfracht in der (aquatischen) Umwelt leisten. Die Hauptursachen für diffuse Einträge sind Winddrift während der Anwendung, Verflüchtigung von der Bodenoberfläche (2-90 %), Dränage (1-9 %), Versickerung ins Grundwasser (1-5 %) und Oberflächenabfluss (<1%) (Carter, 2000). Dabei stellen Dränage und Oberflächenabfluss die wichtigsten Eintragspfade für Oberflächengewässer dar. Obwohl der Anteil der eingesetzten Pestizidmenge, der auf diesen Wegen in Oberflächengewässer gelangt, eher gering ist, steht fest, dass die resultierenden Konzentrationen biologisch relevant sind (Schulz, 2004). Der höchste Pestizideintrag ist beim ersten Regenereignis nach der Anwendung zu erwarten, bei späteren Ereignissen nimmt die Pestizidfracht ab. Dies wird auf die längere Aufenthaltszeit und die damit verbundene höhere Wahrscheinlichkeit für Immobilisierungs- und Abbauprozesse zurückgeführt, denen Pestizide im Boden oder an der Oberfläche ausgesetzt sind (Schulz, 2001).

## 1.2 Transformation von Pestiziden

In Oberflächengewässern kann Phototransformation, d.h. die durch Licht ausgelöste Spaltung chemischer Bindungen in einem Molekül, erheblich zur Transformation von Pestiziden

beitragen (Huntscha et al., 2008). Da sich die elektromagnetischen Absorptionsspektren vieler Pestizide mit dem Spektrum des Sonnenlichts kaum überschneiden, sind nur wenige Pestizide von direkter Phototransformation betroffen. Eine indirekte Phototransformation ist aber möglich, da verschiedene photochemisch aktive Lichtabsorber, wie etwa gelöstes organisches Material oder Nitrat und Nitrit, im Wasser vorkommen. Diese können bei Bestrahlung mit Sonnenlicht u.a. Sauerstoff- und Hydroxylradikale bilden, bei deren Reaktion organische Verbindungen zersetzt werden (Fenner et al., 2013).

Als wichtigster Abbaupfad für Pestizide in Bezug auf die Massenbilanz biologischer Abbau wird der mikrobiologische Abbau betrachtet (Fenner et al., 2013). Pestizide werden vor allem von Bakterien zur Assimilation als essentielle Nährstoffe und Energiequellen verstoffwechselt. Bakterien sind oft nicht von den toxischen Eigenschaften der Pestizide, die auf eukaryotische Ziele ausgelegt sind, betroffen. Zudem können sie durch schnelle Evolution notwendige Enzyme entwickeln und diese Fähigkeit durch lateralen Gentransfer innerhalb von Populationen weitergeben. In Gewässern ist dementsprechend besonders in Zonen mit hoher mikrobiologischer Aktivität mit einem starken Abbau von Pestiziden zu rechnen.

### 1.3 Feuchtflächen für den Pestizidabbau

In Feuchtflächen können gelöste Stoffe entlang des Hautfließweges advektiv transportiert oder in Stillwasserzonen, in Bereichen mit dichter Vegetation oder in der unterirdischen hyporheischen Zone vorübergehend festgehalten werden. Die Rolle natürlicher und künstlicher Feuchtgebiete für den Rückhalt von Nährstoffen und Schwermetallen wird bereits seit den 1970er Jahren intensiv erforscht. In letzter Zeit rückte auch der Um- und Abbau von Pestiziden in solchen Ökosystemen verstärkt in den Fokus der wissenschaftlichen Öffentlichkeit (Gregoire et al., 2009). Pestizide werden in künstlichen Feuchtflächen durch physikalische (Sedimentation, Absorption, Ausfällung), chemische (Oxidation, Reduktion, Kationenaustausch, Hydrolyse, Photolyse) und biologische (mikrobieller Abbau) Prozesse ab- oder umgebaut. Dabei ist es oft schwierig festzustellen, welche Rolle einzelne Prozesse für den Gesamtabbau spielen (Vymazal and Brezinova, 2015).

Aktuelle Untersuchungen zeigen, dass künstliche Feuchtflächen zwar grundsätzlich geeignet sind Pestizide zurückzuhalten, ihre Effizienz dabei aber variabel ist Vymazal and Brezinova (2015). So beobachteten Maillard et al. (2011) in einem Weinbaugebiet im Elsass bei verschiedenen Abflussbedingungen und Pestizidkonzentrationen eine Reduktion der Pestizidfracht zwischen 39 und 100 % nach der Passage durch eine künstlich angelegte Feuchtfläche in einem Hochwasserrückhaltebecken. Die Untersuchung umfasste neun Fungizide, sechs Herbizide, ein Insektizid und vier Abbauprodukte mit unterschiedlichen chemischen Eigenschaften. In einer langfristigeren Studie über einen Zeitraum von drei Jahren konnten Imfeld et al. (2013) in derselben Feuchtfläche für das Herbizid Glyphosat Frachtreduktionen zwischen 75 und 100 % feststellen. Da im Sediment der untersuchten Feuchtfläche kein Gly-

phosat nachgewiesen wurde, vermuteten die Autoren Sorption an Pflanzen und mikrobiellen Abbau als Hauptretentionsmechanismen. Es konnte aber nicht abschließend geklärt werden, ob ein vollständiger Abbau, ein Umbau zu nicht gemessenen Transformationsprodukten oder eine vorübergehende Sorption der Grund für die Retention war. Maillard and Imfeld (2014) beprobten zusätzlich Pflanzen, Sedimente und Invertebraten und stellten so verfeinerte Massenbilanzen auf. Dabei beobachteten sie einen übergeordneten Zusammenhang zwischen der Vegetationsentwicklung und der Pestizidretention im Jahresverlauf. Während im Frühjahr die Pflanzenaufnahme am meisten zur Retention von Pestiziden beitrug, waren im Sommer und Spätsommer biologischer Abbau und Sorption an Sedimenten die wichtigsten Prozesse. Außerdem wurde beobachtet, dass bei der Zersetzung der Pflanzen im Herbst ein Teil der aufgenommenen Pestizide wieder freigesetzt wird.

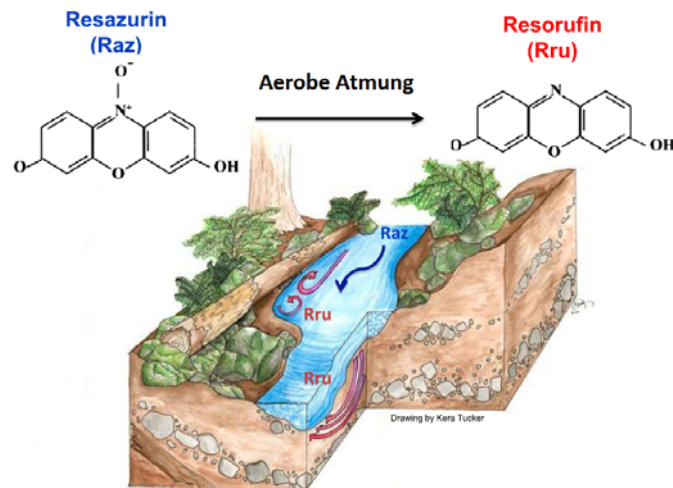
## 1.4 Einsatz hydrologischer Referenz-Tracer

Durch den Einsatz von hydrologischen Tracern können Erkenntnisse zu Fließprozessen gewonnen, hydrologische Systemparameter geschätzt sowie das Bewegungs- und Mischungsverhalten verschiedener Wasservolumen sichtbar gemacht werden. Sie stellen daher ein wichtiges Werkzeug für das Verständnis und zur Charakterisierung komplexer Fließsysteme dar (Leibundgut et al., 2009).

Ein vielversprechender Ansatz zur Charakterisierung von Fließsystemen in Bezug auf ihr Potential zur Pestizidtransformation ist der Einsatz von Referenztracern. Dabei werden keine echten Pestizide verwendet, sondern ungiftige, leicht nachweisbare Fluoreszenzfarbstoffe, deren Abbaumechanismen mit denen von Pestiziden vergleichbar sind. Durch die Verwendung mehrerer Tracer mit unterschiedlichen Abbaueigenschaften, können verschiedene Prozesse, wie photolytischer Abbau, mikrobieller Abbau und Retardation durch vorübergehende Sorption, beleuchtet werden. Der Ansatz wurde in Feuchthflächen (Lange et al., 2011; Schuetz et al., 2012) und in einem Säulenversuch unter Laborbedingungen (Durst et al., 2013) erfolgreich angewendet. Zur Beschreibung der Hydraulik dienen dabei konservative Tracer, wie Chlorid oder Br, die nicht abgebaut werden oder sorbieren, sondern dem Fließverhalten des Wassers folgen. Der Lichtabbau kann mithilfe des Fluoreszenztracers UR abgeschätzt werden. Aktuelle Untersuchungen von Gutowski et al. (2015) zeigen, dass UR fast ausschließlich photolytisch zersetzt wird und sowohl der Tracer selbst als auch seine Photolyseprodukte kaum mikrobiologisch abgebaut werden.

Für die Ermittlung der mikrobiellen Aktivität steht mit dem kürzlich für den Einsatz in der Hydrologie entdeckten Resazurin/Resorufin-System ein neues Werkzeug zur Verfügung. Es handelt sich dabei um einen schwach fluoreszierenden redox-sensitiven Farbstoff Resazurin (Raz), der in Gegenwart lebender Mikroorganismen irreversibel zum stark fluoreszierenden Resorufin (Rru) reduziert wird (s. Abbildung 1.1). Beide Stoffe können auch in geringen Konzentrationen ( $< 1 \mu\text{g l}^{-1}$ ) mit einem gewöhnlichen Fluoreszenzspektrome-

ter gemessen werden. Sie sind in natürlichem Wasser über mehrere Wochen hinweg stabil, können aber bei starker Lichteinstrahlung in beträchtlichem Maße photochemisch abgebaut werden. Haggerty et al. (2008) schlugen das Raz/Rru-System als „Smart Tracer“ zur gleichzeitigen Abschätzung von Stofftransportparametern und der mikrobiologischen Aktivität in der hyporheischen Zone und Stillwasserbereichen vor und testeten es erfolgreich unter Laborbedingungen. González-Pinzón et al. (2012) wendeten das Raz/Rru-System sowohl in Säulenversuchen als auch im Gelände an und fanden eine ausgeprägte positive Korrelation zwischen der Reduktion von Raz zu Rru und der mikrobiellen Zellatmung. Lemke et al. (2013a) gelang die Detektion der Signale von Raz und Rru im Feld mit einem modifizierten Geländefluorometer (Lemke et al., 2013b). Lemke et al. (2014) ermittelten für Sedimente aus zwei Bäche Sorptions- und Umbauraten für Raz und Rru bei verschiedenen pH-Werten. Die erwähnten Beispiele unterstreichen das hohe Potential dieses Tracers für die Beschreibung mikrobieller Aktivität.



**Abbildung 1.1:** Reduktion von Raz zu Rru durch aerobe Atmung in der hyporheischen Zone und in Stillwasserbereichen (bearbeitet nach González-Pinzón et al. (2012))

## 1.5 Modellierung

Mithilfe von Stofftransportmodellen können aus den Tracerdurchgangskurven physikalische Parameter des untersuchten Systems bestimmt werden. Das eindimensionale Stofftransportmodell (OTIS) (Runkel, 1998) hat sich bei der Modellierung von künstlichen Feuchtgebieten bewährt (Keefe et al., 2004, 2010). Der konzeptionelle Ansatz von OTIS behandelt Feuchtgebiete als quasi-zweidimensionale Systeme. Neben dem Stofftransport entlang des Hauptfließweges aufgrund von Advektion und Dispersion wird der Austausch mit einer lateralen temporären Speicherzone beschrieben. Dies hat gegenüber einer echten 2-D-Modellierung den Vorteil, dass keine exakte Vermessung der Wassertiefenverteilung und der Vegetati-



onsmuster nötig ist, die nicht nur arbeitsintensiv ist, sondern auch zu einer Störung des Untersuchungssystems führt (Schuetz et al., 2012).

Neben dem reinen Transport bietet OTIS die Möglichkeit zur Einbeziehung des Abbaus und der Sorption von Stoffen. Dies nutzten Schuetz et al. (2012), um mithilfe von verschiedenen Tracern die Auswirkungen der Sukzession einer künstlichen Feuchtfläche auf ihre Transport- und Stoffrückhalteeigenschaften zu untersuchen. Dazu kalibrierten sie die hydraulischen Modellparameter zunächst mithilfe der Durchgangskurve des konservativen Tracers Br. Anschließend konnten durch die Modellierung eines photosensiblen (UR) und eines sorptiven Tracers (SRB) Lichtabbau- und Sorptionsraten ermittelt werden.

## 2 Problemstellung und Zielsetzung

Die zitierten Literaturbeispiele zeigen, dass Pestizide teils sehr unterschiedliche Abbau- und Sorptionseigenschaften besitzen. Um Aussagen über die Fähigkeit eines Fließsystems für den Rückhalt von Pestiziden treffen zu können, müsste also eine ganze Reihe unterschiedlicher Pestizide analysiert werden. Dies kann schnell zu einem aufwendigen und teuren Unterfangen werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich daher nicht mit konkreten Pestiziden, sondern setzt bei den Transformationsprozessen an, denen diese unterliegen. Für Prozesse wie Sorption, Photoabbau und mikrobiellen Abbau stehen hydrologische Tracer zur Verfügung, die ein ähnliches Verhalten aufweisen, aber deutlich kostengünstiger analysiert werden können und keine zusätzliche Belastung des zu untersuchenden Systems mit sich bringen. Diese Tracer stehen stellvertretend für Pestizide, die von den entsprechenden Prozessen betroffen sind.

Das Ziel der Arbeit ist die Anwendung des Referenztraceransatzes auf das Hochwasserrückhaltebecken Breitenweg in der Gemeinde Eichstetten am Kaiserstuhl, das bereits Gegenstand der Experimente von Lange et al. (2011) und Schuetz et al. (2012) war. Die dort untersuchte künstliche Feuchtfläche unterlag seitdem der Sukzession, außerdem wurde sie vergrößert und um einen stromabwärts gelegenen Retentionsteich ergänzt. Zudem wurden während der Laufzeit dieser Arbeit Gewässerbewirtschaftungsmaßnahmen im Bereich des Löchernbachs durchgeführt. Es ist also davon auszugehen, dass sich die Systemeigenschaften verändert haben. Diese Veränderungen sollen mithilfe von drei Multi-Tracer-Experimenten bei unterschiedlichen Abflüssen erfasst und zu den bereits vorhandenen Daten in Bezug gesetzt werden. Für die einzelnen Abschnitte des Fließsystems soll durch die Bestimmung von mikrobiellen und photolytischen Abbauraten durch die Modellierung mit OTIS das Potential für die Transformation von Pestiziden ermittelt werden. Dazu soll der Ansatz von Schuetz et al. (2012) aufgegriffen und um die Bestimmung des mikrobiellen Abbaus mithilfe des „Smart Tracer“ Resazurin erweitert werden. Die Ergebnisse sollen mit Pestizidproben verglichen werden, die während der Laufzeit der Arbeit im Untersuchungsgebiet genommen und von den MUTReWa-Projektpartnern an der Leuphana Universität Lüneburg analysiert wurden.

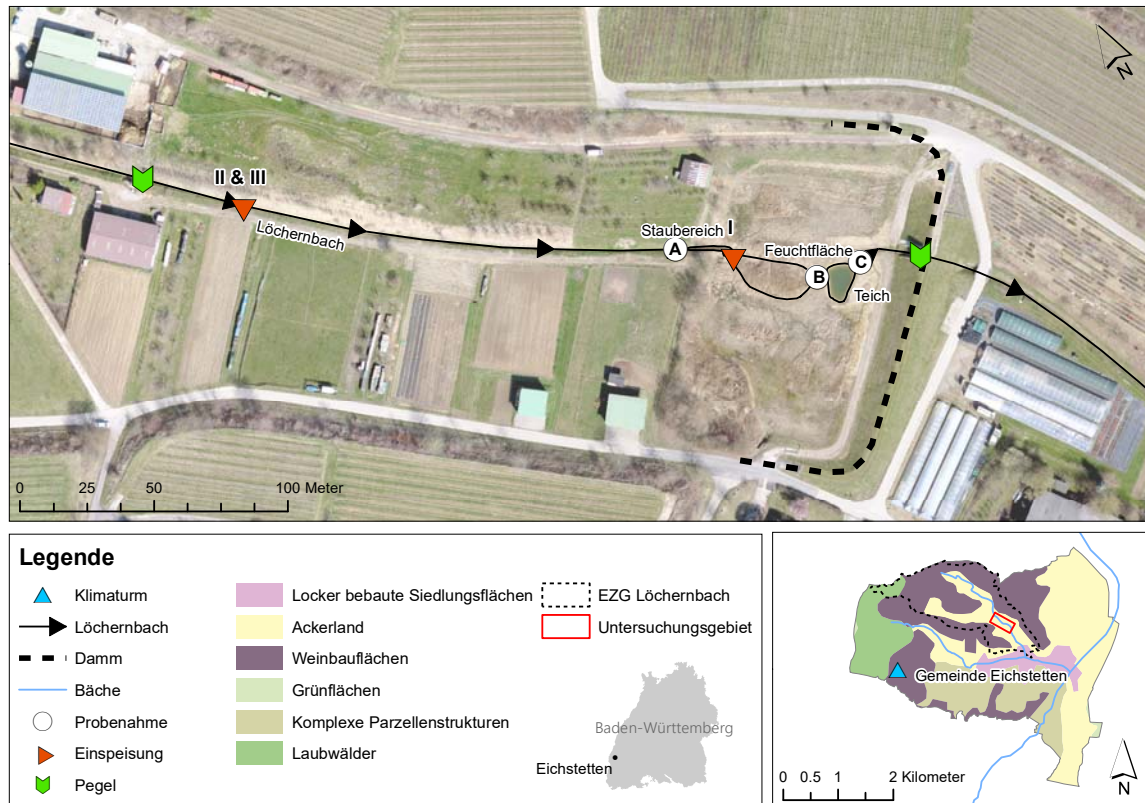
## 3 Material und Methoden

### 3.1 Untersuchungsgebiet

Das Untersuchungsgebiet befindet sich im Regenrückhaltebecken Breitenweg im Nordosten der Gemeinde Eichstetten am Kaiserstuhl. Der Löchernbach durchströmt das Becken und fließt über den Mühlenbach in die Dreisam. Dabei wird er durch eine künstliche Feuchtfläche und einen Retentionsteich geleitet (s. Abbildung 3.1). Das Einzugsgebiet des Löchernbachs umfasst etwa  $1,8 \text{ km}^2$  (Schuetz et al., 2012) und ist durch einen hohen Flächenanteil von Weinbau und fruchtbaren Lössböden geprägt.

Die Feuchtfläche existiert in ihrer heutigen Ausdehnung seit 2010. Sie besitzt eine Fläche von  $258 \text{ m}^2$  und bei einer mittleren Wassertiefe von  $0,4 \text{ m}$  ein Volumen von ca.  $103 \text{ m}^3$ . Die Fläche wurde bei ihrem Bau mit 60% *Phragmites australis*, 20% *Typha latifolia* und 20% *Juncus conglomeratus* bepflanzt. Diese Angaben stammen von Schuetz et al. (2012), dürften sich aber mittlerweile durch fortschreitende Sukzession und Sedimentation geändert haben. Vor dem Einlauf in die Feuchtfläche befindet sich ein Staubereich mit einer deutlich geringeren Fließgeschwindigkeit als im Bach. Dieser befand sich bei Versuch I außerhalb des untersuchten Abschnittes, bei Versuch II und III wurde er der Feuchtfläche zugeschlagen. Der Retentionsteich wurde im Frühjahr 2016 angelegt. Er besitzt eine Fläche von  $115 \text{ m}^2$  und eine maximale Tiefe von  $1,5 \text{ m}$ . Sowohl Feuchtfläche als auch Teich wurden mit einer Tonschicht abgedichtet, sodass keine nennenswerte Grundwasserinteraktion stattfindet.

Abbildung 3.2 illustriert die Veränderungen des Systems während des Untersuchungszeitraums. Zwischen Versuch II und III wurde der Bach ausgeräumt und das Schilf im Böschungsbereich entfernt. In der Feuchtfläche fand kein Eingriff statt. Die Vegetationsdichte blieb über den Untersuchungszeitraum weitgehend konstant. Der Teich war bei den drei Versuchen in unterschiedlichem Maße mit Vegetation bedeckt. Bei Versuch I wurde ein starkes Auftreten von Algen an der Wasseroberfläche beobachtet werden (s. Fotodokumentation des Tracerdurchgangs im Anhang A.4). Bei Versuch II wurde kaum Vegetation festgestellt. Versuch III war durch ausgeprägte krautige Ufervegetation gekennzeichnet, die teils weit in den Teich hineinreichte.



**Abbildung 3.1:** Untersuchungsgebiet. Geodaten aus WaBoA (2012). Drohnenorthophoto © WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR Bad Krozingen

## 3.2 Versuchsaufbau

### 3.2.1 Tracer-Versuche

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Tracer-Versuche durchgeführt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Tracer-Einspeisung erfolgte in Versuch I oberhalb der Feuchtfäche und in den Versuchen II & III im Bach unterhalb des Pegelhäuschens. Die Probenahmepunkte A, B und C lagen zwischen den Abschnitten Bach und Feuchtfäche, Feuchtfäche und Teich bzw. im Auslauf des Teiches, sodass jeweils die Veränderung des Tracer-Signals im oberhalb gelegenen Abschnitt festgehalten wurde.

Zur Charakterisierung der Abschnitte wurden der konservative Tracer Br, der photolytisch abbaubare Tracer UR sowie der 'Smart Tracer' Raz und sein Tochterprodukt Rru verwendet, deren Eigenschaften in Tabelle 3.1 zusammengefasst sind. Br hat gegenüber herkömmlichem Kochsalz den Vorteil, dass es kaum in der Umwelt vorkommt. Es besitzt daher einen geringeren Hintergrundwert und erfordert deutlich geringere Einspeisemengen. Da es sich um ein Anion handelt, wird es in den meisten Böden nur in geringem Maße sorbiert. UR besitzt eine hohe Fluoreszenzintensität und ist in neutralem oder alkalischem Milieu gering sorptiv. Allerdings unterliegt es einem starken Lichtabbau und repräsentiert daher



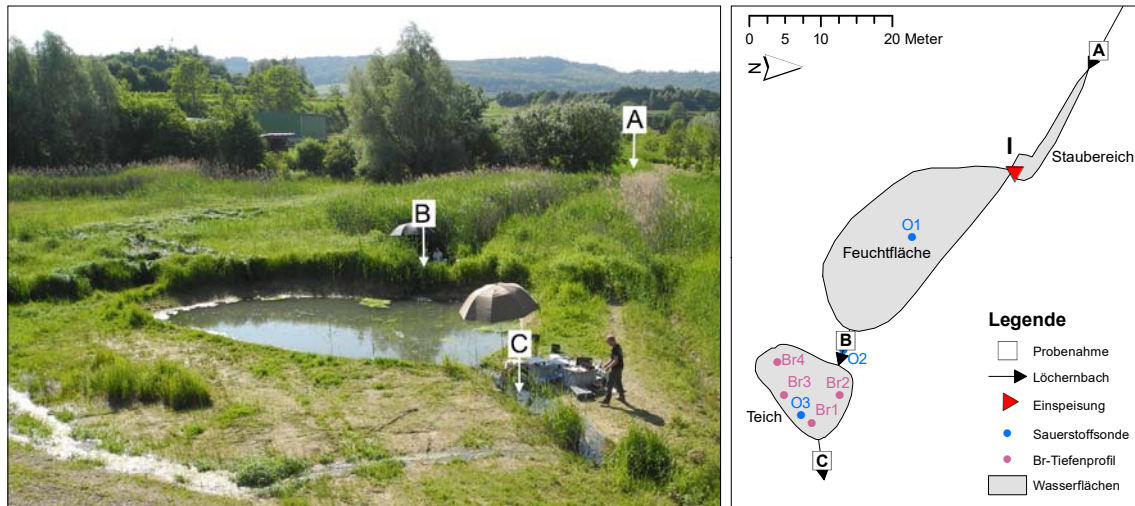
**Abbildung 3.2:** Veränderungen des Untersuchungsgebietes. *Oben links:* Bach vor der Ausräumung des Bachs bei Versuch II (Foto: J. Lange) und wenige Tage vor Versuch III (*oben rechts*). *Unten links:* Teich bei Versuch II (Foto: J. Lange) und bei Versuch III (*unten rechts*)



**Tabelle 3.1:** Eigenschaften der verwendeten Tracer: Angaben für UR aus Gutowski et al. (2015) und für Raz/Rru aus (Haggerty et al., 2008). Die Quantenausbeute ist das Verhältnis der Anzahl absorbierter und emittierter Lichtquanten. Sie dient als Maß für die Fluoreszenzintensität der Tracer. \*Rru kann zwar theoretisch weiter abgebaut werden, aber nur in Abwesenheit von Sauerstoff

|                                    | Br          | UR                    | Raz               | Rru               |
|------------------------------------|-------------|-----------------------|-------------------|-------------------|
| Summenformel                       | <i>Br</i>   | $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ | $NaC_{12}H_6NO_4$ | $NaC_{12}H_6NO_3$ |
| Molekulargewicht ( $g\ mol^{-1}$ ) | 102,9       | 332,3                 | 251,2             | 235,2             |
| Lichtstabilität                    | stabil      | gering                | mäßig             | k.A.              |
| Quantenausbeute                    | k.A.        | 0.85–0.94             | 0.11              | 0.74              |
| Abbau                              | konservativ | photolytisch          | mikrobiell        | keiner*           |

in dieser Arbeit den photochemischen Abbau von Pestiziden. Der mikrobielle Abbau wird mithilfe von Raz und seinem Tochterprodukt Rru dargestellt. Es ist bekannt, dass Raz bei starker Sonneneinstrahlung abgebaut werden kann Haggerty et al. (2008), für Rru liegen diesbezüglich keine Erkenntnisse vor. Das Ausmaß des photolytischen Abbaus wurde daher in einem Referenzversuch untersucht.



**Abbildung 3.3:** Versuchsaufbau. Das Foto zeigt das Untersuchungsgebiet bei Versuch I (Foto: J. Lange)

Der Zeitpunkt der Einspeisung und die Tracer-Masse ist in Tabelle 3.2 angegeben. Die benötigten Tracer-Massen wurden zuvor im Labor eingewogen. UR und Raz wurden zusammen in Wasser gelöst und bis zur Verwendung in einer lichtdichten Kunststoffflasche im Kühlschrank gelagert. Aus den vorgelösten Fluoreszenztracern und dem pulverförmigen Na-Br wurde unmittelbar vor dem Versuch in einem Eimer mit Bachwasser der Tracer-Cocktail erstellt. Die Einspeisung erfolgte impulsartig.

Für die Beprobung wurden nummerierte 100 ml Braunglasflaschen verwendet. Auf der Grundlage vorheriger Untersuchungen wurde ein Beprobungszeitplan erstellt, die tatsächli-

**Tabelle 3.2:** Einspeisemasse und -Zeitpunkt. \*Nach Herstellerangaben besitzt das verwendete Resazurin eine Reinheit von 96,6 %.

| Versuch | Datum    | Zeit  | Tracermasse (g) |      |      | Anzahl Proben |     |     |       |          |
|---------|----------|-------|-----------------|------|------|---------------|-----|-----|-------|----------|
|         |          |       | Br              | UR   | Raz* | A             | B   | C   | Eimer | $\Sigma$ |
| I       | 09.06.16 | 14:00 | 390             | 0,5  | 2    | 0             | 114 | 113 | 11    | 238      |
| II      | 25.07.16 | 10:30 | 195             | 0,25 | 1    | 82            | 100 | 95  | 7     | 284      |
| III     | 05.10.16 | 12:00 | 195             | 0,25 | 1    | 37            | 40  | 67  | 0     | 144      |

che Probenahme aber den Bedingungen vor Ort angepasst. Die Probenahmeintervalle lagen zwischen 30 s im Bereich maximaler Tracerkonzentration und 10 Min im Tailing der Durchgangskurve. Nachts wurde die Beprobung durch automatische Probenehmer (APEGs) im Abstand von 30 Min fortgesetzt. Die gefüllten Flaschen wurden in lichtdichten Kisten gelagert und im Anschluss an den Versuch bis zur Analyse im Kühlschrank aufbewahrt. Die Anzahl der an den Messpunkten genommenen Proben ist in Tabelle 3.2 angegeben.

Der Abfluss während der Versuche wurde einerseits mithilfe des konservativen Tracers ermittelt und zusätzlich bei Messpunkt B durch Auslitern gemessen. Zur Verringerung der Ungenauigkeit wurden die Messungen mehrmals wiederholt.

Ergänzend zu den Handproben wurden verschiedene Messgeräte direkt im Gelände eingesetzt. Die Instrumentierung der drei Versuche ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit, der Temperatur des pH-Wertes und der Sauerstoffkonzentration wurden Multiparameter-Taschenmessgeräte (WTW, Multiline) genutzt. Der Bromiddurchgang bei Messpunkt B wurde bei Versuch I und II zusätzlich zu den Handproben mit einer ionenselektiven TempHion-Sonde (Aquistar) erfasst. Diese wurde auch zur Messung von Br-Tiefenprofilen im Teich bei Versuch II eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte nachträglich mithilfe der Handproben (A.2 und A.3). Bei Versuch I wurde mithilfe optischer Sauerstoffsonden (Hach-Lange) ein kompletter Tagesgang der Sauerstoffkonzentration gemessen. Die Messpunkte der Sauerstoffsonden und der Br-Tiefenprofile sind Abbildung 3.3 zu entnehmen.

Zur Aufzeichnung des UR- und Rru-Durchgangs wurden zwei Online-Fluorometer (GGUN-FL30) eingesetzt. Dieser Gerätetyp ermöglicht die simultane Messung von bis zu drei verschiedenen Tracern. Er wurde von Schnegg (2002) entwickelt und besteht aus einer durchströmten zylindrischen Röhre, in die vier Messeinheiten eingebaut sind. Diese bestehen je aus einer Lichtquelle und einem rechtwinklig dazu angeordneten Detektor. Die quasis-monochromatischen Lichtquellen regen Tracer-Moleküle im Zentrum der Röhre an. Die von den Tracer-Molekülen emittierte Strahlung wird von den Detektoren registriert. Durch die rechtwinklige Anordnung wird vermieden, dass das Anregungslicht auf den Detektor trifft. Von den vier eingebauten Messeinheiten dienen drei zur Messung verschiedener Tracer, die vierte misst die Trübung. Diese verfälscht durch Reflexion an Partikeln im Wasser die de-

**Tabelle 3.3:** Instrumentierung der Geländeversuche. \*Bei Versuch I wurden zusätzlich drei Hach-Lange-Sauerstoffsonden gemäß Abbildung 3.3 in der Feuchtfäche, in der Messkiste (B) und im Teich installiert.

| Versuch  | Bach (A)        | Feuchtfäche (B) | Teich (C)       | Messgröße              |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------------|
| I*       |                 | GGUN-FL30 (121) | GGUN-FL30 (111) | UR, Rru                |
|          |                 | APEG            | APEG            |                        |
|          |                 | TempHion        |                 | Br                     |
|          |                 | Multi 3430/1    | Multi 3430/2    | LF, T                  |
| II & III | GGUN-FL30 (111) | GGUN-FL30 (121) | GGUN-FL30 (121) | UR, Rru                |
|          |                 | APEG            | APEG            |                        |
|          |                 | TempHion        |                 | Br                     |
|          |                 | Multi 3420/2    | Multi 3430/2    | O <sub>2</sub> , LF, T |

tektierte Strahlungsintensität und wird daher für die Korrektur der Messwerte benötigt. Aufgrund seiner geringeren Fluoreszenzintensität, konnte Raz nicht auf diese Weise erfasst werden. Die Kalibrierung der Fluorometer erfolgte jeweils nachträglich mithilfe der Handproben.

### 3.2.2 Ergänzende Untersuchungen

Parallel zur Beprobung des Tracer-Durchgangs wurde ein Referenzversuch zum Lichtabbau der Fluoreszenztracer durchgeführt. Ziel dieses Versuchs war es herauszufinden, in welchem Maße die Tracer, insbesondere Raz, unter den gegebenen Wetterverhältnissen von Lichtabbau betroffen sind. Dies ist nötig um ausschließen zu können, dass der vermeintliche mikrobiologische Abbau von Raz in Wirklichkeit auf Photolyse zurückzuführen ist. Dazu wurde ein kleiner Rest der Einspeiselösung in einem weißen Eimer mit Bachwasser vermischt und in regelmäßigen Abständen händisch beprobt (s. Abbildung 3.4). Zur Ermittlung der Abbaurrate  $\lambda$  wurden in Anlehnung an (Gutowski et al., 2015) verschiedene Zerfallsgleichungen an die Daten angepasst und die beste Anpassung ausgewählt. Dazu wurde linearer Zerfall,

$$C(t) = C_0 - \lambda t \quad (3.1)$$

exponentieller Zerfall,

$$C(t) = C_0 e^{-\lambda t} \quad (3.2)$$

und eine modifizierte Form des exponentiellen Zerfallsgesetzes

$$C(t) = C_1 + C_2 e^{-\lambda t} \quad (3.3)$$

in Betracht gezogen.  $C(t)$  ist die Konzentration zum Zeitpunkt  $t$ ,  $C_0$  die Anfangskonzentration und  $\lambda$  die Zerfallsrate. In der modifizierten Form wird die Konzentration in einen primär zerfallenden Anteil  $C_2$  und einen länger haltbaren Anteil  $C_1$  aufgeteilt.



Zur Analyse der Tracer-Ausbreitung im Teich wurde der Durchgang dort bei Versuch I photographisch dokumentiert. Dazu wurde eine Pentax Digitalkamera gemäß Abbildung 3.4 an einer Leiter befestigt und automatisch in einem Intervall von 30 Sekunden ausgelöst. Um die Sichtbarkeit der Farbtracer zu erhöhen, wurde bei den Bildern anschließend mit der kostenlosen Software Irfanview der Kontrast erhöht.

Nachdem bei Versuch I ein unvollständiger Rückerhalt des konservativen Tracers Br im Teich festgestellt worden war, wurden dort bei Versuch II Tiefenprofile der Br-Konzentration erstellt. Dazu wurde im Anschluss an den Tracerdurchgang bei Messpunkt B die TempHion-Sonde an einer Angel befestigt und an vier Punkten schrittweise in den Teich abgelassen (s. Abbildung 3.3). Die Kalibrierung der Sonde erfolgte mithilfe der Proben des Br-Durchgangs bei Messpunkt B.



**Abbildung 3.4:** Ergänzende Untersuchungen. Links: Eimer mit einem kleinen Rest des eingespeisten Tracer-Cocktails unter direkter Sonneneinstrahlung. Mitte: Montage der Kamera für die Fotodokumentation des Tracerdurchgangs im Teich. Rechts: An einer Angel befestigte Br-Sonde zur Aufnahme von Tiefenprofilen (Foto: J. Lange)

### 3.3 Rückerhalt und Momente der Durchgangskurven

Mithilfe der Durchgangskurven wurde für alle Tracer der Rückerhalt  $R$ , d.h. der Anteil der eingespeisten Masse, der bei der Beprobung wiedergefunden wurde, nach folgender Formel berechnet:

$$R = \frac{\int_0^\infty C(t) Q(t) dt}{M} \cdot 100\% \quad (3.4)$$

Darin sind  $C(t)$  die Tracerkonzentration und  $Q(t)$  der Abfluss zum Zeitpunkt  $t$ .  $M$  ist die eingespeiste Tracermasse.

Auf der Grundlage der als konservativ angenommenen Br-Durchgangskurve wurden zudem die folgenden hydraulische Parameter für die Abschnitte des untersuchten Systems ermittelt. Dazu wurde aus der Länge des Fließwegs  $x$  und dem Zeitpunkt des ersten Tra-

ernachweises  $t_1$  die maximale Fließgeschwindigkeit  $v_{max}$  berechnet:

$$v_{max} = x/t_1 \quad (3.5)$$

Die Durchgangskurve kann als Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion  $E(t)$  für Aufenthaltszeiten im Untersuchungsabschnitt betrachtet werden, d.h. als hydraulische Aufenthaltszeitverteilung:

$$E(t) = \frac{C(t) Q(t)}{\int_0^\infty C(t) Q(t) dt} \quad (3.6)$$

Das erste Moment dieser Verteilung ist die mittlere Aufenthaltszeit  $\tau$ :

$$\tau = \int_0^\infty t E(t) dt \quad (3.7)$$

Die Varianz  $\sigma^2$  von  $E$  gibt die Streuung der Verteilung um  $\tau$  an:

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - \tau)^2 E(t) dt \quad (3.8)$$

## 3.4 Laborarbeit

### 3.4.1 Analyse von Bromid

Zur Ermittlung des Br-Gehaltes der Proben wurde ein Ionenchromatograph (Dionex ICS-1100) benutzt. Bei diesem Messverfahren werden die Proben zusammen mit einem Fließmittel durch ein Trennsäule gepresst. Darin befinden sich Ionenaustauscher, an die die Ionen der Probe in unterschiedlichem Maße reversibel angelagert werden. Je nach Intensität der Interaktion mit den Austauschern dauert der Durchgang der verschiedenen Ionen unterschiedlich lange. Am Ende der Säule wird die Leitfähigkeit gemessen. Zur Erhöhung der Genauigkeit wird dabei mithilfe eines Suppressors die Leitfähigkeit des Fließmittels durch Überführung in eine nicht-leitende Verbindung unterdrückt. In dem so produzierten Signal werden die Ionen der Probe anhand ihrer spezifischen Retentionszeit identifiziert. Durch die Integration über die Durchgangskurven der jeweiligen Ionen und die Kalibrierung mit bekannten Standardlösungen können die Messergebnisse quantifiziert werden (Thermo Fisher Scientific, 2012). Vor der Analyse wurden alle Proben filtriert ( $0,45 \mu m$ ). Proben mit Konzentrationen außerhalb der Gerätekalibrierung wurden im Verhältnis 1:2 verdünnt.

### 3.4.2 Analyse der Fluoreszenztracer

Für die Analyse der Fluoreszenztracer wurde ein Perkin-Elmer Lumineszenzspektrometer (LS-50B) verwendet. Bei der Fluoreszenzspektroskopie werden die fluoreszierenden Stoffe in der Probe mithilfe einer Lichtquelle angeregt. Wenn die angeregten Moleküle in den Ausgangszustand zurückfallen, wird Licht einer bestimmten Wellenlänge emittiert. Die Anregungs- und Emissionsspektren sind stoffspezifisch, die Maxima der verwendeten

**Tabelle 3.4:** Wellenlängen der Absorptions-, Emissions- und Intensitätsmaxima für die verwendeten Fluoreszenztracer UR sowie Raz/Rru (Haggerty et al., 2008)

|                                     | UR    | Raz   | Rru   |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| Absorptionsmaximum (nm)             | 491   | 602   | 570   |
| Emissionsmaximum (nm)               | 512   | 616   | 585   |
| Stokes-Shift (nm)                   | 21    | 14    | 15    |
| Abgelesenes Intensitätsmaximum (nm) | 488.0 | 608.0 | 567.5 |

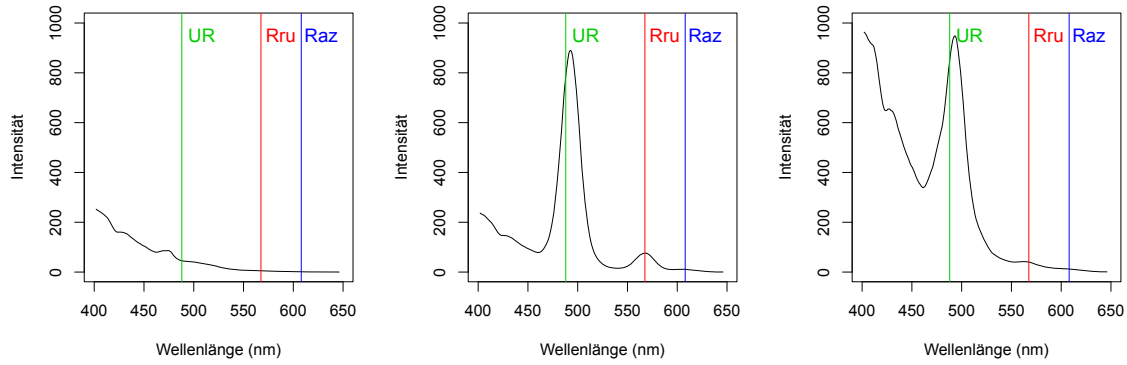
Tracer sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die Differenz ihrer Maxima wird als Stokes-Verschiebung bezeichnet. Aus der Intensität der Fluoreszenz bei der Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge kann daher auf die Konzentration eines Stoffes geschlossen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die Analyse das Synchronscan-Verfahren genutzt. Dabei werden die Anregungs- und Detektionswellenlängen so eingestellt, dass ihre Differenz der Stokes-Verschiebung des zu untersuchenden Stoffes entspricht, und so schrittweise der relevante Bereich des elektromagnetischen Spektrums abgetastet. Das Intensitätsmaximum ist dann das Ergebnis der Überlagerung von Anregungs- und Emissionsspektrum und kann aus dem Spektrometer-Scan gemäß Abbildung 3.5 abgelesen werden. Tabelle 3.4 enthält die Wellenlängen der entsprechenden Maxima für die verwendeten Tracer.

Zur Berechnung der Tracer-Konzentration aus der Fluoreszenzintensität wurde mithilfe bekannter Standards für jeden der drei Versuche separat eine Kalibrierung durchgeführt. Die so ermittelten Kalibrierfunktionen sind im Anhang (?? - ??) dargestellt. Bei der Analyse wurden Proben mit hohen Konzentrationen so verdünnt, dass sie im linearen Bereich dieser Beziehungen lagen, bzw. bei UR im Messbereich des Spektrometers.

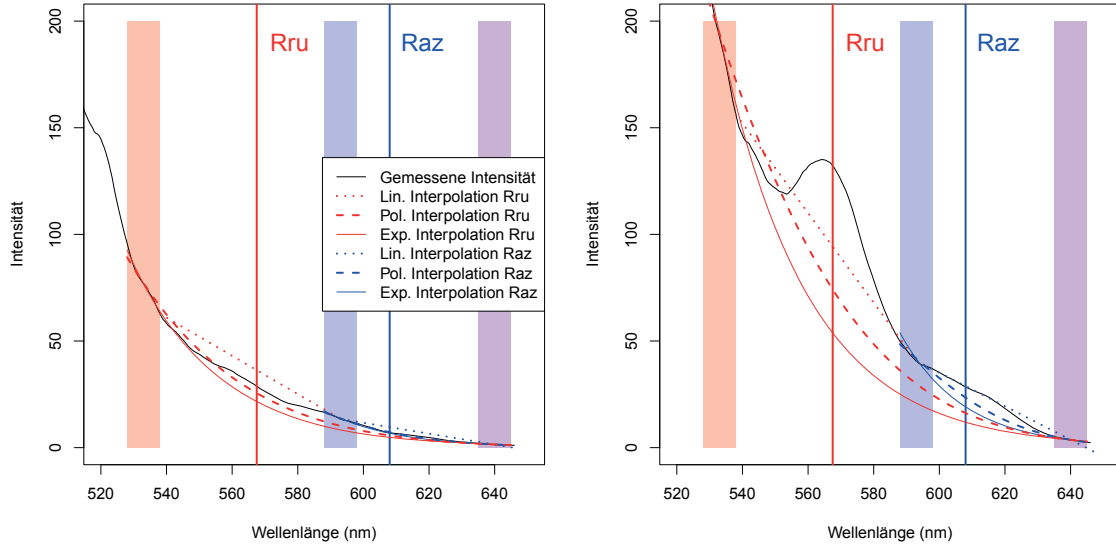
### 3.4.3 Korrektur der Spektrometerdaten

Bei der Analyse der Spektrometerdaten ergaben sich zwei Probleme (Abbildung 3.5). Erstens stellte sich heraus, dass der Hintergrundwert zwischen den einzelnen Proben teilweise stark schwankte, höchstwahrscheinlich aufgrund von Reflexion an aufgewirbelten Sedimenten vom Boden der Probeflasche. Zweitens kam es bei Proben mit hoher Tracer-Konzentration zur Überlagerung der verschiedenen Tracer-Peaks. Aufgrund seiner hohen Fluoreszenzintensität wirken sich Schwankungen des Hintergrundes bei UR nur gering aus. Das UR-Signal beeinflusst aber seinerseits erheblich das Rru-Signal. Auf diesem wiederum schwimmt der wegen seiner geringeren Fluoreszenzintensität deutlich kleinere Raz-Peak auf. Daher wurden die Daten mit dem Ziel korrigiert, die Signale der verschiedenen Tracer und den Hintergrund voneinander abzutrennen. Die Korrektur beruht auf der Idee, im Peak-Bereich des betroffenen Tracers eine Interpolation durchzuführen, die den vermuteten Verlauf der Intensitätskurve ohne das Signal des entsprechenden Tracers beschreibt. Dazu



**Abbildung 3.5:** Beispielhafte Spektrometer-Scans. Die farbigen Linien kennzeichnen die Wellenlänge, bei der das Intensitätsmaximum ausgelesen wurde. Die Abweichung des Maximums von der Markierung bei UR kommt dadurch zustande, dass das Spektrometer für Raz/Rru eingestellt war. *Links:* Verlauf des Hintergrundsignals der Fluoreszenzintensität ohne Tracer, *Mitte:* Idealer Spektrometer-Scan. Die Maxima der drei Fluoreszenztracer überlagern sich nicht. *Rechts:* Zunahme des Hintergrundwertes und Überlagerung der Maxima der Tracer bei einer verdünnten Probe (1:10).

wurden in Stützbereichen links und rechts außerhalb des Peaks verschiedene Funktionen an die Intensitätskurve angepasst und so der Hintergrundwert an der Stelle des abzulesenden Intensitätsmaximums ermittelt. Da nicht von vornherein klar war, welchen mathematischen Gesetzmäßigkeiten der Kurvenverlauf folgte, wurden als Optionen für die Interpolation eine lineare, eine exponentielle und eine polynomische Funktion zweiten Grades (d.h. eine Quadratfunktion) in Betracht gezogen. Die Beurteilung der Datenkorrektur gestaltet sich besonders schwierig, weil für abweichende Raz- oder Rru-Konzentrationen verschiedene Ursachen in Frage kommen, die miteinander in Wechselwirkung stehen. Für einen geringen Rückerhalt von Raz kann eine fehlerhafte Kalibrierung, eine Unterschätzung des Abflusses, Probleme bei der Analyse und auch Verluste durch Sorption (Lemke et al. (2014)) verantwortlich sein. Als Kriterien wurden daher der Rückerhalt im Vergleich zu den übrigen Tracern und die Form des Übergangsbereich zwischen verdünnten und unverdünnten Proben der Durchgangskurven herangezogen. Hier führen Über- oder Unterschätzungen zu Sprüngen im kontinuierlichen Verlauf der Konzentration, weil sie beim Zurückrechnen in die Ausgangskonzentration multipliziert werden. Abbildung 3.6 zeigt die durchgeführten Anpassungen für Raz/Rru beispielhaft für eine Probe ohne Tracer und eine Probe im Bereich des Tracer-Peaks. Die Proben stammen aus Versuch II und wurden unterhalb der Feuchtfäche genommen.



**Abbildung 3.6:** Vergleich der Korrekturansätze für die Raz/Rru-Scans einer Probe vor dem Tracer-Durchgang (links) und im Peak-Bereich bei 10-facher Verdünnung (rechts). Die farbigen Flächen stellen die Anpassungsbereiche der Interpolationsfunktionen an die gemessene Intensität für Raz (blau) und Rru (rot) dar. Die violette Fläche dient beiden Tracern als Stützbereich.

## 3.5 Modellierung

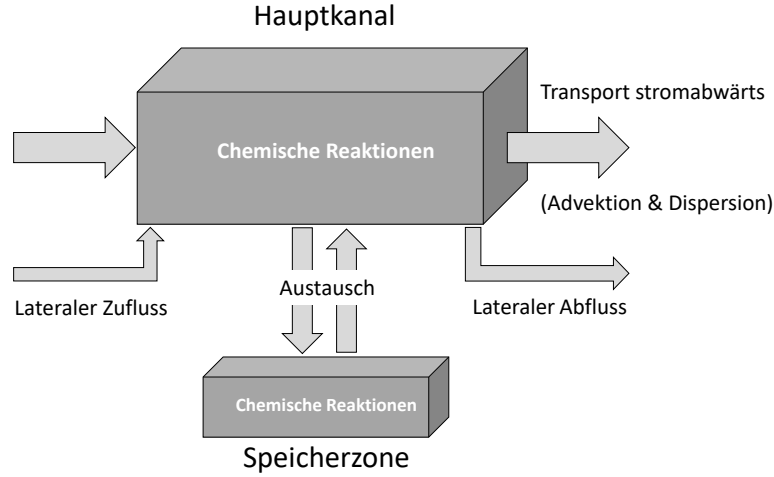
### 3.5.1 Aufbau von OTIS

Das OTIS-Modell (Runkel, 1998) beruht auf der Formulierung von Massenbilanzen für zwei konzeptionelle Einheiten: den Hauptfließweg und die Speicherzone. In Abbildung 3.7 sind die Prozesse dargestellt, die die Stoffkonzentration in diesen beiden Bereichen beeinflussen und in OTIS berücksichtigt werden. Während im Hauptfließweg Advektion und Dispersion den Transport in der Fließrichtung dominieren, sind diese Prozesse in der Speicherzone vernachlässigbar. Als lateraler Zufluss werden Prozesse, die zusätzliches Wasser beitragen, wie Oberflächen-, und Zwischenabfluss sowie Grundwasseraustritt, zusammengefasst. Der laterale Abfluss ist ein entsprechender Wasserverlust. Der Hauptfließweg und die Speicherzone sind durch den Prozess der vorübergehenden Speicherung miteinander verbunden. In beiden Kompartimenten finden chemische Reaktionen statt.

Aus dem physikalischen Modellkonzept ergibt sich ein Satz gekoppelter Differentialgleichungen für den Hauptfließweg und die Speicherzone:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{Q \partial C}{A \partial x} + \frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left( A D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{q_{LIN}}{A} (C_L - C) + \alpha (C_S - C) \quad (3.9)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = \alpha \frac{A}{A_S} (C - C_S) \quad (3.10)$$



**Abbildung 3.7:** Konzeptionelles Modell (bearbeitet nach Runkel (1998))

Darin sind  $t$  die Zeit und  $x$  die Distanz.  $A$  und  $A_S$  bezeichnen die Querschnittsflächen des Hauptfließweges und der Speicherzone.  $D$  ist der Dispersionskoeffizient.  $C$ ,  $C_L$  und  $C_S$  sind die Konzentration im Hauptfließweg, im lateralen Zufluss und in der Speicherzone.  $Q$  ist der Abfluss,  $q_{LIN}$  der laterale Zufluss.  $\alpha$  ist die Austauschrate zwischen dem Hauptfließweg und der Speicherzone.

Diese Gleichungen gelten für konservative Stoffe. Zur Betrachtung nicht-konservativer Stoffe kann acOTIS zusätzlich kinetische Sorption und Zerfall erster Ordnung berücksichtigen. Dazu müssen die beschriebenen Gleichungen um die folgenden Terme ergänzt werden:

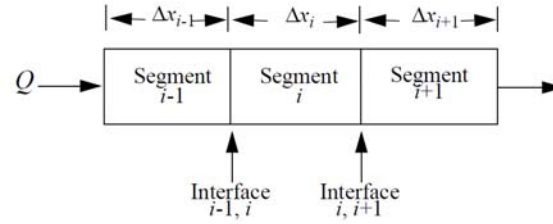
$$\frac{\partial C}{\partial t} = L(C) + \rho \hat{\lambda} (C_{Sed} - K_d C) - \lambda C \quad (3.11)$$

$$\frac{dC_S}{dt} = S(C_S) + \hat{\lambda}_S (\hat{C}_S - C_S) - \lambda_S C_S \quad (3.12)$$

$L(C)$  und  $S(C_S)$  stehen darin für die physikalischen Prozesse im Hauptfließweg und der Speicherzone d.h. der rechten Seite von Gleichungen (3.9) und (3.10).  $\hat{C}_S$  ist die Hintergrundkonzentration in der Speicherzone,  $C_{Sed}$  die Konzentration im Sediment.  $K_d$  ist der Distributionskoeffizient dazwischen.  $\lambda$  und  $\lambda_S$  sind die Zerfallskoeffizienten im Hauptfließweg und in der Speicherzone.  $\hat{\lambda}$  und  $\hat{\lambda}_S$  sind die Sorptionskoeffizienten im Hauptkanal und in der Speicherzone.  $\rho$  beschreibt das Verhältnis der Masse von verfügbarem Sediment zum Wasservolumen.

Für die Konzentration im Sediment in Gleichung (3.11) ist ebenfalls eine Massenbilanz erforderlich. Diese ist gegeben durch:

$$\frac{dC_{Sed}}{dt} = \hat{\lambda} (K_d C - C_{Sed}) \quad (3.13)$$

**Abbildung 3.8:** Segmentationsschema (Runkel, 1998)**Tabelle 3.5:** Diskretisierung der Abschnitte in OTIS

|                     | Bach | Feuchthfläche | Teich |
|---------------------|------|---------------|-------|
| Zeitschritt (s)     | 60   | 60            | 60    |
| Abschnittslänge (m) | 165  | 55            | 17    |
| Segmentlänge (m)    | 1    | 1             | 1     |

In OTIS wird der Verlauf eines Gewässers als Abfolge diskreter Segmente  $i$  der Länge  $\Delta x$  behandelt (Abbildung 3.8). Jedes dieser Segmente stellt ein Kontrollvolumen dar, in dem Massenerhaltung sowie die Gleichungen (3.11 - 3.13) gelten. Da diese Gleichungen zeitlich und räumlich variable Parameter enthalten, werden sie in OTIS numerisch mit der Finite-Differenzen-Methode gelöst. Nähere Informationen zur Implementierung dieses Verfahrens in OTIS finden sich bei Runkel and Broshears (1991).

### 3.5.2 Anwendung von OTIS auf das Untersuchungsgebiet

Die räumliche und zeitliche Diskretisierung der Abschnitte des Untersuchungsgebietes in OTIS ist Tabelle 3.5 zu entnehmen. Für den Abfluss wurde für die drei Versuche jeweils ein konstanter Wert angenommen. Die Modellierung wurde für jeden Abschnitt separat durchgeführt. Die impulsartige Tracereinspeisung wurde in OTIS als Rechteckimpuls mit der Dauer eines Zeitschrittes dargestellt. Diese bildete das Eingangssignal der Tracerkonzentration für den ersten Fließabschnitt (Bach). Bei den stromabwärts gelegen Messpunkten wurde jeweils das Durchgangssignal des oberhalb liegenden Messpunktes verwendet.

Das OTIS-Modell kann keine multiplen Maxima beschreiben (Keefe et al., 2010). Das Tracersignal bei Versuch I in der Feuchthfläche wurde daher als zwei separate Fließwege (FF 1 und FF 2) betrachtet. Dazu wurde jeweils nur die Proben des ersten bzw. des zweiten Maximums berücksichtigt. Der Abfluss wurde anhand des Anteils am gesamten Br-Rückhalt auf die beiden Teilfließwege FF 1 (45 %) und FF 2 (52 %) aufgeteilt.

Da die Berechnung des Rückhalts zeigte, dass sich Br in den Experimenten nur eingeschränkt konservativ verhalten hatte, wurde für die Modellierung der einzelnen Fließabschnitte das Br-Eingangssignal so angepasst, dass der Rückhalt vollständig und rein

konservativer Transport gewährleistet war. Dieser Schritt war notwendig geworden, nachdem sich bei der Modellierung ohne Anpassung des Eingangssignals gezeigt hatte, dass der Tracer-Abbau von den hydraulischen Parametern teilweise mit abgedeckt wird. Dies führte zu einer deutlichen Unterschätzung der Abbauraten der Fluoreszenztracer. Die beschriebene Korrektur zeigte sich geeignet, das Problem zu umgehen.

#### 3.5.3 Bestimmung der Modell-Parameter

Zur Ermittlung von Modellparametern wurde die Monte-Carlo-Methode benutzt. Dabei wird eine große Zahl innerhalb bestimmter Grenzen zufällig ausgewählter Parameterkombinationen für die Modellierung genutzt und das Ergebnis jedes Durchlaufs anhand eines Gütemaßes bewertet. Durch die Wiederholung der Prozedur mit engeren Parametergrenzen lässt sich der Bereich potentiell guter Parameterwerte eingrenzen. Die Monte-Carlo-Methode besitzt gegenüber einem iterativen Parameteroptimierungsverfahren, wie OTIS-P, den Vorteil, dass anhand der Streuung der als gut bewerteten Parametersätze eine Aussage über die Identifizierbarkeit der Parameter getroffen werden kann.

Als Gütemaß wurde die sogenannte NSE verwendet. Diese ist das Verhältnis der quadratischen Abweichung von Modell und Beobachtungen zur Varianz der Beobachtungen:

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{t=1}^n (Y_{s,t} - Y_{o,t})^2}{\sum_{t=1}^n (Y_{o,t} - \mu_o)^2} \quad (3.14)$$

Darin ist  $n$  die Gesamtzahl der Zeitschritte.  $Y_{s,t}$  und  $Y_{o,t}$  sind der simulierte und der beobachtete Wert zur Zeit  $t$ .  $\mu_o$  ist der Mittelwert der Beobachtungen. Der NSE kann Werte zwischen  $-\infty$  (schlechte Modellanpassung) und 1 (optimale Modellanpassung) annehmen. Bei einem NSE von 0 ist das Modell so gut wie der Mittelwert der Beobachtungsdaten. Mithilfe der NSE wurde der beste Parametersatz ausgewählt und als Grundlage für die Bestimmung der Zerfalls- bzw. Produktionsraten der Fluoreszenztracer verwendet.

Zur Anwendung der Monte-Carlo-Methode wurde mit der Statistik Software R (R-Development-Core-Team, 2016) ein Programm erstellt, mit dem Zufallswerte für die Parameter generiert werden können. Das Programm erstellt automatisch die benötigten Input-Dateien und führt die OTIS-Anwendungsdatei aus. Anschließend werden die Modellergebnisse mit den Beobachtungen verglichen und die Modellgüte (NSE) berechnet. Zur Bestimmung der hydraulischen Parameter, d.h. der Querschnittsfläche des Hauptfließwegs ( $A$ ) und der Speicherzone ( $A_S$ ), des Dispersionskoeffizienten ( $D$ ) und der Austauschrate ( $\alpha$ ), wurde das Modell an die Br-Durchgangskurven angepasst. Dieser Schritt entspricht einer Kalibrierung des Modells für das Untersuchungsgebiet. Dabei blieb die Zerfallskomponente von OTIS ausgeschaltet. Zur Bestimmung der hydraulischen Parameter wurden für den Bach, die Feuchtfläche und den Teich je 50000 Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt. Die Parametergrenzen wurden dabei konstant gehalten, sodass die Streuung als Maß für die Unsicherheit vergleichbar blieb. Aufgrund der großen Streuung von  $D$  und  $\alpha$  erfolgte die Anpassung für diese Parameter



logarithmisch. Bei der Kalibrierung wurde angenommen, dass Sorption sowie lateraler Zu- und Abfluss vernachlässigbar sind. Die entsprechenden Parameter ( $\hat{\lambda}$ ,  $\hat{\lambda}_S$ ,  $q_{LIN}$ ) wurden gleich Null gesetzt.

Die Ermittlung der Lichtabbauparameter beruht auf der Annahme, dass die Abweichung der UR-Durchgangskurve von der konservativen Br-Kurve hauptsächlich durch photolytischen Abbau zustande kommt. Die UR-Zerfallsraten im Hauptfließweg ( $\lambda$ ) und in der Speicherzone ( $\lambda_S$ ) wurden daher durch die Anpassung des Modells an die UR-Durchgangskurve bei konstanten hydraulischen Parametern bestimmt. Die Ermittlung der Parameter für mikrobiologischen Abbau erfolgte analog zum Photoabbau durch die Anpassung des Modells an die Raz-Durchgangskurve unter der Annahme, dass Photoabbau beim Zerfall von Raz vernachlässigbar und mikrobieller Abbau die Hauptursache für die Abweichung der Raz-Kurve vom Durchgang des konservativen Tracers ist. Zur Bestimmung der Photoabbauparameter und der mikrobiologischen Abbauparameter wurden je 5000 Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt.

## 4 Ergebnisse

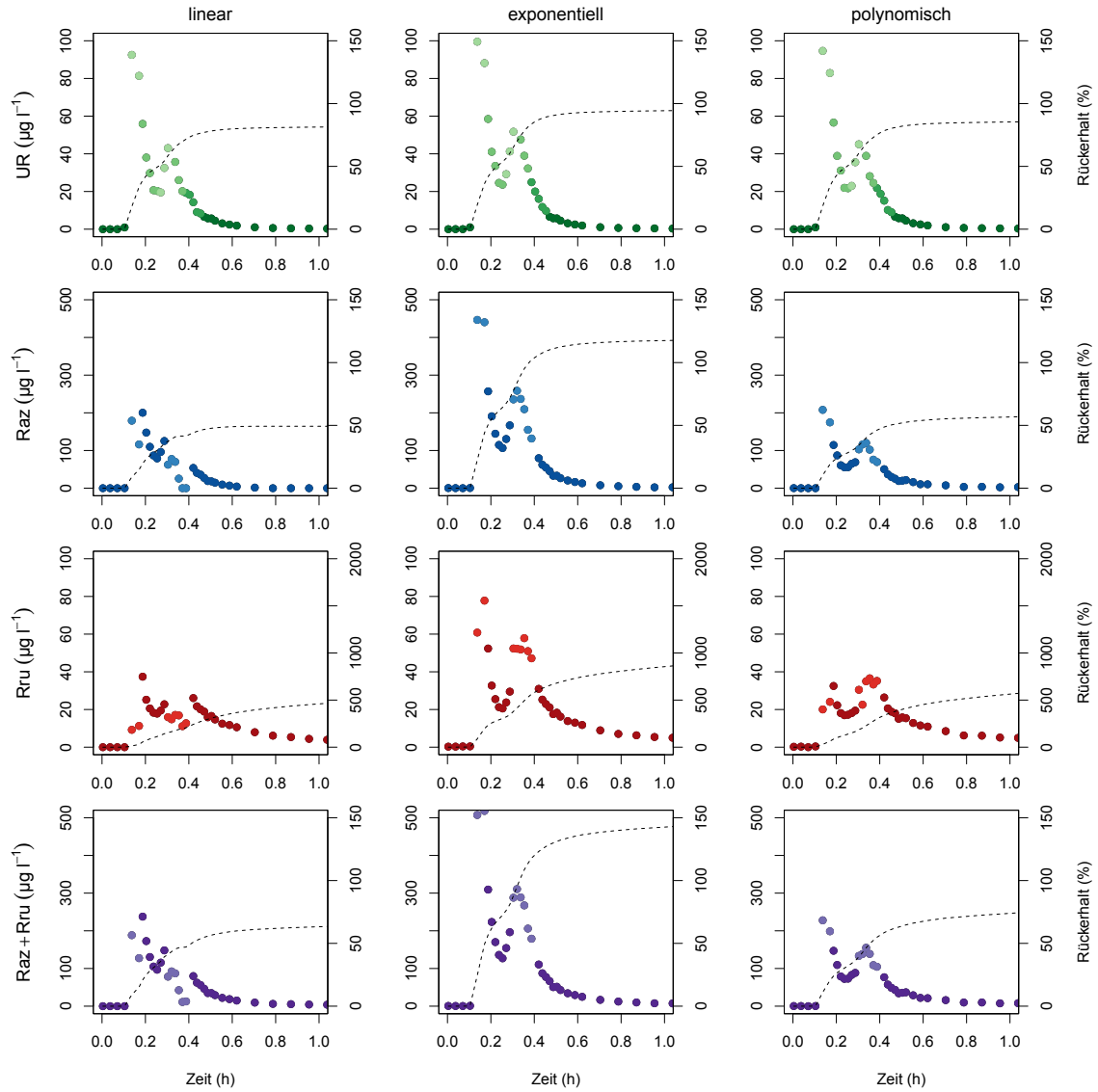
### 4.1 Korrektur der Spektrometerdaten

Wie bereits im Beispiel in Abbildung 3.6 zu erkennen ist, liegt bei geringen Konzentrationen die lineare Anpassung teilweise über der gemessenen Intensität, sodass sich erst ab einem bestimmten Schwellenwert positive Konzentrationen ergeben. Die Exponentialfunktion dagegen liegt bei einer Konzentration von Null unterhalb der Intensitätskurve, führt also zu positiven Konzentrationen, wo gar kein Tracer vorhanden ist. Die Quadratfunktion liegt dazwischen. Dieses Schema setzt sich auch bei höheren Konzentrationen und verdünnten Proben fort. Gerade bei verdünnten Proben sind Über- oder Unterschätzungen besonders kritisch, weil sich der Fehler bei der Rückrechnung der Verdünnung multipliziert.

Zur Beurteilung der Auswirkungen wurden die drei Korrekturen auf den Tracerdurchgang in der Messkiste angewendet und in Abbildung 4.1 bis 4.3 gegenübergestellt. Die Korrekturen der übrigen Durchgänge befinden sich im Anhang (Abbildung A.5 bis A.9). Dabei zeigt sich, dass für UR alle Korrekturansätze zu demselben Ergebnis führen, die berechneten Rückerhalte unterscheiden sich nur minimal. Ein anderes Bild ergibt sich bei Raz und Rru. Bei der linearen Korrektur kommt es im Bereich von verdünnten Proben zu einer Unterschätzung der Konzentration, die sich beispielsweise in Abbildung 4.1 bei Raz und Rru in einem vertikalen Versatz äußert oder bei Versuch II zur Auslöschung niedriger Konzentrationen führt (Abbildung 4.2). Die lineare Anpassung erweist sich daher als ungeeignet. Die exponentielle Anpassung führt bei Versuch I und II zu etwa doppelt so hohen Maximalkonzentrationen und Rückerhalten wie die polynomische Anpassung. Dabei werden teilweise Rückerhalte deutlich über 100 % erreicht. In Abbildung 4.1 wird, insbesondere bei Rru, durch den vertikalen Versatz zwischen unverdünnten und verdünnten Proben deutlich, dass der exponentielle Ansatz die Tracerkonzentration hier überschätzt. Dies zeigt sich bei den verdünnten Proben besonders deutlich, da der Fehler hier multipliziert wird. Die polynomische Anpassung produziert dagegen einen sehr niedrigen Rückerhalt für Raz und einen gewissen Versatz beim Übergang der Konzentrationsstufen (Raz in Abb. 4.2) nach unten, d.h. sie unterschätzt die Konzentration. Außerdem führt sie zu einer Verzerrung des Doppelmaximums in Versuch I (Abb. 4.1). Bei Versuch III führen beide Anpassungen zu fast denselben hohen Rückerhalten (Abb. 4.3).

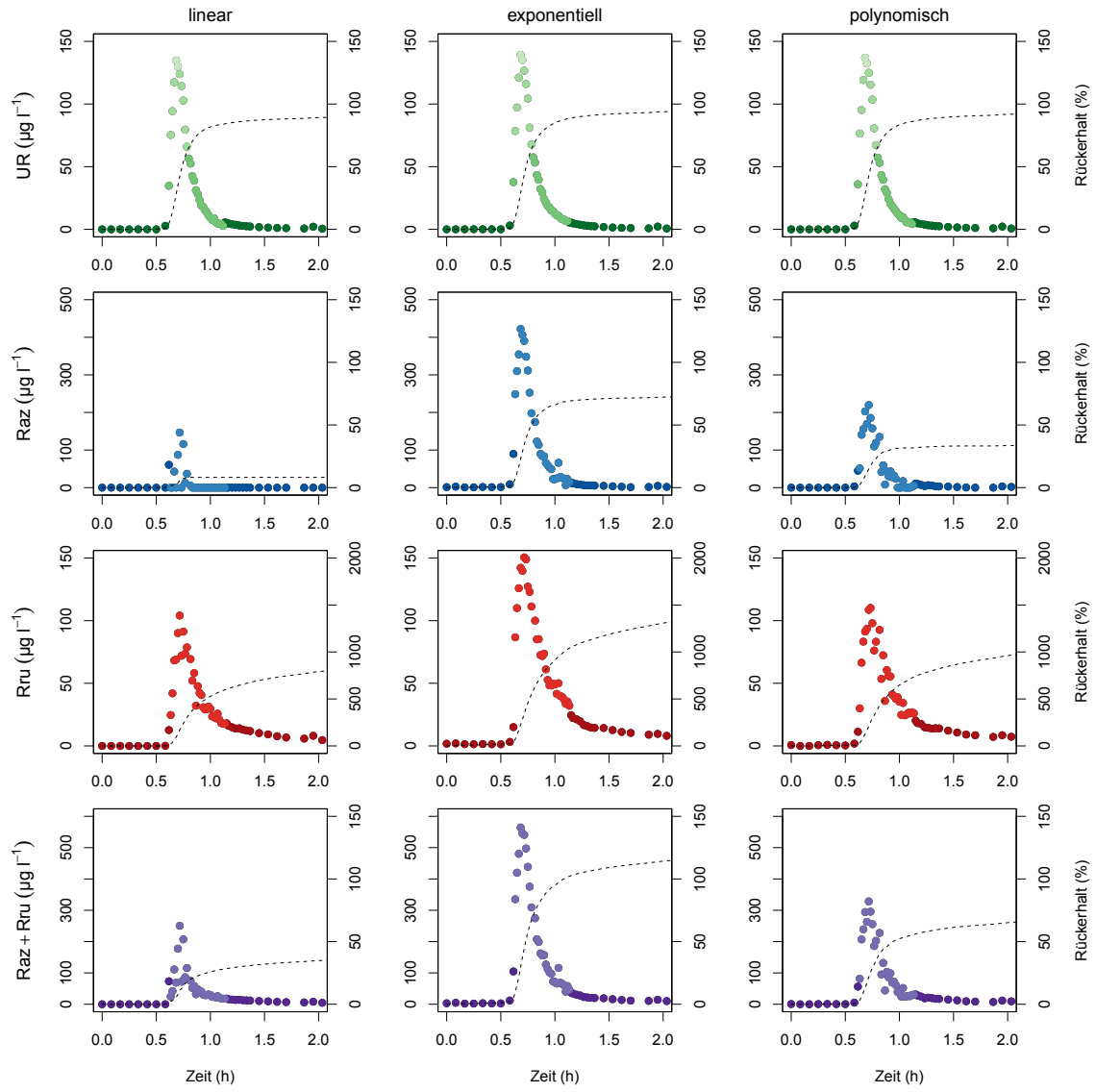
Insgesamt erweist sich keine der Korrekturen als optimal. Da aus der Literatur bekannt ist, dass Raz und Rru Sorption unterliegen (Lemke et al., 2014), wird in der vorliegenden Arbeit der Unterschätzung der Konzentration gegenüber einer Überschätzung der Vorzug

gegeben und die polynomische Anpassung zur Korrektur der Spektrometerdaten verwendet.

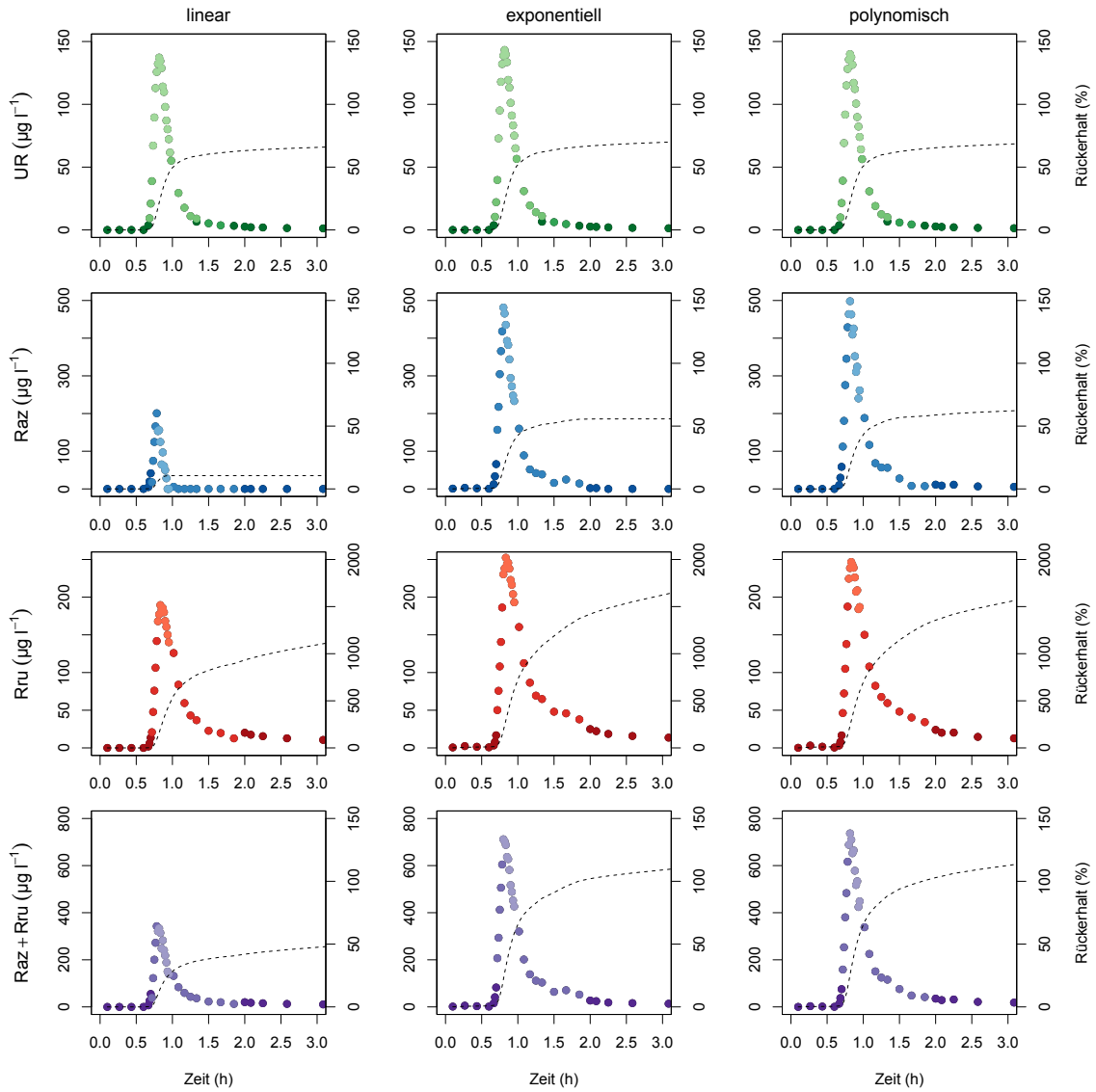


**Abbildung 4.1:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückerhalt (gestrichelte Linie) in der Feuchttfläche in Versuch I. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.

## 4 Ergebnisse



**Abbildung 4.2:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückhalt (gestrichelte Linie) in der Feuchtfäche in Versuch II. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.



**Abbildung 4.3:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückhalt (gestrichelte Linie) in der Feuchtfläche in Versuch III. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.

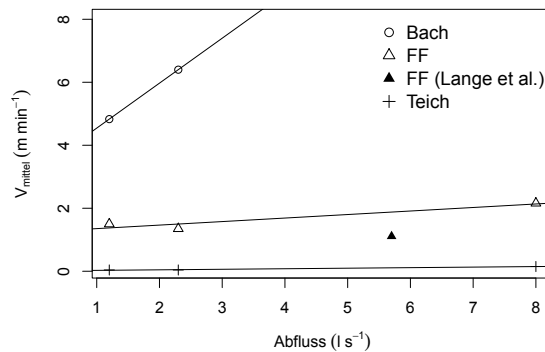
## 4.2 Ergebnisse der Geländeversuche

### 4.2.1 Tracer-Durchgangskurven

Der Tracerdurchgang bei den drei Versuchen ist in den Abbildungen 4.5 bis 4.7 dargestellt. Zwischen den Signalen der unterschiedlichen Tracer gibt es keine zeitliche Verzögerung, Maxima werden stets gleichzeitig erreicht. Die Durchgänge im Bach (A) und in der Feuchtfläche (B) sind durch eng begrenzte Maxima gekennzeichnet, nach denen die Konzentra-

tion schnell wieder abnimmt. Die Maximale Konzentration der Durchgänge im Teich (C) ist im Verhältnis zum Tailing deutlich niedriger. In Versuch I besitzt der Durchgang bei Messpunkt B zwei separate Maxima, die die Existenz von zwei Hauptfließwegen mit unterschiedlichen Aufenthaltszeiten anzeigen.

Aus dem Zeitpunkt des ersten Tracer-Nachweises  $t_1$ , dem Zeitpunkt des Maximums  $t_{max}$  und der Maximalgeschwindigkeit  $v_{max}$  in Tabelle 4.1 wird deutlich, dass die Maxima der Tracerdurchgänge von Versuch I zu Versuch III immer später erreicht werden. Die kleinen Werte von  $t_1$  und  $t_{max}$  in der Feuchtfläche bei Versuch I sind dabei zum Teil auf den abweichenden Einspeisepunkt und die entsprechend kürzere Fließstrecke zurückzuführen. Bei den erwähnten Parametern muss berücksichtigt werden, dass die Werte über die gesamte Strecke zwischen dem Einspeisepunkt und dem entsprechenden Messpunkt berechnet wurden. Oberhalb liegende Abschnitte gehen also in die Werte stromabwärts gelegenen Messpunkte mit ein. Die mittlere Verweilzeit  $\tau_{kum}$  ist demnach als kumulative Verweilzeit zu verstehen. Ihre Varianz  $\sigma^2$  nimmt im Laufe der Versuche mit zunehmender Aufweitung der Maxima in den Durchgangskurven zu. Die Parameter  $\tau$  und  $v_{mittel}$  geben die mittlere Verweilzeit und die mittlere Fließgeschwindigkeit für die einzelnen Abschnitte an. In den drei Fließabschnitten steigt  $v_{mittel}$  mit zunehmendem Abfluss (Abbildung 4.4), während  $\tau$  sinkt. Dabei zeigt sich, dass  $v_{mittel}$  heute deutlich höher ist als bei den Untersuchungen von Lange et al. (2011). Die Verweilzeit  $\tau$  ist im Teich deutlich höher als in den übrigen Abschnitten, wobei der Unterschied bei Niedrigwasser am größten ist.

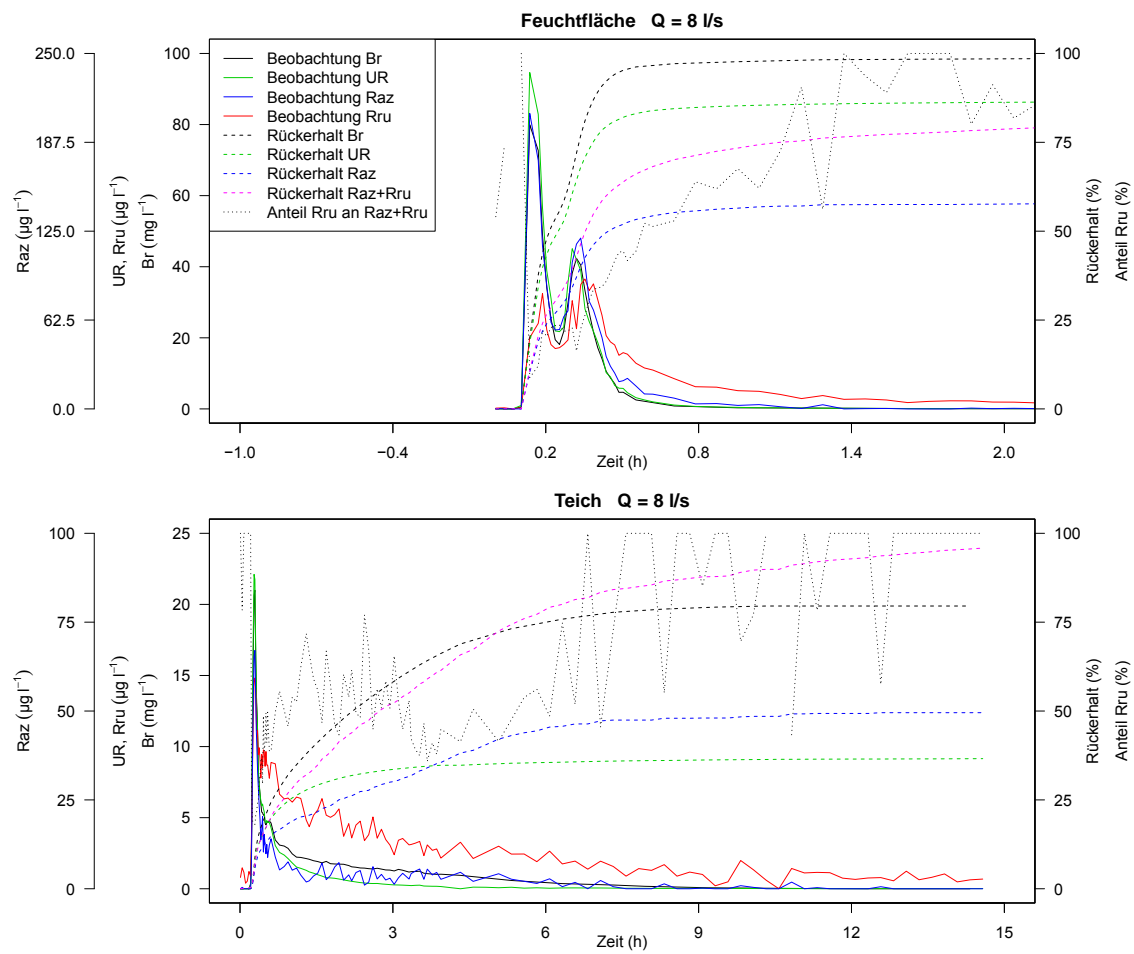


**Abbildung 4.4:** Zusammenhang der mittleren Fließgeschwindigkeit  $v_{mittel}$  in den Abschnitten des Untersuchungsgebiet mit dem Abfluss. Bei gleichem Abfluss ist  $v_{mittel}$  in der Feuchtfläche heute größer als bei den Untersuchungen von Lange et al. (2011)

Bei der Berechnung des Rückerhalts zeigt sich, dass sich der konservative Tracer Br nur sehr eingeschränkt konservativ verhalten hat (Tabelle 4.2). Bei jeder Passage eines Messpunktes nimmt der Rückerhalt um etwa 20 Prozentpunkte ab. Besonders hoch sind die Verluste im Teich. Hier gehen in Versuch III bei Niedrigwasser 26 % der Einspeisemasse verloren. Die Kurve des Rückerhalts, die hier kein konstantes Niveau erreicht, zeigt, dass der Durchgang am Ende des Experiments noch nicht abgeschlossen war. Der lichtempfindliche

Tracer UR wird im Laufe der Versuche erheblich abgebaut. Große Abnahmen des Rückerhalts sind vor allem im Teich zu beobachten. Aufgrund der kürzeren Verweilzeit ist der Abbau bei Versuch I insgesamt weniger stark ausgeprägt als bei Versuch II und III. Für den mikrobiologisch abbaubaren Tracer Raz kann ebenfalls ein deutlicher Umbau zu seinem Tochterprodukt Rru beobachtet werden. Der Raz-Rückerhalt nimmt von Fließabschnitt zu Fließabschnitt ab, während derjenige von Rru zunimmt. Dabei ist jeweils bereits im ersten Fließabschnitt ein deutlicher Verlust (30 bis 60 %) von Raz zu beobachten. Das Verhältnis von Raz und Rru im Wasser ändert sich im Laufe der Versuche zugunsten von Rru. Im Tailing der Durchgänge steigt der Rru-Anteil teilweise auf 100 %, d.h. das verfügbare Raz wurde komplett zu Rru umgebaut. Der Gesamtrückerhalt von Raz und Rru schwankt während der Versuche. Der kleinere Rückerhalt im Teich ist dabei, insbesondere bei den geringeren Abflüssen und Fließgeschwindigkeiten in Versuch II und III auf die unvollständige Beprobung der Durchgangskurven zurückzuführen. Auffällig ist allerdings die Zunahme des Gesamtrückerhalts von Raz und Rru in der Feuchtfläche bei Versuch II und III. Dieser Effekt tritt bei Versuch II auch bei Br und UR auf, ist aber bei Raz/Rru am größten.

## 4 Ergebnisse



**Abbildung 4.5:** Gemessene Durchgangskurven Versuch I. Bei FF (1) und FF (2) handelt es sich um separate Fließwege innerhalb der Feuchthfläche, die getrennt modelliert werden.



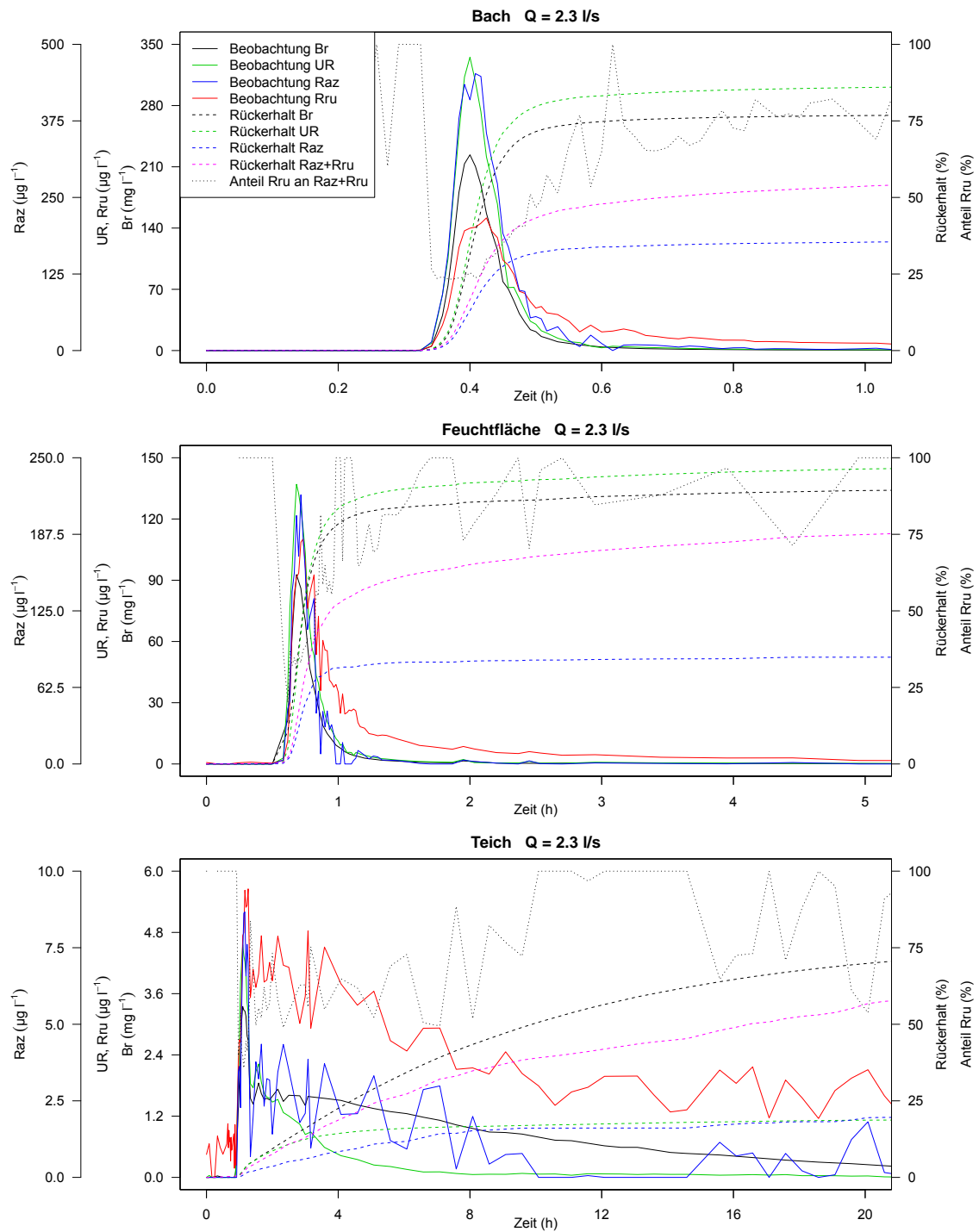
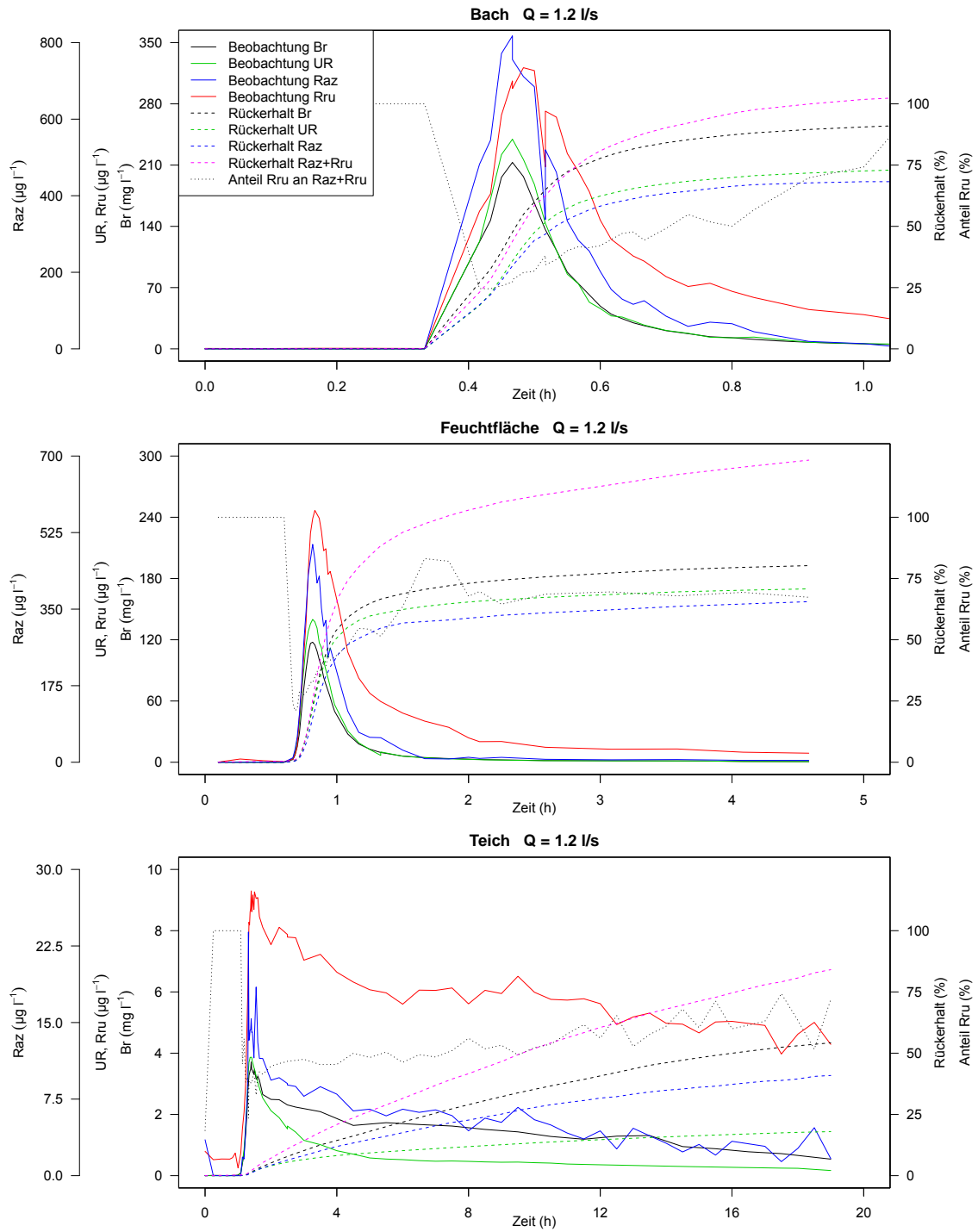


Abbildung 4.6: Gemessene Durchgangskurven Versuch II

## 4 Ergebnisse



**Abbildung 4.7:** Gemessene Durchgangskurven Versuch III

**Tabelle 4.1:** Momente der Durchgangskurven. Dargestellt sind die abschnittsbezogene ( $x$ ) und kumulierte Fließstrecke  $x_{kum}$ , die Zeitpunkte des ersten Tracernachweises  $t_1$  und des Konzentrationsmaximums  $t_P$ , die maximale Fließgeschwindigkeit  $v_{max}$ , die kumulierte ( $\tau$ ) und auf einen einzelnen Abschnitt bezogene Verweilzeit  $\tau_i$ , die Varianz  $\sigma^2$  von  $\tau$  sowie die abschnittsbezogene mittlere Fließgeschwindigkeit  $v_{mittel}$ .

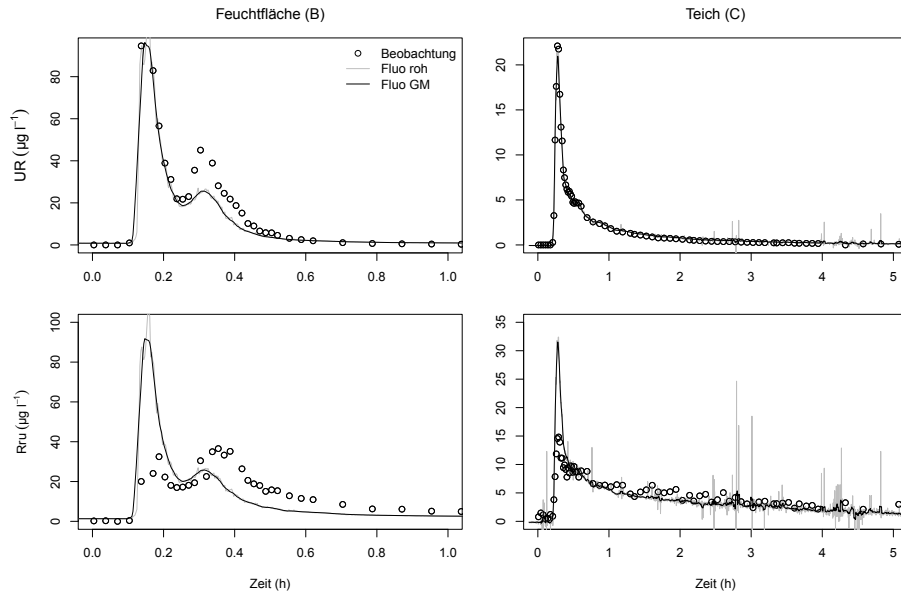
| Vers.               | Messpunkt | $x_{kum}$<br>(m) | $t_1$<br>(h) | $t_P$<br>(h) | $v_{max}$<br>(m min <sup>-1</sup> ) | $\tau$<br>(h) | $\sigma^2$<br>(h <sup>2</sup> ) | $x$<br>(m) | $\tau_i$<br>(h) | $v_{mittel}$<br>(m min <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|-----------|------------------|--------------|--------------|-------------------------------------|---------------|---------------------------------|------------|-----------------|--|
| I                   | FF        | 35               | 0.14         | 0.14         | 4.17                                | 0.27          | 8e-06                           | 35         | 0.27            | 2.16                                   |
|                     | Teich     | 52               | 0.23         | 0.29         | 3.77                                | 2.19          | 0.0012                          | 17         | 1.92            | 0.15                                   |
| II                  | Bach      | 165              | 0.36         | 0.4          | 7.64                                | 0.43          | 2e-06                           | 165        | 0.43            | 6.4                                    |
|                     | FF        | 220              | 0.62         | 0.68         | 5.91                                | 1.11          | 0.00075                         | 55         | 0.68            | 1.35                                   |
|                     | Teich     | 237              | 0.97         | 1.1          | 4.07                                | 7.97          | 0.0085                          | 17         | 6.86            | 0.04                                   |
| III                 | Bach      | 165              | 0.43         | 0.47         | 6.4                                 | 0.57          | 2e-05                           | 165        | 0.57            | 4.83                                   |
|                     | FF        | 220              | 0.7          | 0.82         | 5.24                                | 1.18          | 0.00014                         | 55         | 0.61            | 1.5                                    |
|                     | Teich     | 237              | 1.13         | 1.4          | 3.5                                 | 8.19          | 0.0061                          | 17         | 7.01            | 0.04                                   |
| Lange et al. (2011) |           |                  | 0.04         | 0.08         | 4.0                                 | 0.17          | 1e-02                           |            |                 | 1.11                                   |

**Tabelle 4.2:** Rückerhalt der Tracer. Die Prozentangaben beziehen sich auf die Einspeisemasse. Die Werte von Rru beziehen sich auf den Rru-Anteil an der Einspeisemasse.

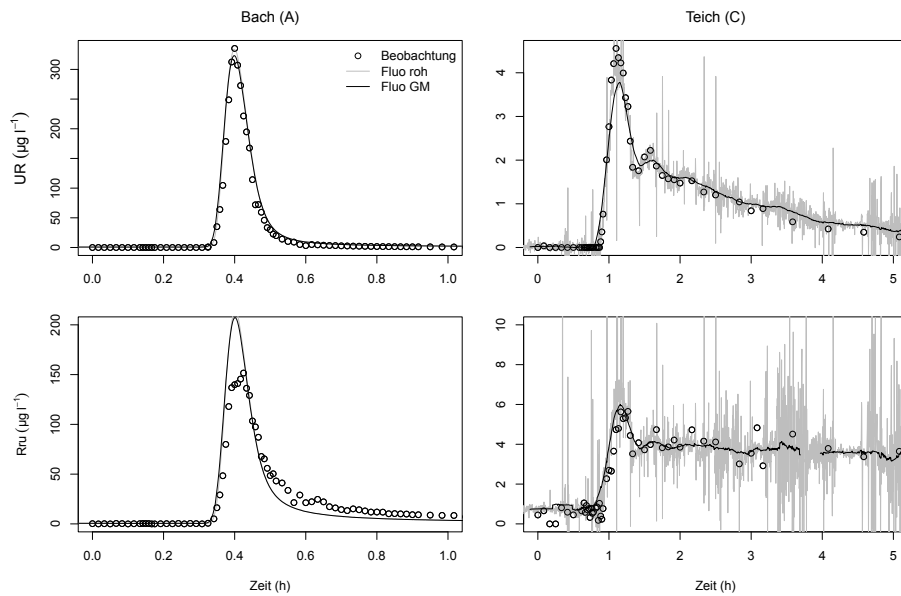
| Versuch | Messpunkt | $Br$<br>(%) | $UR$<br>(%) | $Raz$<br>(%) | $Rru$<br>(%) | $Raz + Rru$<br>(%) |
|---------|-----------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------------|
| I       | FF        | 98.5        | 86.7        | 64.5         | 1239         | 104.5              |
|         | Teich     | 79.5        | 36.6        | 49.5         | 1411         | 95.8               |
| II      | Bach      | 77.2        | 86.5        | 35.7         | 625          | 55.8               |
|         | FF        | 91.3        | 97.5        | 35.7         | 1536         | 86.7               |
|         | Teich     | 71.9        | 18.7        | 19.5         | 1183         | 59.1               |
| III     | Bach      | 97.3        | 77.8        | 72.4         | 1376         | 116                |
|         | FF        | 80.3        | 70.8        | 65.5         | 1765         | 123                |
|         | Teich     | 54          | 18          | 40.9         | 1310         | 84                 |

#### 4.2.2 Geländefluorometer

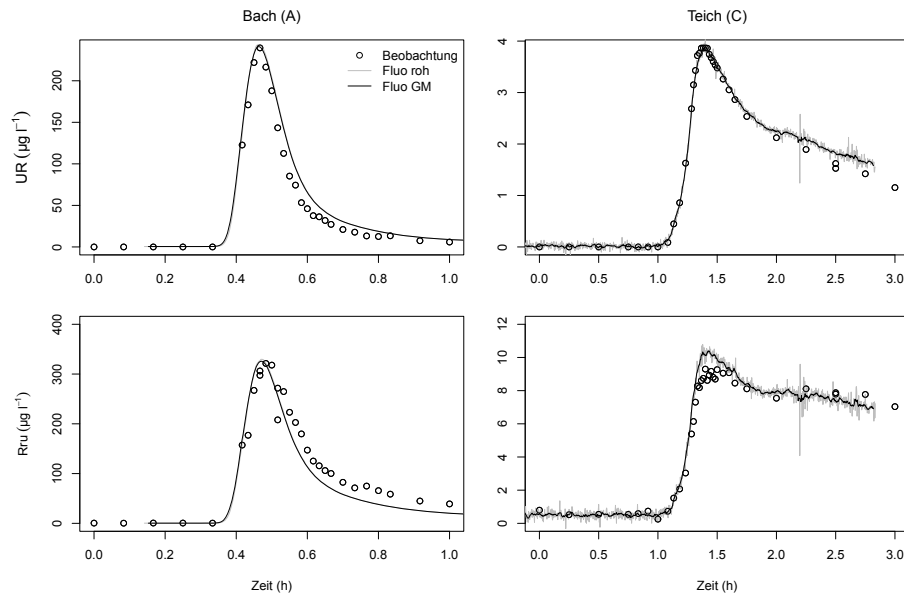
Die Anpassung der Fluorometerdaten an die fluoreszenzspektrometrisch gemessenen Durchgangskurven ist für die drei Versuche in den Abbildungen 4.8 bis 4.10 dargestellt. In den meisten Fällen lassen sich gute Anpassungen erreichen. In Versuch I (Abbildungen 4.8) können nicht beide Maxima gleichermaßen mit den Fluorometerdaten abgebildet werden. Im Fall von Rru liegt dies daran, dass das erste Maximum durch die polynomische Korrektur gekappt wurde. Dies gilt ebenso für das Rru Maximum im Bach bei Versuch II. Die beste Anpassung wird bei Versuch III erreicht. Die Daten von Messpunkt C unterhalb des Teichs weisen beträchtliche Schwankungen auf. Sie wurden daher zur besseren Beurteilung mit einem gleitenden Mittel geglättet.



**Abbildung 4.8:** Anpassung der Fluorometerdaten an die Spektrometerdaten bei Versuch I. Angesichts der starken Schwankungen im Fluorometersignal wurde dieses mithilfe eines gleitenden Mittels geglättet.



**Abbildung 4.9:** Anpassung der Fluorometerdaten an die Spektrometerdaten bei Versuch II. Angesichts der starken Schwankungen im Fluorometersignal wurde dieses mithilfe eines gleitenden Mittels geglättet.



**Abbildung 4.10:** Anpassung der Fluorometerdaten an die Spektrometerdaten bei Versuch III. Angesichts der starken Schwankungen im Fluorometersignal wurde dieses mithilfe eines gleitenden Mittels geglättet.

### 4.2.3 Abfluss

Die während der Versuche gemessenen Abflusswerte sind in Tabelle 4.3 dargestellt. Bei den drei Versuchen herrschten sehr unterschiedliche Abflussbedingungen, die eine Spannweite von 1,1 bis  $7,8 \text{ l s}^{-1}$  aufwiesen. Aufgrund des nicht-konservativen Verhaltens von Br wurde der Abfluss auf der Grundlage dieser Messwerte unter Berücksichtigung des Tracer-Rückерhalts abgeschätzt. Die Datengrundlage ist jedoch dürftig und kann die Dynamik des Abflusses nicht ausreichend wiedergeben. Insbesondere bei Versuch II wären mehr Messungen wünschenswert gewesen.

**Tabelle 4.3:** Abflussmessung

| Versuch | Uhrzeit        | Abfluss ( $\text{l s}^{-1}$ ) |           |           |        |
|---------|----------------|-------------------------------|-----------|-----------|--------|
|         |                | Messung 1                     | Messung 2 | Messung 3 | Mittel |
| I       | 09.06.16 10:55 | 6,6                           | 6,9       | 7,2       | 6,9    |
|         | 09.06.16 18:05 | 8,2                           | 8,3       | 6,7       | 7,8    |
| II      | 25.07.16 09:15 | 3,5                           | 2,8       | 3,3       | 3,2    |
| III     | 05.10.16 10:00 | 1,9                           | 1,5       | 1,6       | 1,7    |
|         | 05.10.16 14:30 | 1,1                           | 1,0       | 1,1       | 1,1    |
|         | 06.10.16 09:50 | 1,6                           | 1,5       | 1,6       | 1,6    |

#### 4.2.4 pH-Wert

Die gemessenen pH-Werte sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Im ersten Versuch zeigt sich zwar eine geringfügige Tendenz zur Abnahme entlang des Fließweges. Insgesamt liegen die Werte aber stabil im Bereich von pH 8, sodass für die eingesetzten Tracer eine maximale Fluoreszenzintensität gewährleistet war und keine diesbezüglichen Korrekturen notwendig wurden. Dies ist auf die Pufferwirkung des kalkhaltigen Lössbodens im Einzugsgebiet zurückzuführen.

**Tabelle 4.4:** pH-Werte während der Versuche

| Versuch | Uhrzeit        | pH-Wert      |               |             |
|---------|----------------|--------------|---------------|-------------|
|         |                | Feuchtfläche | Messkiste (B) | Auslauf (C) |
| I       | 09.06.16 13:00 | 7,8          | 8,0           | 8,1         |
|         | 10.06.16 10:00 | 8,0          | 8,1           | 8,0         |
| III     | 05.10.16 12:00 |              | 8,1           |             |
|         | 05.10.16 13:10 |              | 8,1           |             |
|         | 06.10.16 14:05 |              | 8,1           |             |

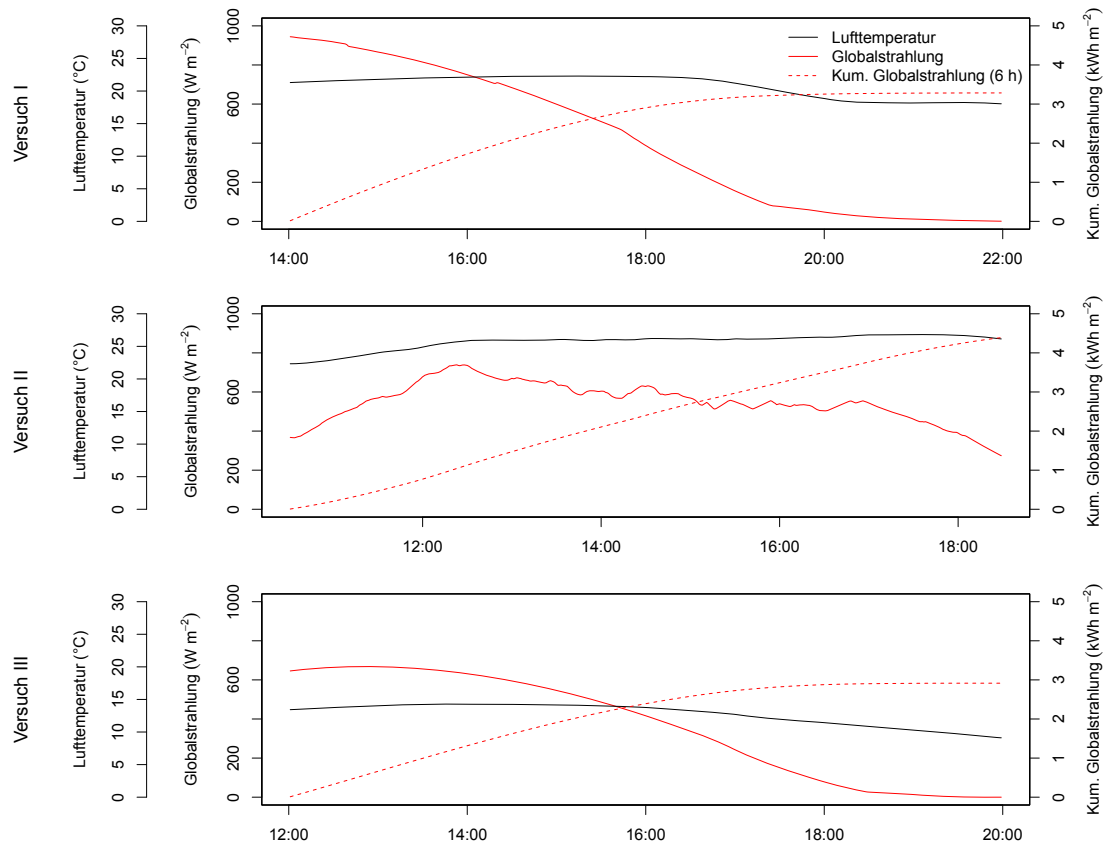
#### 4.2.5 Globalstrahlung

Abbildung 4.11 zeigt den Verlauf der Globalstrahlung während der Versuche. Versuch I und III fanden bei Sonnenstein statt, bei Versuch II ist um die Mittagszeit eine geringe Bewölkung festzustellen. Dennoch wurde bei diesem Versuch die höchste kumulative Globalstrahlung und die höchste Lufttemperatur gemessen. Die dargestellten Daten wurden nicht im Rahmen dieser Arbeit erhoben, sondern stammen von einer Klimamessstelle etwa 3 km südwestlich vom Untersuchungsgebiet (s. Abbildung 3.1).

#### 4.2.6 Sauerstoffkonzentration

Abbildung 4.12 zeigt die Sauerstoffkonzentration während der Versuche. Für Versuch I kann festgestellt werden, dass die Feuchtfläche und der Teich einem gegensätzlichen Regime unterliegen. Im Teich nimmt der Sauerstoffgehalt mit der Temperatur tagsüber zu und nachts wieder ab, obwohl die Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser bei höheren Temperaturen abnimmt. In der Feuchtfläche ist die Änderung sowohl der Konzentration als auch der Temperatur geringer, dennoch ist hier der umgekehrte Fall festzustellen.

Bei den Versuchen II und III wurden jeweils nur Ausschnitte aus diesem Tagesgang dokumentiert. Im Vergleich der drei Versuche wird der saisonale Verlauf der Wassertemperatur zwischen Juni (Versuch I) und Oktober (Versuch III) deutlich. Ein Teil der Änderung der absoluten Sauerstoffkonzentration zwischen den Versuchen ist vermutlich, ungeachtet des



**Abbildung 4.11:** Globalstrahlung und Temperatur während der ersten 6 Stunden der Versuche

unterschiedlichen Tagesgangs der Messpunkte, auf die Änderung der Wassertemperatur und der damit verbundenen Änderung der Sauerstofflöslichkeit im Wasser zurückzuführen.

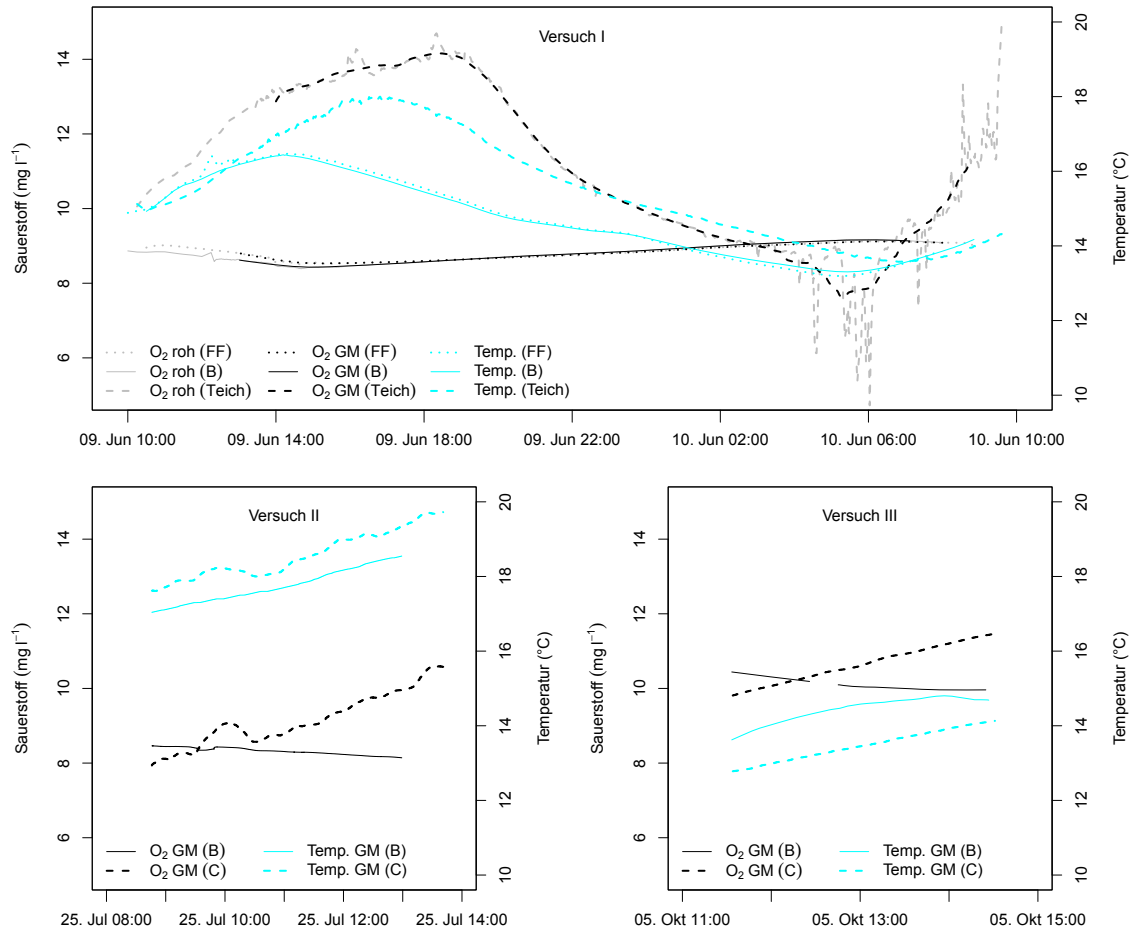
#### 4.2.7 Br-Tiefenprofile

Abbildung 4.13 zeigt die Tiefenprofile der Br-Konzentration im Teich, die bei Versuch II aufgenommen wurden. Die Daten deuten auf eine weitgehende Durchmischung des Teichs hin, mit einer geringen Abnahme der Konzentration mit dem horizontalen Abstand vom Zufluss. Eine Übersichtsrechnung zur Ermittlung der Br-Masse im Teich, bei der das Wasservolumen mit  $V = A \cdot \bar{h} = 115 \text{ m}^2 \cdot 1 \text{ m} = 115 \text{ m}^3$  und eine mittlere Konzentration von  $11 \text{ mg l}^{-1}$  angenommen wird, ergibt jedoch eine Br-Masse von  $1,26 \text{ kg}$ . Dieser Wert entspricht dem Fünffachen der Einspeisemasse von  $250 \text{ g NaBr}$ .

#### 4.2.8 Lichtabbau der Fluoreszenztracer

Abbildung 4.14 zeigt den Lichtabbau der Fluoreszenztracer im Referenzversuch. Für UR kann ein klarer Abbau festgestellt werden, der in Versuch I mit dem modifizierten exponentiellen Zerfallsgesetz und in Versuch II mit dem linearen Zerfallsgesetz am besten beschrieben

## 4 Ergebnisse



**Abbildung 4.12:** Wassertemperatur und Sauerstoffkonzentration während der Versuche. Die Daten wurden teilweise mithilfe eines gleitenden Mittels (GM) geglättet.

werden kann.

Die Konzentrationen von Raz und Rru streuen deutlich stärker als bei UR. In Versuch I ist, entgegen dem erwarteten Abbau, eine Zunahme von Raz und eine Abnahme von Rru zu beobachten. In Versuch II beginnt der Referenzversuch erst eine halbe Stunde nach der Tracereinspeisung. Zu diesem Zeitpunkt liegt die Rru-Konzentration bereits deutlich über der Raz-Konzentration, was bedeuten würde, dass bereits über die Hälfte des eingespeisten Raz zu Rru zerfallen ist. Während dieser Zeit ist der Tracer nur mit Bachwasser in Berührung gekommen. Die Ergebnisse für Raz und Rru aus dem Referenzversuch wurden daher als unrealistisch betrachtet und von einer Interpretation abgesehen.



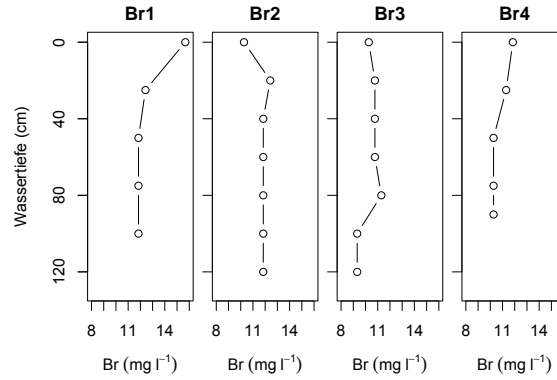


Abbildung 4.13: Br-Tiefenprofile

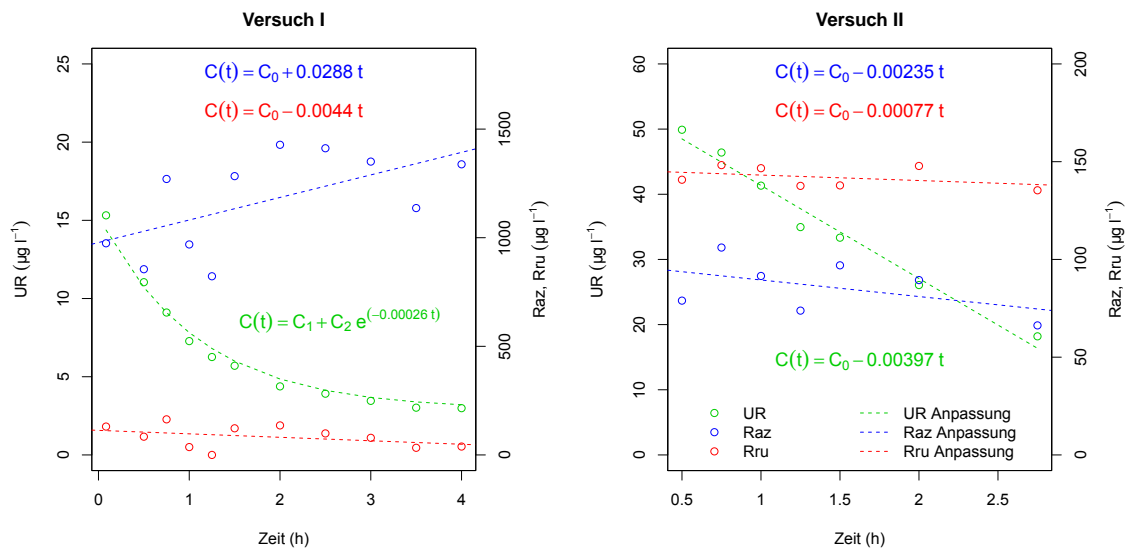
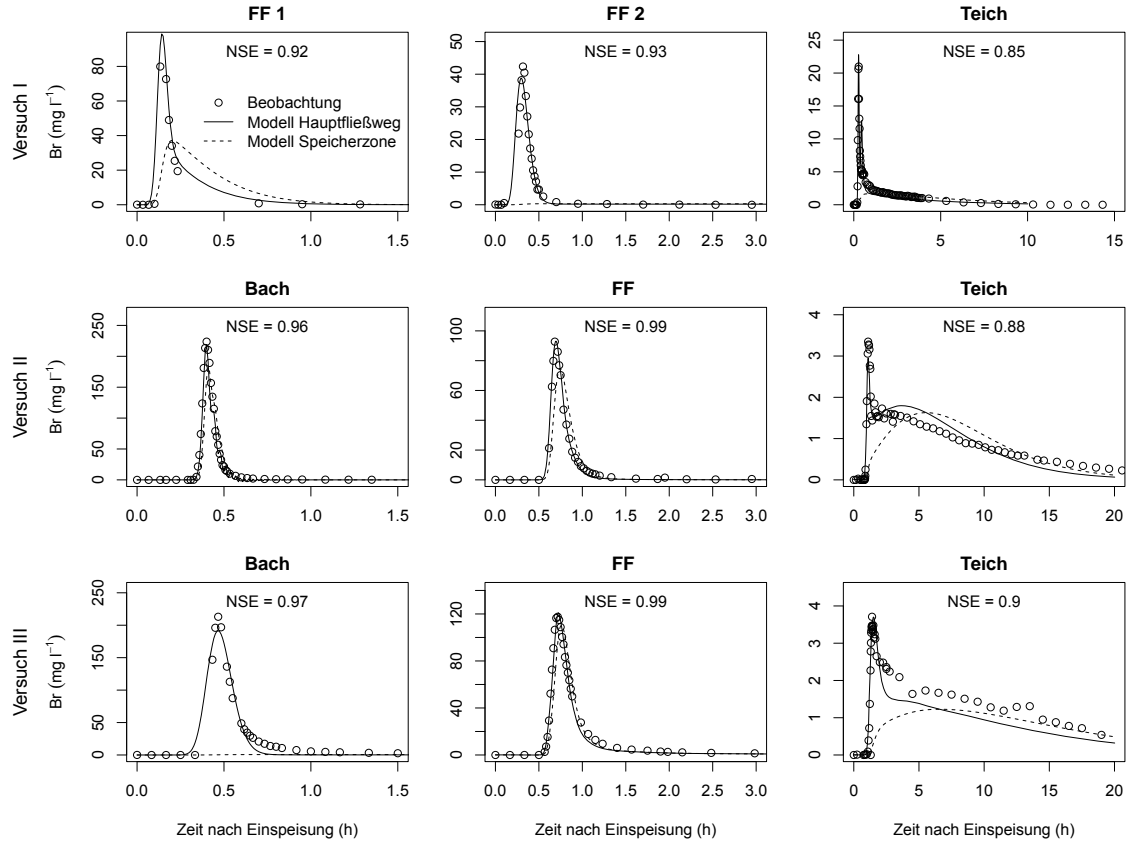


Abbildung 4.14: Referenzversuch zum Lichtabbau

## 4.3 Ergebnisse der Modellierung

Abbildung 4.15 zeigt jeweils die beste Modellanpassung an die Br-Durchgangskurven der drei Versuche. Im Bach und in der Feuchtfäche (FF) werden insgesamt sehr gute Anpassungen mit NSE-Werten über 0,9 erreicht. Die Modellgüte ist beim Durchgang unterhalb des Teichs etwas schlechter. Während die Maxima, zumindest was ihre Zeitpunkte betrifft, einigermaßen gut dargestellt werden, kommt es im Tailing zu deutlicheren Abweichungen des Modells von den Beobachtungen. Die NSE-Werte liegen hier zwischen 0,88 und 0,9.

Im Bach und in der Feuchtfäche folgt die Konzentration der Speicherzone derjenigen des Hauptfließwegs in den meisten Fällen mit einer geringen Verzögerung und Dämpfung nach. In Versuch I bei FF 2 und in Versuch III im Bach ist praktisch kein Br-Signale in der Speicherzone zu erkennen. Bei den Durchgängen im Teich verhält sich die Konzentration



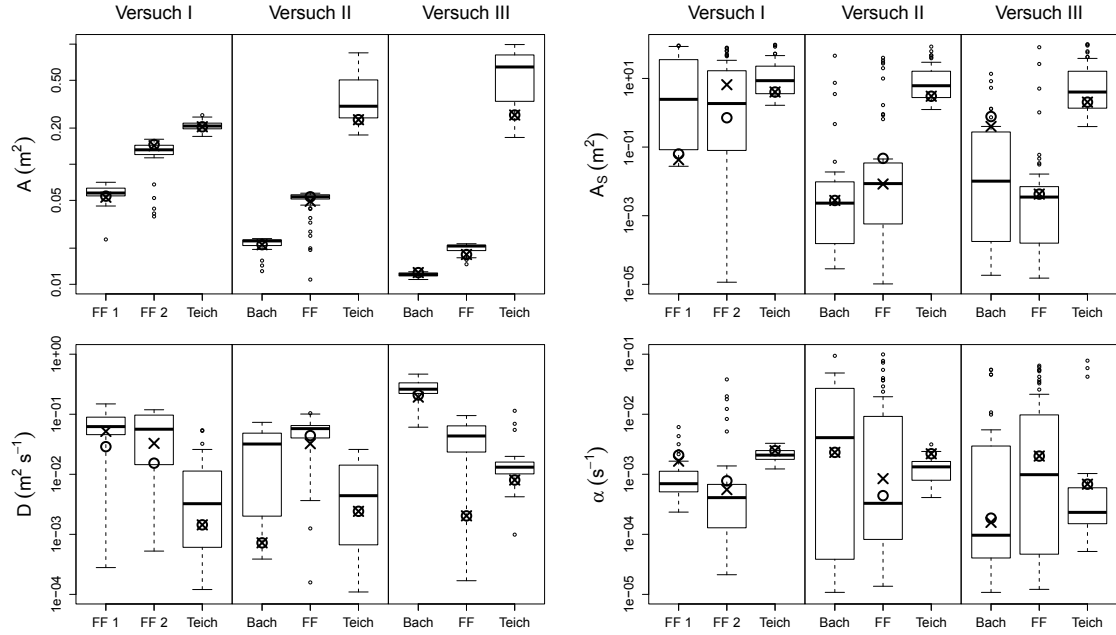
**Abbildung 4.15:** Beste Modellanpassung an die Br-Durchgangskurve des Bachs, der Feuchtfläche (FF) und des Teichs. In Versuch I wurde der Doppel-Peak in der Feuchtfläche in zwei Fließwege (FF 1 und FF 2) aufgeteilt, sodass diese getrennt modelliert werden konnten.

der Speicherzone in allen drei Versuchen deutlich träger als im Hauptkanal.

Die Parameter der besten Anpassung und ihre Streuung sind in Abbildung 4.16 dargestellt. Die Boxplots beschreiben die Verteilung der besten 0,1 % Parameterkombinationen aus 50000 Monte-Carlo-Läufen. Der Parameterwert des besten Monte-Carlo-Laufs ist mit 'x' und das Ergebnis der Optimierung mit OTIS-P mit 'o' markiert. Aufgrund der schweren Ablesbarkeit der logarithmischen Achsen sind die exakten Zahlenwerte der besten Parameterkombinationen zusätzlich in Tabelle A.1 aufgeführt.

Es zeigt sich, dass die einzelnen Parameter in sehr unterschiedlichem Maße identifizierbar sind. Die Querschnittsfläche des Hauptkanals  $A$  ist in den meisten Fällen klar bestimmbar, Ausnahmen stellen nur die Werte für den Teich in Versuch II und III dar. Bei den übrigen Parametern ist die Streuung teilweise deutlich größer. Insbesondere die Austauschrate  $\alpha$  kann nahezu beliebige Werte annehmen ohne sich negativ auf die Modellgüte auszuwirken.

Die Parameterwerte der besten Anpassung liegen meist zwischen dem ersten und dritten Quartil, d.h. innerhalb des umschlossenen Bereichs der Boxplots. Sie stimmen im All-



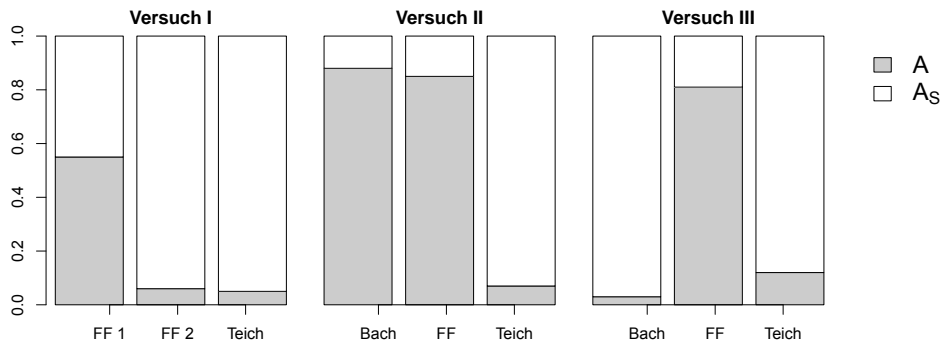
**Abbildung 4.16:** Boxplots der hydraulischen Parameter. Dargestellt sind die besten 0,1 % von 50000 Monte-Carlo-Läufen. Dabei stellt die dicke waagerechte Linie den Median und die waagerechten Grenzen der Box das 25 %- bzw. 75 %-Quantil dar. Die Antennen reichen bis zum letzten Datenpunkt innerhalb des 1,5 fachen Interquartilsabstands. Datenpunkte außerhalb dieses Bereichs werden als Ausreißer betrachtet und durch Kreise gekennzeichnet. Die Achsengrenzen geben den Parameterbereich der Kalibrierung an. Dieser wurde für alle Versuche konstant gehalten um die Identifizierbarkeit der Parameter vergleichen zu können. Der beste MC-Lauf ist jeweils mit 'x' und die Parameterwerte der OTIS-P-Optimierung mit 'o' gekennzeichnet.

gemeinen gut mit den besten Parameterwerten der OTIS-P-Optimierung überein, nur in Einzelfällen kommt es zu größeren Abweichungen. Bei stark schiefen Parameterverteilungen können die besten Werte auch außerhalb der Box liegen. Insbesondere bei der Dispersion  $D$  besitzen die besten Parameterwerte eine Tendenz unterhalb des Zentrums der Verteilung zu liegen. Zur detaillierten Beurteilung der Parameterverteilung ist diese im Anhang (A.10 - A.12) zu finden.

In Übereinstimmung mit den Beobachtungen vor Ort ist die Querschnittsfläche des Hauptkanals  $A$  im Bach am kleinsten und im Teich am größten. Während  $A$  im Bach und in der Feuchtfläche mit dem Abfluss stark abnimmt, bleibt der Wert für den Teich nahezu konstant. Der Querschnitt, der dem Hauptkanal im Freiwasserbereich des Teichs zugerechnet wird, ändert sich mit dem Abfluss offenbar nicht so stark wie der Fließquerschnitt in der Feuchtfläche und im Bach. Wenn man die besten Parameterwerte für die Querschnittsfläche der Speicherzone  $A_S$  betrachtet, ergibt sich ein ähnliches Muster. Bei niedrigen Abflüssen ist  $A_S$  im Teich deutlich höher als im Bach und in der Feuchtfläche. Bei Hochwasser wächst die Speicherzone in der Feuchtfläche, während sie im Teich konstant bleibt. Die Zunahme

des zur Verfügung stehenden Wasservolumens mit dem Abfluss ist im Teich, bedingt durch seine Geometrie, vergleichsweise klein. Die Dispersion  $D$  ist im Bach und in der Feuchtfäche tendenziell größer als im Teich. Für den Bach und den Teich kann bei Betrachtung der besten Parameter eine negative Korrelation mit dem Abfluss festgestellt werden. In der Feuchtfäche bleibt die Dispersion weitgehend konstant. Die Austauschrate  $\alpha$  ist aufgrund der starken Streuung im Bach und in der Feuchtfäche nur schwierig zu beurteilen. Im Teich ist die Streuung deutlich geringer, hier kann eine Abnahme der Austauschrate mit dem Abfluss festgestellt werden. Im Bach nimmt die Austauschrate ebenfalls tendenziell mit dem Abfluss ab, während sie in der Feuchtfäche konstant bleibt.

Abbildung 4.17 zeigt das Verhältnis der modellierten Querschnittsflächen des Hauptkanals und der Speicherzone. In der Feuchtfäche überwiegt der Anteil des Hauptkanals, im Teich überwiegt die Speicherzone. Im Bach wird das Verhältnis bei Versuch II vom Hauptkanal dominiert und bei Versuch III von der Speicherzone. Zudem ist sowohl in der Feuchtfäche als auch im Teich eine Zunahme des Flächenanteils der Speicherzone mit dem Abfluss zu erkennen.

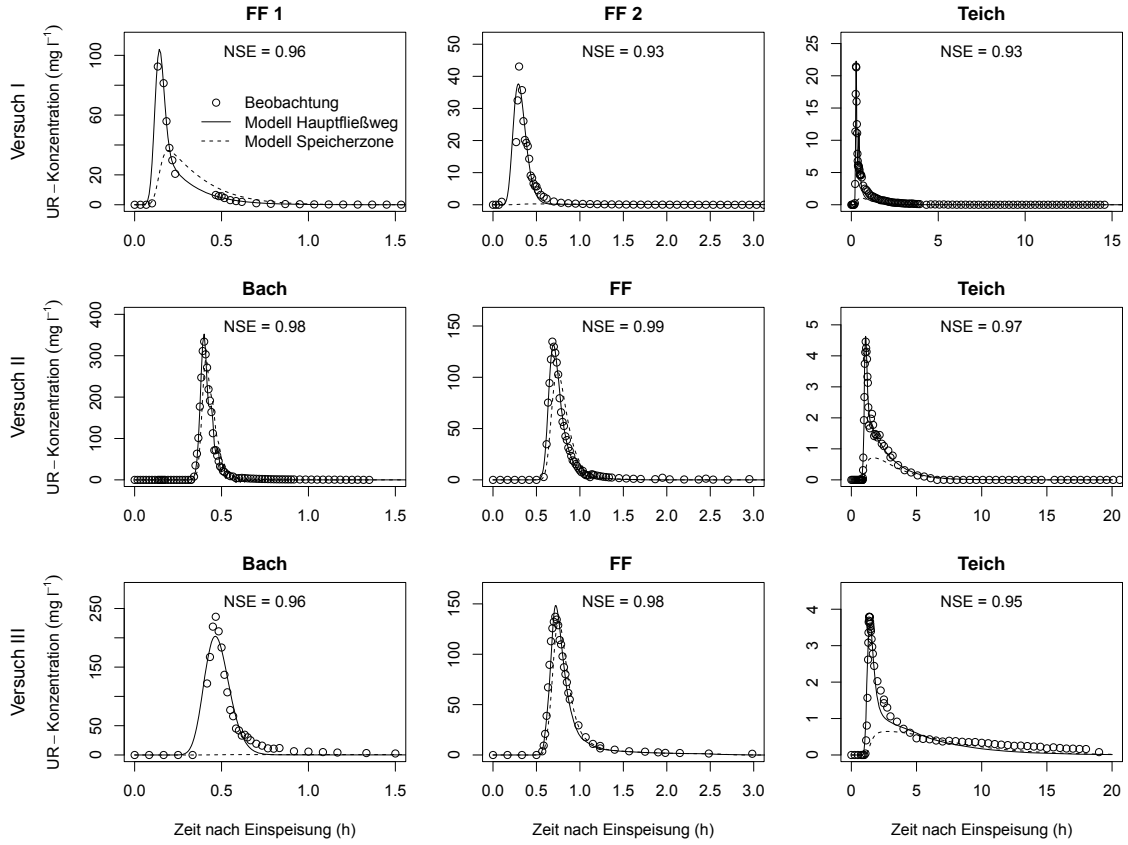


**Abbildung 4.17:** Verhältnis der modellierten Querschnittsflächen des Hauptkanals  $A$  und der Speicherzone  $A_S$  unter verschiedenen Abflussbedingungen bei den drei Versuchen

### 4.3.1 Lichtabbau

Abbildung 4.18 zeigt die besten Modellanpassungen für den Durchgang des lichtempfindlichen Tracers UR. Es werden an allen Messpunkten sehr hohe Modellgüten von über 0,9 erreicht. Allein im Auslauf des Teichs sind Abweichungen zwischen der Beobachtung und dem Modell zu erkennen.

Ähnlich wie schon bei der Modellierung von Br folgt die UR-Konzentration in der Speicherzone derjenigen im Hauptfließweg zeitlich verzögert und unterschiedlich stark gedämpft nach. Insbesondere im Teich verhält sie sich deutlich träger. Das Ausbleiben des Speicherzonensignals bei FF 2 in Versuch I und im Bach in Versuch III ist eine Folge der hydraulischen Modellanpassung und wurde bereits dort beobachtet.



**Abbildung 4.18:** Beste Modellanpassung an die UR-Durchgangskurve des Bachs, der Feuchtfläche (FF) und des Teichs. In Versuch I wurde der Doppel-Peak in der Feuchtfläche in zwei Fließwege (FF 1 und FF 2) aufgeteilt, sodass diese getrennt modelliert werden konnten.

Die durch die Anpassung ermittelten Parameter für den Lichtabbau sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Abbaurate im Hauptkanal  $\lambda$  ist sehr gut identifizierbar. Die gute Bestimmbarkeit von  $\lambda$  ist allerdings mit einer hohen Streuung von  $\lambda_S$  in der Speicherzone verbunden. Die einzige Ausnahme von dieser Regel bildet der Wert für den Teich in Versuch II. Dieser ist in der Speicherzone eng begrenzt und streut dafür im Hauptkanal.

Die besten Parameterwerte aus den Monte-Carlo-Läufen und der OTIS-P-Optimierung liegen im Hauptkanal meist im Zentrum der Parameterwerteverteilung. In der Speicherzone fallen sie aufgrund der starken Streuung nicht mit dem Median zusammen. Die OTIS-P-Parameter weichen in einigen Fällen deutlich von Monte-Carlo-Parametern ab und nehmen sogar Werte außerhalb der Achsengrenzen an. Diese sind entsprechend in den Boxplots nicht dargestellt, sondern in Tabelle A.2 zu finden.

In allen Experimenten ist  $\lambda$  im Teich am größten, gefolgt vom Bach und der Feuchtfläche. Diese Reihenfolge entspricht dem bei den Versuchen beobachteten Expositionsgrad. Beim Vergleich der drei Versuche fällt auf, dass die Werte grundsätzlich auf unterschiedlichen Ni-

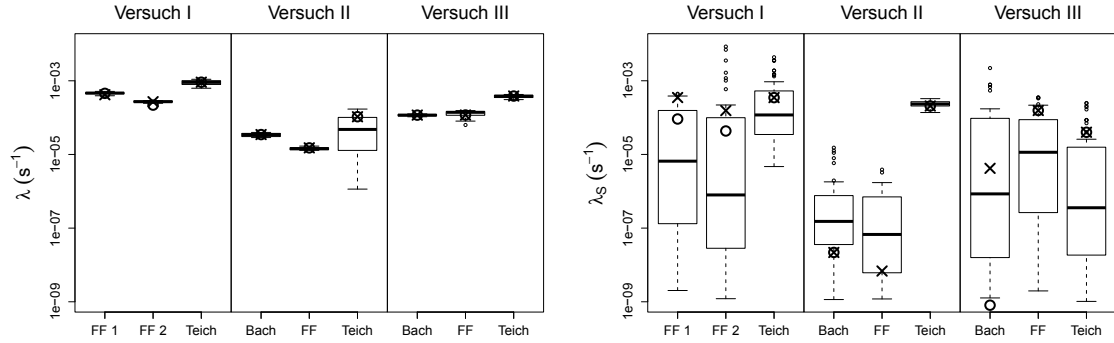
veaus liegen. Abbildung 4.20 zeigt, dass dies mit der Globalstrahlung während der Versuche erklärt werden kann. Bereits der Mittelwert über den Versuchszeitraum verdeutlicht das unterschiedliche Strahlungsniveau. Noch deutlicher wird der Zusammenhang bei den mit der Verweilzeitverteilung gewichteten Mittelwerten. Dabei wird die Strahlung zum Zeitpunkt des Konzentrationsmaximums stärker berücksichtigt als im Tailing. Bei Versuch I und III ist zu erkennen, dass sich der Tracerdurchgang im Teich aufgrund der späteren Einspeisung bis in die lichtschwachen Abend- und Nachtstunden hineinzieht (Abbildung 4.11). Die massive Abnahme bei Versuch III von der Feuchthfläche zum Teich, ist der kurzen Beprobung bei Messpunkt B geschuldet. Hier war der automatische Probennehmer über Nacht ausgefallen, sodass geringe Strahlungswerte kaum berücksichtigt werden. Beim Messpunkt C dagegen wurde die gesamte Nacht einbezogen und zudem aufgrund des ausgeprägten Tailings stärker gewichtet.

In Bezug auf die Mahd des Schilfs im Bach kann von Versuch II zu Versuch III eine absolute Zunahme der Abbaurate beobachtet werden. Betrachtet man jedoch das Verhältnis der Abbauraten im Bach und in der Feuchthfläche, zeigt sich, dass  $\lambda$  in der Feuchthfläche bei erhöhter Globalstrahlung in Versuch III stärker zunimmt als im Bach. Es kann daher, zumindest für den Hauptkanal, kein Effekt der Entfernung des Schilfs im Bach auf die Abbaurate bewiesen werden. Die simulierten Abbauraten in der Speicherzone  $\lambda_S$  sind durch starke Streuung geprägt. Die Werte der besten Parameter liegen oft in einem ähnlichen Bereich wie im Hauptkanal. Abweichungen nach unten könnten als Hinweis auf eine stärkere Beschattung der Speicherzone gedeutet werden. Solche Abweichungen sind vor allem bei Versuch II im Bach und in der Feuchthfläche sowie bei Versuch III im Teich festzustellen. Für den Teich konnte tatsächlich eine, im Vergleich zu früheren Versuchen, stärkere Bedeckung mit krautiger Vegetation beobachtet werden. Beim Bach macht sich hier möglicherweise die Entfernung des Schilfs bemerkbar. Für die Feuchthfläche kann kein Zusammenhang zwischen dem niedrigeren Wert und der beobachteten Vegetationsdichte hergestellt werden.

### 4.3.2 Mikrobieller Abbau

Die besten Modellanpassungen an die Raz-Durchgangskurven sind in Abbildung 4.21 dargestellt. Zwar werden für einige Durchgänge sehr gute Modellgüten erreicht, insbesondere im Teich kommt es aber zu deutlichen Abweichungen. Teilweise, z.B. im Teich in Versuch II, sind niedrige NSE-Werte durch Schwankungen in den Messwerten bedingt. In anderen Fällen, z.B. in FF 2 in Versuch I, ist kein offensichtlicher Grund für die unvollkommene Anpassung zu erkennen.

Die besten Parameterkombinationen aus den Monte-Carlo-Läufen sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Es zeigt sich, dass  $\lambda$  in den meisten Fällen deutlich eindeutiger identifizierbar ist als  $\lambda_S$ . Bei Versuch I in FF 2 und im Teich sowie bei Versuch II im Teich tritt der umgekehrte Fall ein. Die besten Monte-Carlo-Parameter treffen meist gut mit Werten der OTIS-P-Optimierung zusammen. In wenigen Fällen liegen letztere außerhalb des dargestell-

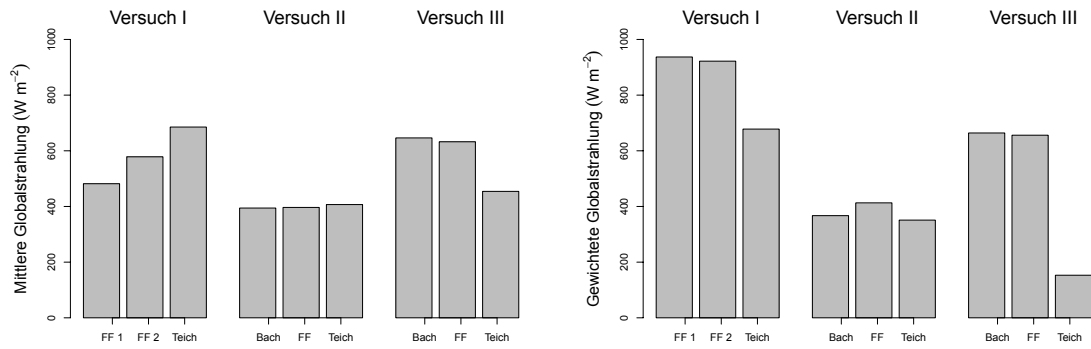


**Abbildung 4.19:** Boxplots der Lichtabbauparameter. Dargestellt sind das beste Prozent von 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Achsengrenzen geben den Parameterbereich an. Dieser wurde für alle Versuche konstant gehalten um die Identifizierbarkeit der Parameter vergleichen zu können. Der beste MC-Lauf ist jeweils mit 'x' und die Parameterwerte der OTIS-P-Optimierung mit 'o' gekennzeichnet.

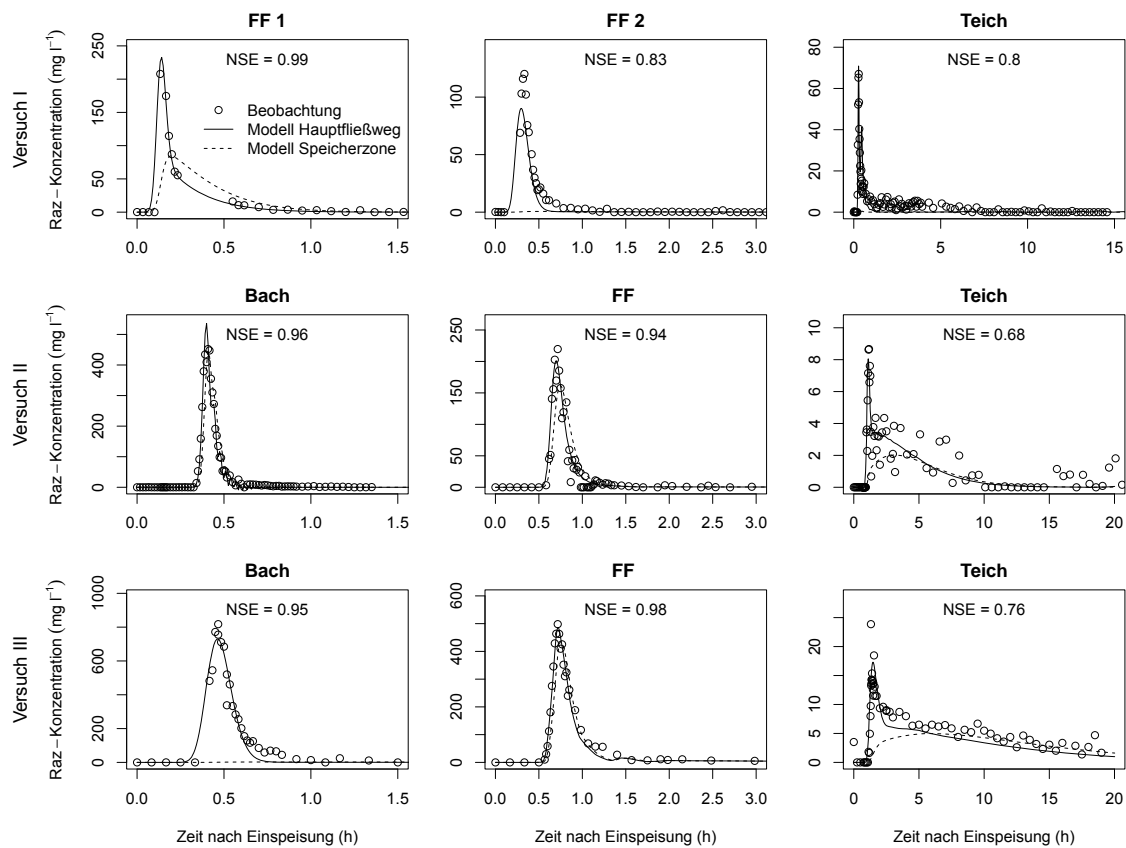
ten Bereichs. Die Zahlenwerte der Parameter finden sich in Tabelle A.3.

Hohe Abbauraten werden im Hauptkanal jeweils im ersten Fließabschnitt, d.h. bei Versuch I in FF 1 und bei Versuch II und III im Bach erreicht. Diese Beobachtung stimmt mit den dort beobachteten hohen Raz-Verlusten der Durchgangskurven überein. Bei Versuch I und II ist im Hauptkanal eine große Spannweite zwischen hohen Abbauraten im Bach und in der Feuchtfläche sowie niedrigen Werten im Teich beobachtet werden. In der Speicherzone verhält es sich umgekehrt. Hier sind die höchsten Werte im Teich zu verzeichnen, während  $\lambda_S$  in der Feuchtfläche und im Bach geringer ist. Bei Versuch III liegt  $\lambda$  für alle Abschnitte auf demselben Niveau.  $\lambda_S$  ist in der Feuchtfläche maximal und im Bach und im Teich geringer.

## 4 Ergebnisse

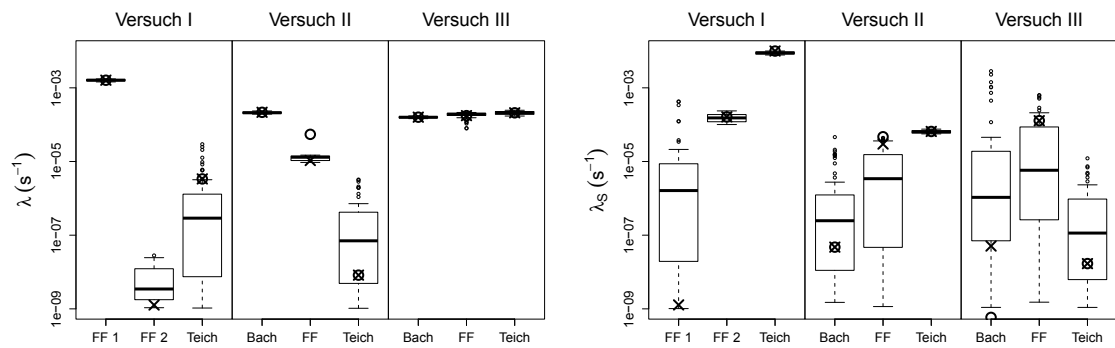


**Abbildung 4.20:** Globalstrahlung während der Tracerdurchgänge. Links ist der Mittelwert dargestellt. Da vor allem die Globalstrahlung während der Konzentrationsmaxima von Bedeutung ist, wurde sie im rechten Abbildungsteil mit der Aufenthaltszeitverteilung (E) gewichtet.



**Abbildung 4.21:** Beste Modellanpassung an die Raz-Durchgangskurve des Bachs, der Feuchtfläche (FF) und des Teichs. In Versuch I wurde der Doppel-Peak in der Feuchtfläche in zwei Fließwege (FF 1 und FF 2) aufgeteilt, sodass diese getrennt modelliert werden konnten.





**Abbildung 4.22:** Boxplots der Parameter für mikrobiellen Abbau. Dargestellt sind das beste Prozent von 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Achsengrenzen geben den Parameterbereich an. Dieser wurde für alle Versuche konstant gehalten um die Identifizierbarkeit der Parameter vergleichen zu können. Der beste MC-Lauf ist jeweils mit 'x' und die Parameterwerte der OTIS-P-Optimierung mit 'o' gekennzeichnet.

# 5 Diskussion

## 5.1 Beurteilung der Datengrundlage

### 5.1.1 Abfluss

Die absoluten Tracerkonzentrationen und damit die Rückerhalte sind von den Unsicherheiten bei der Abflussmessung betroffen. Das Verhältnis der wiedergefundenen Tracermasse zur Einspeisemasse ändert sich mit dem angenommenen Abfluss. Aufgrund der Proportionalität von Abfluss und Rückerhalt (s. Gleichung 4.2) ändert sich das Verhältnis der Rückerhalte zueinander jedoch nicht, sodass selbst bei unbekannten Abflüssen eine physikalisch sinnvolle Interpretation möglich ist. Nur im ersten Fließabschnitt ist das Problem für die Modellierung relevant, da hier nur die absolute (abflussunabhängige) Einspeisemasse als Input verwendet wird und nicht, wie bei den unterhalb gelegenen Abschnitten, der abflussabhängige Konzentrationsverlauf. Hier ist anzunehmen, dass die Schwankungen bei der Abflussmessung (s. Tabelle 4.3) zur resultierenden Gesamtunsicherheit beitragen.

### 5.1.2 Br als konservativer Tracer

Die Durchgangskurven von Br zeigen, dass Br sich in den drei Versuchen nur eingeschränkt konservativ verhalten hat. Wie von den Br-Tiefenprofilen bestätigt wird, ist vor allem im Teich ein großer Anteil verloren gegangen. Bei sehr geringen Fließgeschwindigkeiten ging aber auch in der Feuchthfläche ein beträchtlicher Anteil des Tracers verloren. Das Phänomen des nicht-konservativen Verhaltens von Br ist in der Literatur als Dichteeffekt bekannt (Schmid et al., 2004), der zum Absinken stark salzhaltigen Wassers führt, und wurde in künstlichen Feuchthflächen beispielsweise von Lange et al. (2011) und Keefe et al. (2004) beobachtet. Für die Auswertung der Versuche ergaben sich daraus zwei Probleme.

Erstens konnte aufgrund der nicht-konservativen Durchgänge der gemessene Abfluss nicht verifiziert werden. Während für alle Messpunkte unterhalb des Bachs bestimmt werden kann, wieviel der Tracer-Masse bei einem bestimmten angenommenen Abfluss verloren geht, ist dies für den Bach selbst nicht möglich. Die Unsicherheit des Abflusses ist also davon abhängig, wieviel Tracer zwischen der Einspeisung und dem ersten Messpunkt verlorengegangen ist. Aufgrund der beobachteten Durchgangskurven in den übrigen Fließabschnitten kann angenommen werden, dass der Br-Verlust im Bach bei hohen Abflüssen kleiner ist als bei niedrigen. Dennoch bleibt hier eine gewisse Unsicherheit bestehen.

Zweitens führte die Modellierung mit den nicht-konservativen Br-Daten zur Unterschätzung des photochemischen und mikrobiellen Abbaus. Bei diesbezüglichen Versuchen zeigte sich, dass immer dann, wenn der zurückgehaltene Anteil von Br größer war als der abgebaute Anteil von UR, die Lichtabbaurate null wurde. Die Br-Daten konnten durch Manipulation der Eingangsdaten für die Modellierung so angepasst werden, dass für die Ermittlung der hydraulischen Parameter der konservative Transport gewährleistet war.

### 5.1.3 Kalibrierung

Eine weitere potentielle Quelle von Unsicherheiten für die Fluoreszenztracer sind Fehler bei der Kalibrierung. Die ermittelten Kalibrierfunktionen des ersten und der anderen beiden Versuchen weichen in Bezug auf Raz und Rru etwa um den Faktor zwei voneinander ab (s. Abbildung A.1). Zwischen Versuch II und III liegt die Abweichung von UR und Raz dagegen nur bei 10 %, die von Rru mit 3,6 % noch darunter. Diese Schwankung ist dadurch zu erklären, dass das bei Versuch I verwendete Raz aus einer anderen Produktionscharge stammte als bei Versuch II und III. Die enthaltene Farbstoffmenge wird vom Hersteller ungenau mit  $> 75 \%$  (Alfa Aesar, 2016) angegeben. Es handelt sich also vermutlich um produktionsbedingte Abweichungen. Die Kalibrierfunktionen sind für Raz bis zu einer Konzentration von etwa  $500 \mu\text{g l}^{-1}$  und für Rru bis zu einer Konzentration etwa  $20 \mu\text{g l}^{-1}$  linear und folgen dann einem exponentiellen Verlauf. Der große Unterschied zwischen Raz und Rru ist zwar wegen der unterschiedlichen Quantenausbeute der beiden Stoffe nicht weiter verwunderlich (s. Tabelle 3.1), steht aber im Gegensatz zu den Untersuchungen von Lemke et al. (2013b), die für beide Tracer, unabhängig von der Messmethode, einen linearen Zusammenhang bis zu Konzentrationen von  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  fanden. Es ist daher zu befürchten, dass die Angabe der produktionsbedingten Rru-Kontamination des verwendeten Resazurins von 3.6 %, die für die vorliegende Arbeit von Mok (2014) übernommen wurde, falsch ist. Die absoluten Raz- und Rru-Konzentrationen wären dann zwar falsch, für die Modellierung des Abbaus von Raz oder der Produktion von Rru hätte dies keine Auswirkungen. Eine gemeinsame Modellierung ist dagegen bei unbekanntem Anfangsverhältnis nicht sinnvoll.

### 5.1.4 Datenkorrektur

Die größten Unsicherheiten betreffen die Analyse von Raz und Rru. UR kann bei höheren Fluoreszenzintensitäten linear kalibriert werden und verhält sich aufgrund seines entsprechend größeren Peaks (vgl. Abbildung ??) robuster gegen Schwankungen des Hintergrundes als Raz und Rru. Während alle Korrekturansätze für UR zu denselben Resultaten kommen, produziert für Raz/Rru kein Ansatz konsistente Ergebnisse. Die lineare Korrektur unterschätzt in fast allen Fällen die Konzentration und löscht ganze Maxima aus. Die exponentielle Korrektur überschätzt die Konzentration. Die polynomische Korrektur liefert meist die plausibelsten Werte und wurde daher auf alle Daten angewendet. Dadurch bleibt zwar die Vergleichbarkeit gewährleistet, die Korrektur führt aber auch zu Artefakten. Durch die

Anpassung der Fluorometerdaten (Abbildungen 4.8-4.9) und den Vergleich mit den anderen Korrekturen (z.B. Abbildung 4.1) ist belegbar, dass die polynomische Korrektur in manchen Fällen die Konzentrationsmaxima kappt. Der Vergleich mit den anderen Korrekturen zeigt außerdem, dass die niedrigen Rückerhalte von Raz in Versuch II ebenfalls höchstwahrscheinlich der Korrektur zuzuschreiben sind (Abbildung A.5, 4.2 und A.8). Die Zunahme des Gesamtrückerhalts von Raz und Rru zwischen Messpunkt A und Messpunkt B bei Versuch II und III deutet auf die Überschätzung der Rru-Konzentration hin. Der Rru-Rückerhalt nimmt zwischen den Messpunkten stärker zu als der Raz-Rückerhalt abnimmt (s. Tabelle 4.2). Die Rückerhalte von über 100 % in Versuch III unterstützen diese Vermutung. Theoretisch könnten die hohen Rückerhalte auch auf eine Überschätzung des Abflusses zurückzuführen sein. Der für die Berechnung veranschlagte Wert von  $1,2 \text{ l s}^{-1}$  liegt aber bereits im unteren Bereich der gemessenen Abflüsse (s. Tabelle 4.3), sodass ein noch geringerer Wert unwahrscheinlich erscheint. Die korrigierten Raz/Rru-Daten sind daher mit Vorsicht zu behandeln. Bei Versuch III führen die exponentielle und die polynomische Korrektur zu sehr ähnlichen Konzentrationen. Auch der Vergleich mit den Fluorometerdaten (Abbildung 4.10) offenbart keine Verzerrung. Die Daten von Versuch III werden daher als die robustesten betrachtet.

## 5.2 Hydraulik

Die mithilfe des Monte-Carlo-Ansatzes ermittelten hydraulischen Parameter und ihre Unsicherheit können dank der Verwendung des gleichen Parameterbereichs direkt miteinander verglichen werden. Die Randbedingungen der Modellierung unterschieden sich durch den Abfluss während des Experiments, die eingespeiste Tracer-Masse und den Zeitpunkt der Einspeisung. Die Parameter sind in unterschiedlichem Maße identifizierbar. Insbesondere die gut identifizierbaren Parameter lassen sich physikalisch sinnvoll in Bezug auf beobachtete Änderungen des Systems interpretieren.

Die gute Identifizierbarkeit der Querschnittsfläche  $A$  ergibt sich aus ihrer Rolle im Advektionsterm von Gleichung 3.9. Sie bestimmt zusammen mit dem Abfluss die Fließgeschwindigkeit im Modell. Da diese anhand des Zeitpunktes des Maximums gut aus den Tracerdurchgangskurven bestimmbar ist, folgt auch für  $A$  eine vergleichsweise eindeutige Bestimmbarkeit (Keefe et al., 2010).

Die Verschiebung des Verhältnisses von  $A$  und  $A_S$  mit dem Abfluss zugunsten der Speicherzone deutet auf eine Zunahme der Differenzierung in präferentielle Fließwege einerseits und Totzonen andererseits hin. Die Zunahme der Speicherzone zwischen Versuch II und III steht im Gegensatz zu dem aufgrund der Ausräumung des Baches erwarteten Effekt. Die Beurteilung der entsprechenden Parameterverteilungen A.12 zeigt, dass dies auf eine zu geringe Zahl an Monte-Carlo-Läufen bzw. einen zu weiten Parameterbereich bei der Modellierung von  $A_S$  zurückzuführen sein könnte.

Die große Unsicherheit bei der Querschnittsfläche der Speicherzone und der Austauschrate wurde bei (Kelleher et al., 2013) ähnlich für einen Gebirgsbach festgestellt. Wlostowski et al. (2013) zeigten, dass die Identifizierbarkeit der OTIS-Parameter von der Art der Tracer-Einspeisung abhängig ist. Bei impulsartiger Einspeisung wurden hohe Bestimmbarkeiten der Dispersion erreicht, während eine kontinuierliche Einspeisung eindeutige Ergebnisse für die Austauschrate  $\alpha$  lieferte. Es kann daher angenommen werden, dass die beträchtlichen Unsicherheiten von  $\alpha$  in der vorliegenden Arbeit dem Versuchsdesign geschuldet sind.

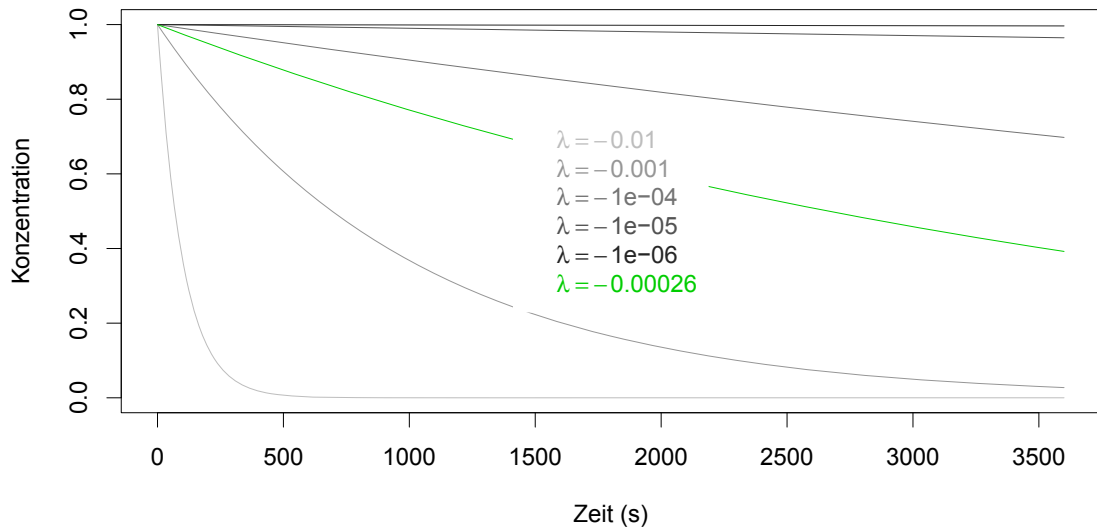
## 5.3 Lichtabbau

Die ermittelten Parameterwerte für den Lichtabbau stimmen größenordnungsmäßig gut mit den Ergebnissen von Schuetz et al. (2012) überein. Hier wie dort passt der Unterschied der Abbauraten im Hauptkanal und in der Speicherzone zum Modellkonzept von OTIS, da in der Speicherzone eine stärkere Beschattung erwartet werden kann. Die Beschattung spiegelt sich auch beim Vergleich der Abschnitte in den niedrigeren Abbauraten der Feuchtfläche und des Bachs wieder.

Während bei Schuetz et al. (2012) im Sommer keine weitere Zunahme des Abbaus mit der Globalstrahlung festgestellt wurde, liefert die vorliegende Arbeit deutliche Hinweise für einen Zusammenhang. Dies kann durch die unterschiedliche Einbeziehung der Globalstrahlung erklärt werden. Die Kumulation der Globalstrahlung über die Versuchsdauer führt zu gänzlich anderen Mustern (höchste kum. Globalstrahlung bei Versuch II, s. Abbildung 4.11) als die Berechnung eines mit der Aufenthaltswahrscheinlichkeit gewichteten Mittels. Letzteres berücksichtigt die Globalstrahlung zum Zeitpunkt des Konzentrationsmaximums stärker und stellt daher ein besseres Maß für die Globalstrahlung, der der Tracer während des Versuchs ausgesetzt ist, dar. Die starke Abweichung des gewichteten Strahlungsmittelwertes des Bachs und der Feuchtfläche vom Teich ist teilweise der unterschiedlich langen Beprobung und der damit verbundenen unterschiedlichen Berücksichtigung der lichtschwachen Abend- und Nachtstunden zuzuschreiben, wirft aber auch die Frage der direkten Vergleichbarkeit der Tracerdurchgänge bei dem gewählten experimentellen Design auf.

Die aus dem Referenzversuch ermittelte Abbaurate liegt im Größenordnungsbereich der Modellparameter. In Übereinstimmung mit Gutowski et al. (2015) lieferte das modifizierte exponentielle Zerfallsgesetz bei der vorliegenden Konzentration in Versuch I die beste Anpassung an die Daten. Der lineare Zusammenhang bei Versuch II ist auf die kurze Versuchsdauer von nur 2,25 h zurückzuführen und sollte daher nicht überbewertet werden. Betrachtet man die exakten Werte, ist festzustellen, dass die in Versuch II ermittelte Abbaurate von den Modellparametern noch übertroffen wird. Eine Erklärung dafür könnte die Beschattung der Tracer-Lösung im Referenzversuch durch den Rand des Eimers sein.

Zur anschaulichen Beurteilung der Plausibilität der Parameterwerte ist die Konzentrationsabnahme bei verschiedenen exemplarischen Zerfallsraten in Abbildung 5.1 dargestellt.



**Abbildung 5.1:** Konzentrationsabnahme bei exemplarischen Zerfallsraten. Grün ist die Lichtabbaurate aus dem Referenzversuch (Versuch I) dargestellt.

Parameterwerte für  $\lambda$ , die deutlich über der im Referenzversuch ermittelten Abbaurate liegen, müssen als unrealistisch betrachtet werden. Parameterwerte unter  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  führen dagegen im Versuchszeitraum zu keinem nennenswerten Abbau. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Modellierung physikalisch sinnvolle Ergebnisse geliefert hat, die mit den Beobachtungen vor Ort und den Ergebnissen anderer Studien in Einklang stehen.

## 5.4 Mikrobieller Abbau

Der Tagesgang der Sauerstoffkonzentration deutet auf mikrobielle Aktivität in der Feuchtfäche hin. Im Teich kann der beobachtete Tagesgang der Sauerstoffkonzentration durch die photosynthetische Aktivität der Algen erklärt werden. Die in der Feuchtfäche tagsüber beobachtete (geringe) Abnahme könnte ein Hinweis auf die unter Sauerstoffzehrung stattfindende Zersetzung organischen Materials sein. Aufgrund des beobachteten Sauerstofftagesgangs sowie der, wegen der geringen Wassertiefe, günstigen Bedingungen für Wasser-Sediment-Interaktionen und auch aufgrund der dichten Vegetation kann vermutet werden, dass in der Feuchtfäche eine besonders hohe mikrobiologische Aktivität herrscht (Vymazal and Brezinova, 2015), die zu hohen Abbauraten von Raz führt. Dies spiegelt sich in den moderaten Modellparametern jedoch kaum wider. Nur bei Versuch I ist die Abbaurate in der Feuchtfäche deutlich höher als in den übrigen Abschnitten. Bei Versuch I und II ist die Identifizierbarkeit eine Funktion des Verhältnisses von  $A$  und  $A_S$  (vgl. Abbildung 4.17). Je nachdem, ob der Hauptkanal oder die Speicherzone größer ist, ist die mikrobiologische Abbaurate entweder in dem einen oder dem anderen Kompartiment besser eingrenzbar. Bei

Versuch III wiederholt sich das beim Lichtabbau beobachtete Muster von gut identifizierbaren Parametern im Hauptkanal und einer stärkeren Streuung in der Speicherzone.

Die Interpretierbarkeit der Modellparameter als mikrobielle Abbauraten wird außerdem dadurch eingeschränkt, dass sowohl Raz als auch Rru von Sorption an Sedimenten betroffen sind. Lemke et al. (2014) zufolge kann bei Konzentrationen, die bei Geländeexperimenten üblicherweise auftreten, von einem linearen Sorptionsverhalten ausgegangen werden. Aufgrund der Unsicherheiten der Daten war es nicht möglich die Sorption anhand des Gesamtrückhalts von Raz und Rru abzuschätzen. Sie konnte daher nicht explizit bei der Modellierung berücksichtigt werden, sodass die modellierte Abbaurate die Summe von Sorption und mikrobiellem Abbau beschreibt. Dies könnte eine Erklärung für die außerordentlich hohe Abbauraten in der Speicherzone des Teichs bei Versuch I sein.

Während die Modellparameter von Versuch I und II stark schwanken und die Datengrundlage hier als besonders unsicher bewertet wird, sind die ermittelten Abbauraten bei Versuch III größenordnungsmäßig mit Ergebnissen anderer Experimente vergleichbar. Lemke et al. (2014) fanden bei pH 7 Umbauraten von Raz zu Rru zwischen  $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  und  $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  sowie bei pH 9 zwischen  $4,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $7,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ . Bei Versuch III wurde ein pH-Wert von 8,1 gemessen. Die für den Hauptkanal berechnete Raz-Abbaurrate lag für alle Abschnitte des Untersuchungssystems zwischen den genannten Bereichen. In Bezug auf die Speicherzone weichen die Werte im Bach und im Teich nach unten ab.

Im Hauptkanal der drei Abschnitte sind kaum Unterschiede festzustellen. Die Abbaurate der Speicherzone ist in der Feuchtfläche größer als in den übrigen Abschnitten. Die Werte liegen unter denen des Hauptkanals, können aber als Hinweis auf eine erhöhte mikrobiologische Aktivität in der Speicherzone der Feuchtfläche im Vergleich zum Bach und zum Teich gedeutet werden. Trotz der hohen Abbauraten im Hauptkanal ist in der Speicherzone aufgrund der längeren Aufenthaltszeit, bezogen auf die Massenbilanz, von einem stärkeren Abbau auszugehen.

## 5.5 Auswirkungen von Systemveränderungen

Der Vergleich der hydraulischen Parameter für die Feuchtfläche mit den Ergebnissen von (Lange et al., 2011) zeigt, dass es zu deutlichen Änderungen der hydraulischen Eigenschaften gekommen ist. Der Abfluss lag bei (Lange et al., 2011) bei  $5,7 \text{ l s}^{-1}$ , trotzdem ist die mittlere Fließgeschwindigkeit kleiner als bei Niedrigwasser in den aktuellen Versuchen. Dies zeigt, dass das Wasser heute direkter durch die Fläche fließt. Die höhere Aufenthaltszeit bei den aktuellen Versuchen ist auf die längere Fließstrecke zurückzuführen. Auch die Abnahme der Varianz der Aufenthaltszeitverteilung  $\sigma^2$  trotz des längeren Fließwegs (der Wert in Tabelle 4.1 berücksichtigt auch den Bach) bei den aktuellen Versuchen ist ein Hinweis auf die Zunahme des Anteils präferentieller Fließwege in der Feuchtfläche. Der effektive Volumenanteil  $\varepsilon$  und die hydraulische Effizienz  $\lambda_{eff}$  nehmen bei steigendem Abfluss ab, wobei sich

die Werte von (Lange et al., 2011) gut in die Abflussreihe integrieren. Hier kann zwar eine Zunahme des präferentiellen Fließanteils mit dem Abfluss aber keine Veränderung zu den aktuellen Versuchen festgestellt werden, weil die Effekte des Volumens und des Abflusses bei der Berechnung der nominalen Aufenthaltszeit  $t_N$  nicht unterschieden werden können.

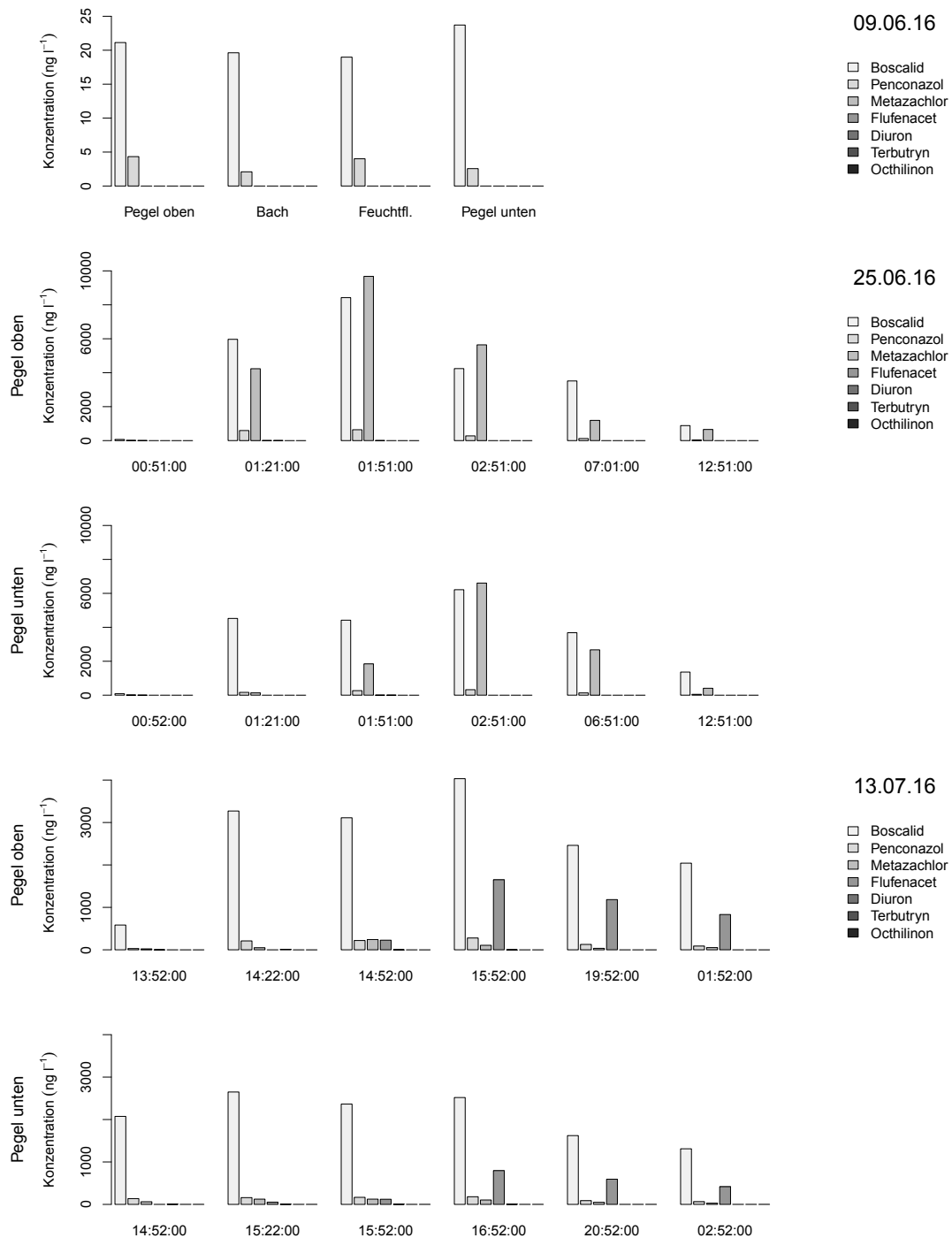
Auch die Systemveränderungen während der Laufzeit dieser Arbeit spiegeln sich nicht in der Hydraulik wieder. Es kann zwar eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit im Bach nach der Ausräumung vermutet werden, diese konnte aber nicht nachgewiesen werden, da der erwartete Effekt von einer Abnahme des Abflusses überschattet wurde. Die Auswirkungen der Entfernung des Schilfs auf die Lichtabbaurate ist ebenfalls gering. Im Hauptkanal ist zwar eine Zunahme zu verzeichnen, diese ist aber, wie das Verhältnis von Bach und Feuchtfäche zeigt, wahrscheinlich überwiegend auf das höhere Strahlungsniveau bei Versuch III zurückzuführen. In der Speicherzone deuten die Mediane zwar ebenfalls auf eine Zunahme hin, aber die Streuung ist erheblich größer. Insgesamt dominiert die Globalstrahlung die Lichtabbauraten und überdeckt dabei kleinere Effekte. Zudem ist die Abbaurate im Bach, wie bereits erwähnt, von den Unsicherheiten des Abflusses am stärksten betroffen.

### 5.6 Vergleich mit Pestiziden

Abbildung 5.2 zeigt die Konzentration von sieben Pestiziden unmittelbar vor Versuch I am 09.06.16 und während zwei Niederschlagsereignissen. Es handelt sich um vorläufige Daten, die von den MUTReWA-Projektpartnern zur Verfügung gestellt wurden. Auffällig ist der große Konzentrationsunterschied zwischen den Proben bei Versuch I und der ereignisbezogenen Beprobung, bei der um mehrere Größenordnungen höhere Werte erreicht wurden. Die Pestizidkonzentration bei den Ereignisproben ist mit den gemessenen Tracerkonzentrationen durchaus vergleichbar. Bei den Proben von Versuch I ist keine Abnahme der beiden Fungizide Boscalid und Penconazol bei der Passage des Untersuchungsgebietes zu erkennen. Bei den ereignisbezogenen Proben erscheinen zusätzlich die Herbizide Metazachlor und Flufenacet. Hier ist für alle Pestizide eine deutliche Abnahme der Maximalkonzentration zu beobachten.

Das Ausbleiben von Abbau bei den niedrigen Konzentration kann bei den Referenztracern nicht beobachtet werden. Zwar wurde beim Referenzversuch zum Lichtabbau ebenfalls unterhalb einer Schwellenkonzentration kein nennenswerter Abbau festgestellt, die Pestizidkonzentrationen bei Versuch I lagen aber um mehrere Größenordnungen unter den Tracerkonzentrationen und auch unter Nachweisgrenze des Fluoreszenzspektrometers. Auch bezüglich des mikrobiellen Abbaus wird in der Literatur von Schwellenkonzentrationen für den Abbau von Pestiziden berichtet (Fenner et al., 2013), etwa im Grundwasser, wo Pestizide über Jahrzehnte überdauern können, obwohl das Potential für ihren Abbau grundsätzlich vorhanden ist (Janniche et al., 2012).





**Abbildung 5.2:** Konzentrationen von sieben Pestiziden unmittelbar vor Versuch I (09.06.16) und während zwei Niederschlagsereignissen (25.06.16 und 13.07.16). Die vorläufigen Daten wurden von den MutReWa-Projektpartnern (Oliver Olsson und Birte Hensen) zur Verfügung gestellt.

## 6 Schlussfolgerungen

Ziel der Arbeit war die Charakterisierung des Untersuchungsgebiets in Bezug auf das Potential für die Transformation von Pestiziden. Es konnte gezeigt werden, dass die Verweilzeit für das Gesamtsystem im Vergleich zu früheren Untersuchungen deutlich zugenommen hat. Verantwortlich dafür ist der neu angelegte Retentionsteich. In der Feuchtfäche ist dagegen eine Zunahme der Fließgeschwindigkeit zu beobachten, die als Hinweis auf eine sukzessionsbedingte Sedimentation und eine damit verbundene stärkere Ausbildung präferentieller Fließwege gedeutet wird.

Aus der Verschiebung des Verhältnisses der Modellparameter  $A$  und  $A_S$  zugunsten der Speicherzone wird abgeleitet, dass es bei hohen Abflüssen zu einer ausgeprägteren Differenzierung in präferentielle Fließwege einerseits und Totwasserzonen andererseits kommt. Dieser Zusammenhang gilt vor allem in der Feuchtfäche, in geringerem Maße aber auch im Teich. Für die Transformation von Pestiziden bedeutet dies, dass ein Teil der Pestizidfracht in Totzonen zeitweise festgehalten wird und den dort stattfindenden Prozessen unterliegt. Der Großteil passiert die Feuchtfäche aber aufgrund der hohen Geschwindigkeit in den präferentiellen Fließbereichen schneller als bei niedrigen Abflüssen, sodass bei hohen Abflüssen insgesamt ungünstigere hydraulische Bedingungen für den Rückhalt von Pestiziden herrschen.

In Bezug auf den photolytischen Abbau wird festgestellt, dass die modellierten Abbauraten eine Funktion der Globalstrahlung sind. Es konnten Unterschiede der Abbauraten in den einzelnen Abschnitten aufgrund der Beschattung beobachtet werden. Diese sind kleiner als die Unterschiede, die durch das unterschiedliche Strahlungsniveau an den Versuchstagen verursacht werden. Dennoch kann für den Teich das größte photolytische Abbaupotential festgestellt werden. Kleinere Systemveränderungen, wie die Entfernung des Schilfs im Bach oder die variable Vegetationsbedeckungen des Teichs, lassen sich nicht gegen den übergeordneten Einfluss der Globalstrahlung abgrenzen.

Der Einsatz von Raz und Rru zur Bestimmung des mikrobiologischen Abbaus war durch große Unsicherheiten geprägt. Schwankungen des Hintergrundwertes beeinflussten die fluoreszenzspektromtrische Messung der Proben und konnten nicht zufriedenstellend korrigiert werden. Nur in einem von drei Versuchen konnten physikalisch plausible Abbauraten modelliert werden. Diese deuten darauf hin, dass der mikrobiologische Abbau in der Speicherzone der Feuchtfäche am größten ist. Hier herrschen demzufolge die besten Bedingungen für den mikrobiellen Abbau von Pestiziden.

Das Raz-Rru-System erscheint grundsätzlich geeignet zur Beschreibung der mikrobiellen

Aktivität. Im Hinblick auf weitere Experimente mit Raz als Referenz-Tracer wird geraten, Schwankungen des Fluorezenzhintergrundes unbedingt zu vermeiden. Zudem sollte größerer Wert auf eine unabhängige Abflussmessung gelegt werden, da das nicht-konservative Verhalten von Br in der vorliegenden Arbeit zusätzliche Unsicherheiten verursacht hat.

Die Pestizidproben zeigen, dass hohe Pestizidkonzentrationen im Untersuchungsgebiet teilweise zurückgehalten werden, während bei geringeren Konzentrationen keine Abnahme zu erkennen ist. Bei den verwendeten Referenztracern konnte ein solches Verhalten nicht festgestellt werden. In der Literatur werden allerdings Schwellenkonzentration für den Beginn mikrobiologischen Pestizidabbaus diskutiert.

# Literaturverzeichnis

- Alfa Aesar (2016). Resazurin sodium salt product specification.
- Carter, A. D. (2000). Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes. *Weed Research*, (40):113–122.
- Durst, R., Imfeld, G., and Lange, J. (2013). Transport of pesticides and artificial tracers in vertical-flow lab-scale wetlands. *Water Resources Research*, 49(1):554–564.
- Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L. P., and Elsner, M. (2013). Evaluating pesticide degradation in the environment: blind spots and emerging opportunities. *Science (New York, N.Y.)*, 341(6147):752–758.
- González-Pinzón, R., Haggerty, R., and Myrold, D. D. (2012). Measuring aerobic respiration in stream ecosystems using the resazurin-resorufin system. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 117.
- Gregoire, C., Elsaesser, D., Huguenot, D., Lange, J., Lebeau, T., Merli, A., Mose, R., Passet, E., Payraudeau, S., Schuetz, T., Schulz, R., Tapia-Padilla, G., Tournebise, J., Trevisan, M., and Wanko, A. (2009). Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. *Environ. Chem. Lett.*, (7):205–231.
- Gutowski, L., Olsson, O., Lange, J., and Kummerer, K. (2015). Photolytic transformation products and biological stability of the hydrological tracer uranine. *The Science of the total environment*, 533:446–453.
- Haggerty, R., Argerich, A., and Martí, E. (2008). Development of a “smart” tracer for the assessment of microbiological activity and sediment-water interaction in natural waters: The resazurin-resorufin system. *Water Resources Research*, 44(4).
- Huber, A., Bach, M., and Frede, H. G. (2000). Pollution of surface waters with pesticides in germany: modeling non-point source inputs. *Agriculture Ecosystems and Environment*, (80):191–204.
- Huntscha, S., Singer, H., Canonica, S., Schwarzenbach, R. P., and Fenner, K. (2008). Input dynamics and fate in surface water of the herbicide metolachlor and of its highly mobile transformation product metolachlor esa. *Environmental Science & Technology*, 42(15):5507–5513.
- Imfeld, G., Lefrancq, M., Maillard, E., and Payraudeau, S. (2013). Transport and attenuation of dissolved glyphosate and ampa in a stormwater wetland. *Chemosphere*, 90(4):1333–1339.
- Janniche, G. S., Spliid, H., and Albrechtsen, H.-J. (2012). Microbial community-level physiological profiles (clpp) and herbicide mineralization potential in groundwater affected by agricultural land use. *Journal of contaminant hydrology*, 140-141:45–55.

- Kadlec, R. (1994). Detention and mixing in free water wetlands. *Ecological Engineering*, (3):345–380.
- Keefe, S. H., Barber, L. B., Runkel, R. L., Ryan, J. N., McKnight, D. M., and Wass, R. D. (2004). Conservative and reactive solute transport in constructed wetlands. *Water Resources Research*, 40(1).
- Keefe, S. H., Daniels, J. S. T., Runkel, R. L., Wass, R. D., Stiles, E. A., and Barber, L. B. (2010). Influence of hummocks and emergent vegetation on hydraulic performance in a surface flow wastewater treatment wetland. *Water Resources Research*, 46(11):n/a–n/a.
- Kelleher, C., Wagener, T., McGlynn, B., Ward, A. S., Gooseff, M. N., and Payn, R. A. (2013). Identifiability of transient storage model parameters along a mountain stream. *Water Resources Research*, 49(9):5290–5306.
- Lange, J., Schuetz, T., Gregoire, C., Elsässer, D., Schulz, R., Passeport, E., and Tournebize, J. (2011). Multi-tracer experiments to characterise contaminant mitigation capacities for different types of artificial wetlands. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91(7-8):768–785.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., and Külls, C. (2009). *Tracers in Hydrology*. John Wiley & Sons.
- Lemke, D., González-Pinzón, R., Liao, Z., Wöhling, T., Osenbrück, K., Haggerty, R., and Cirpka, O. A. (2014). Sorption and transformation of the reactive tracers resazurin and resorufin in natural river sediments. *Hydrology and Earth System Sciences*, 18(8):3151–3163.
- Lemke, D., Liao, Z., Wöhling, T., Osenbrück, K., and Cirpka, O. A. (2013a). Concurrent conservative and reactive tracer tests in a stream undergoing hyporheic exchange. *Water Resources Research*, 49(5):3024–3037.
- Lemke, D., Schnegg, P.-A., Schwientek, M., Osenbrück, K., and Cirpka, O. A. (2013b). On-line fluorometry of multiple reactive and conservative tracers in streams. *Environmental Earth Sciences*, 69(2):349–358.
- Maillard, E. and Imfeld, G. (2014). Pesticide mass budget in a stormwater wetland. *Environmental science & technology*, 48(15):8603–8611.
- Maillard, E., Payraudeau, S., Faivre, E., Gregoire, C., Gangloff, S., and Imfeld, G. (2011). Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *The Science of the total environment*, 409(11):2317–2324.
- Mok, S. T. (2014). *Referenztracer zur Bestimmung des Rückhaltevermögens von Feuchtflächen: Eichstetten 2*. Bachelorarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Freiburg im Breisgau.
- MUTReWa (2016). Maßnahmen für einen nachhaltigen umgang mit pestiziden und ihren transformationsprodukten im regionalen wassermanagement.
- R-Development-Core-Team (2016). R: A language and environment for statistical computing.

- Reemtsma, T., Alder, L., and Banasiak, U. (2013). Emerging pesticide metabolites in groundwater and surface water as determined by the application of a multimethod for 150 pesticide metabolites. *Water research*, 47(15):5535–5545.
- Reichenberger, S., Bach, M., Skitschak, A., and Frede, H.-G. (2007). Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; a review. *The Science of the total environment*, 384(1-3):1–35.
- Runkel, R. (1998). One-dimensional transport with inflow and storage (otis): A solute transport model for streams and rivers. *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep.*, 98(4018).
- Runkel, R. and Broshears, R. (1991). One-dimensional transport with inflow and storage (otis): A solute transport model for small streams. *University of Colorado. CADSWES Technical Report*, 91(01).
- Schmid, B. H., Hengl, M. A., and Stephan, U. (2004). Salt tracer experiments in constructed wetland ponds with emergent vegetation: laboratory study on the formation of density layers and its influence on breakthrough curve analysis. *Water research*, 38(8):2095–2102.
- Schnegg, P.-A. (2002). An inexpensive field fluorometer for hydrogeological tracer tests with three tracers and turbidity measurement. *Groundwater and Human Development*, pages 1484–1488.
- Schuetz, T., Weiler, M., and Lange, J. (2012). Multitracer assessment of wetland succession: Effects on conservative and nonconservative transport processes. *Water Resources Research*, 48(6).
- Schulz, R. (2001). Rainfall-induced sediment and pesticide input from orchards into the lourens river, western cape, south africa: importance of a single event. *Water research*, 35(8):1869–1876.
- Schulz, R. (2004). Field studies on exposure, effects, and risk mitigation of aquatic nonpoint-source insecticide pollution: A review. *Journal of Environment Quality*, 33(2):419–447.
- Thermo Fisher Scientific (2012). Dionex ics-1100 ion chromatography operator’s manual.
- Vymazal, J. and Brezinova, T. (2015). The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. *Environment international*, 75:11–20.
- WaBoA (2012). Wasser- und bodenatlas baden-württemberg.
- Wlostowski, A. N., Gooseff, M. N., and Wagener, T. (2013). Influence of constant rate versus slug injection experiment type on parameter identifiability in a 1-d transient storage model for stream solute transport. *Water Resources Research*, 49(2):1184–1188.

# A Anhang

## A.1 Gerätekalibrierungen

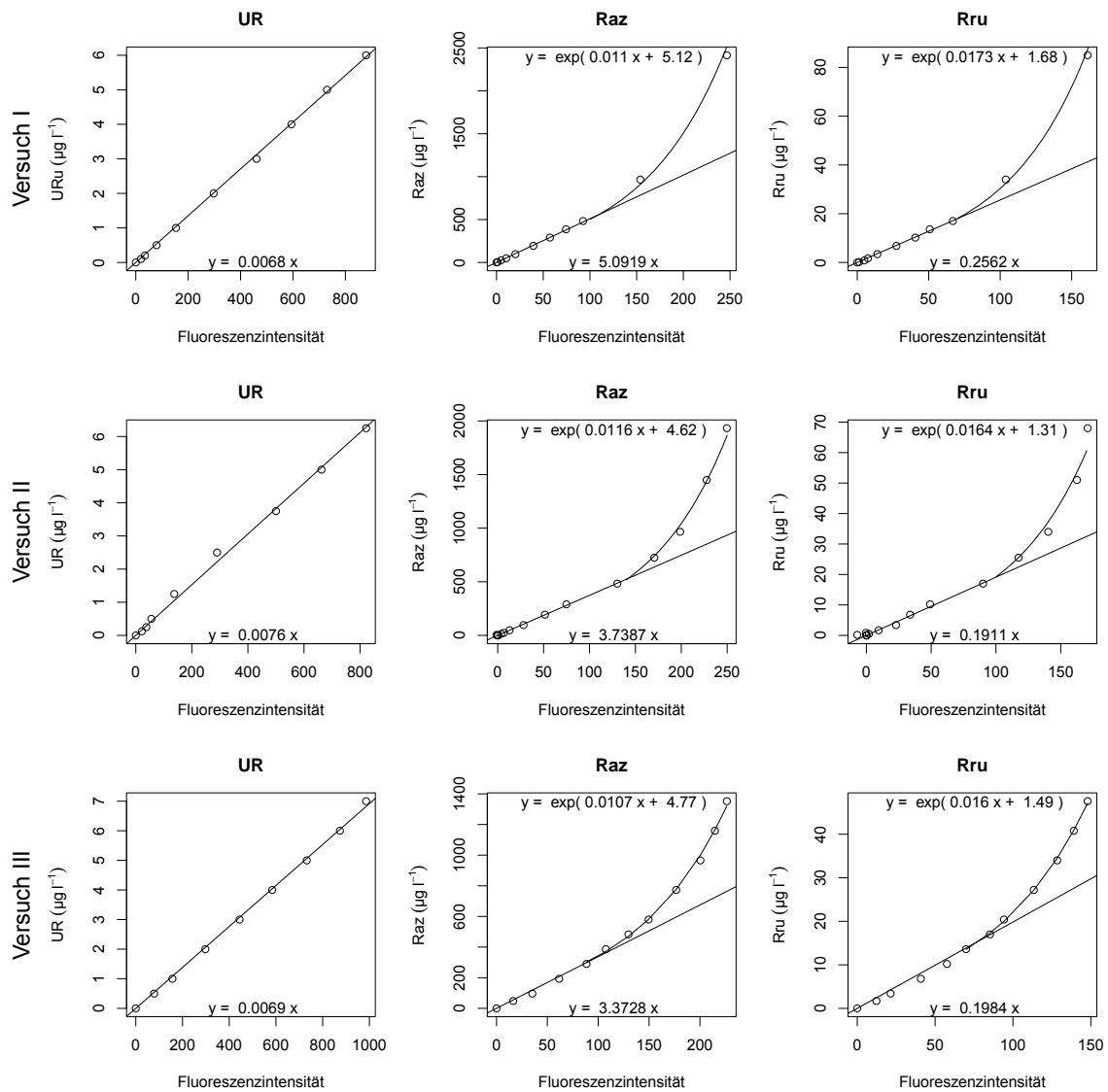
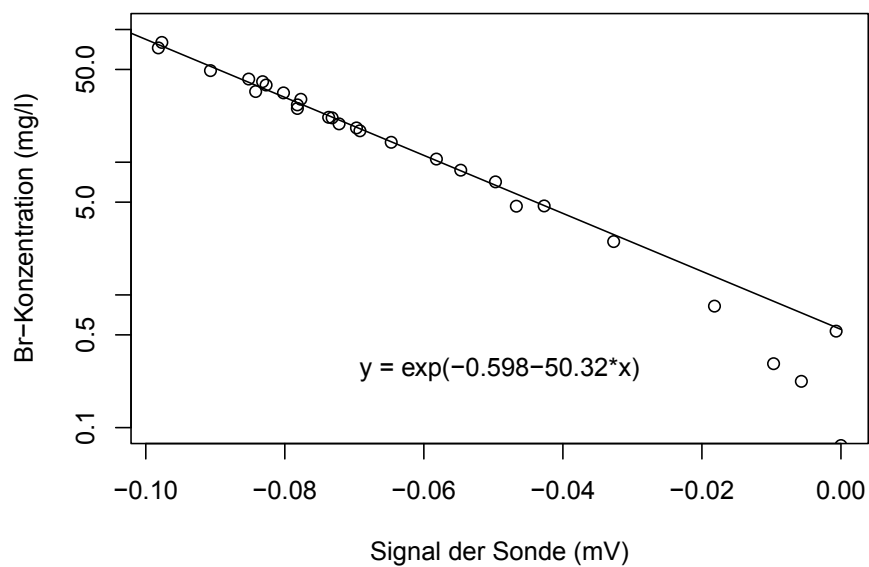
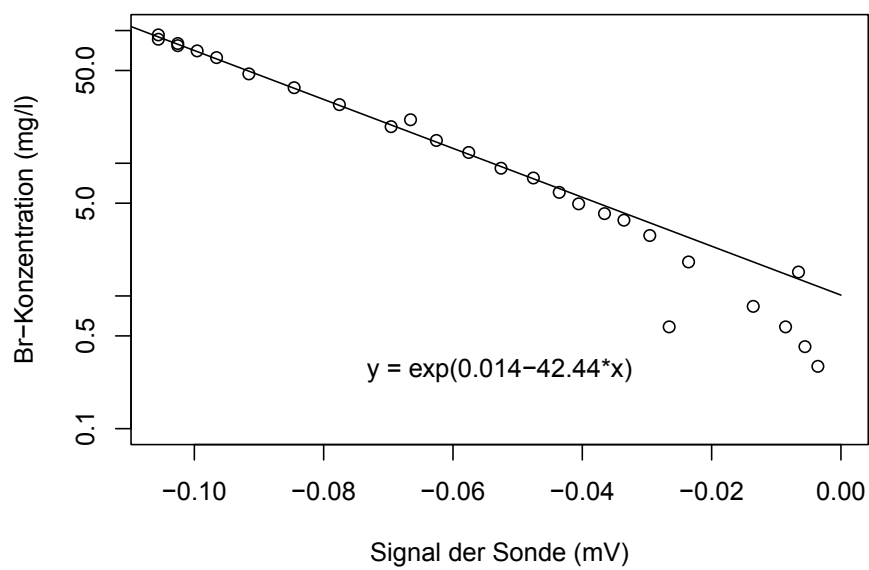


Abbildung A.1: Kalibrierung des Fluoreszenzspektrometers



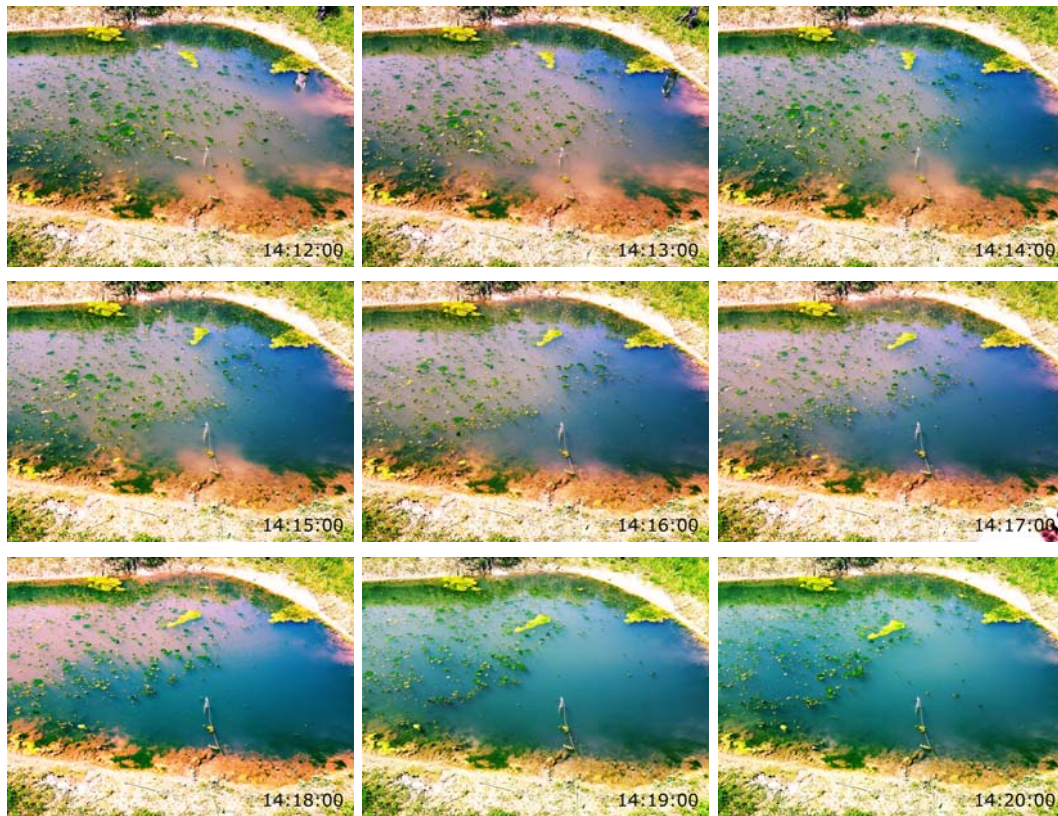
**Abbildung A.2:** Kalibrierung Br-Sonde Versuch 1



**Abbildung A.3:** Kalibrierung Br-Sonde Versuch 2

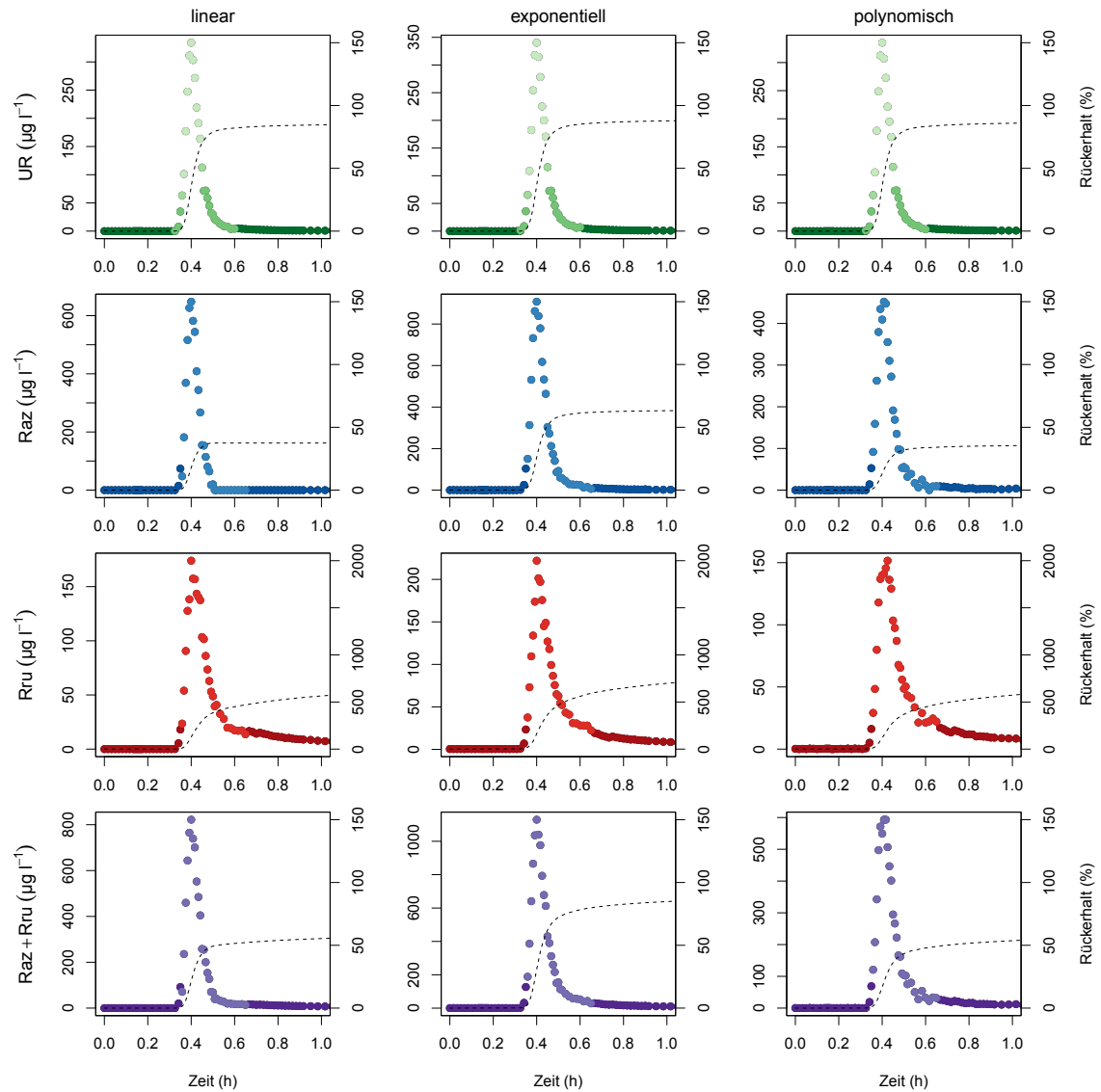


## **A.2 Fotodokumentation des Tracerdurchgangs Versuch I**

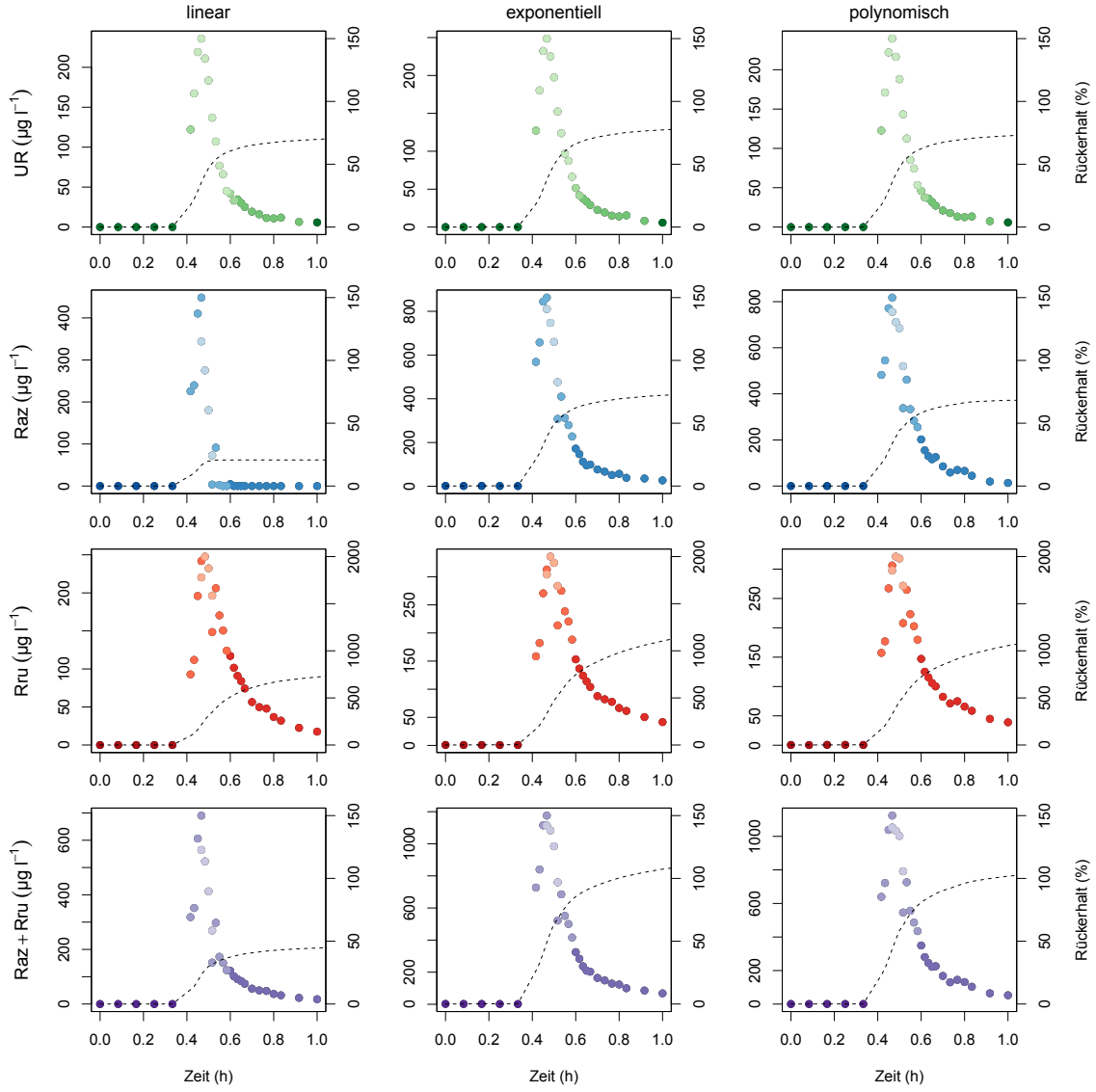


**Abbildung A.4:** VTracerdurchgang im Teich bei Versuch I

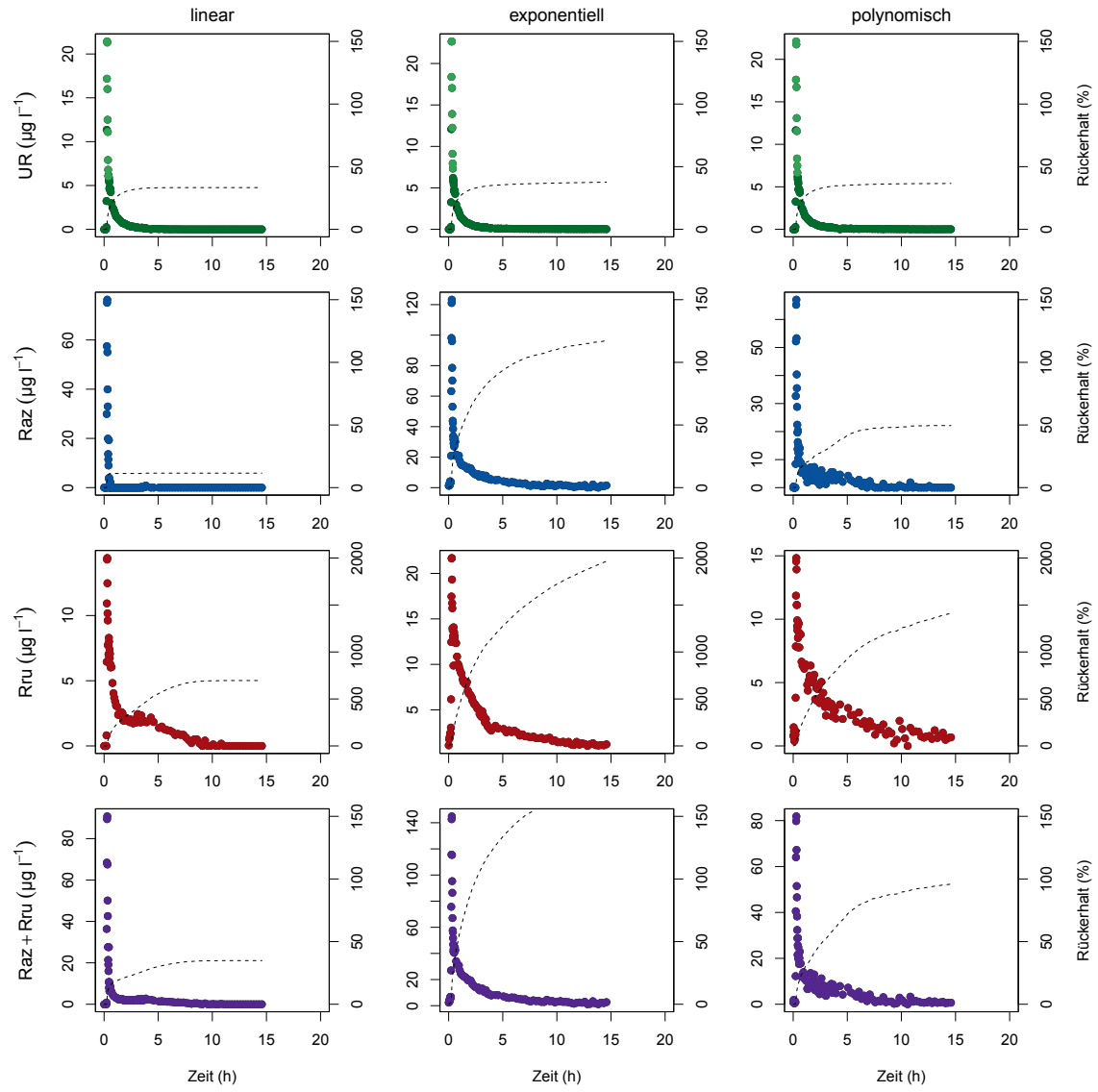
### A.3 Korrektur der Spektrometerdaten



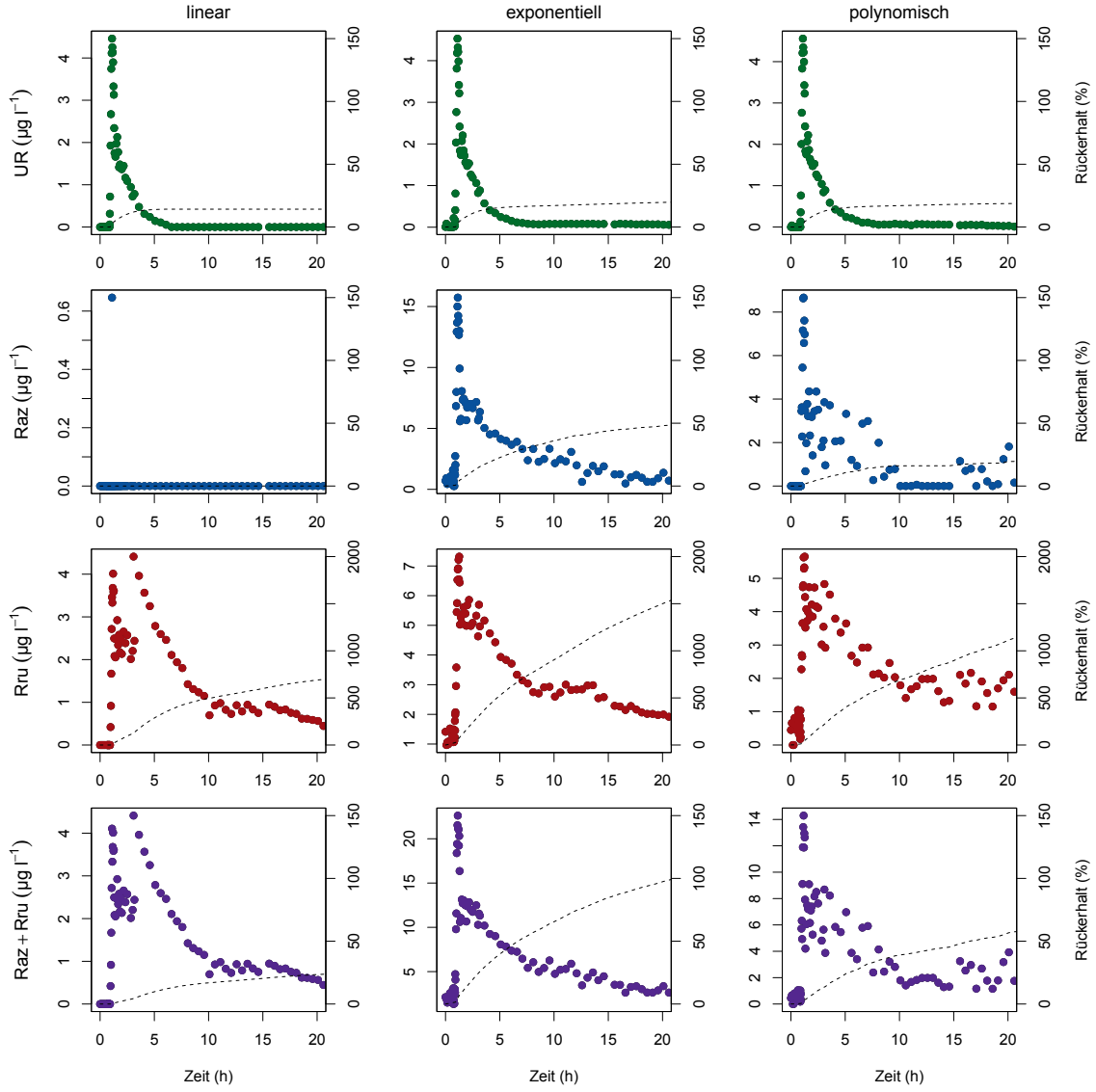
**Abbildung A.5:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückhalt im Bach in Versuch II. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.



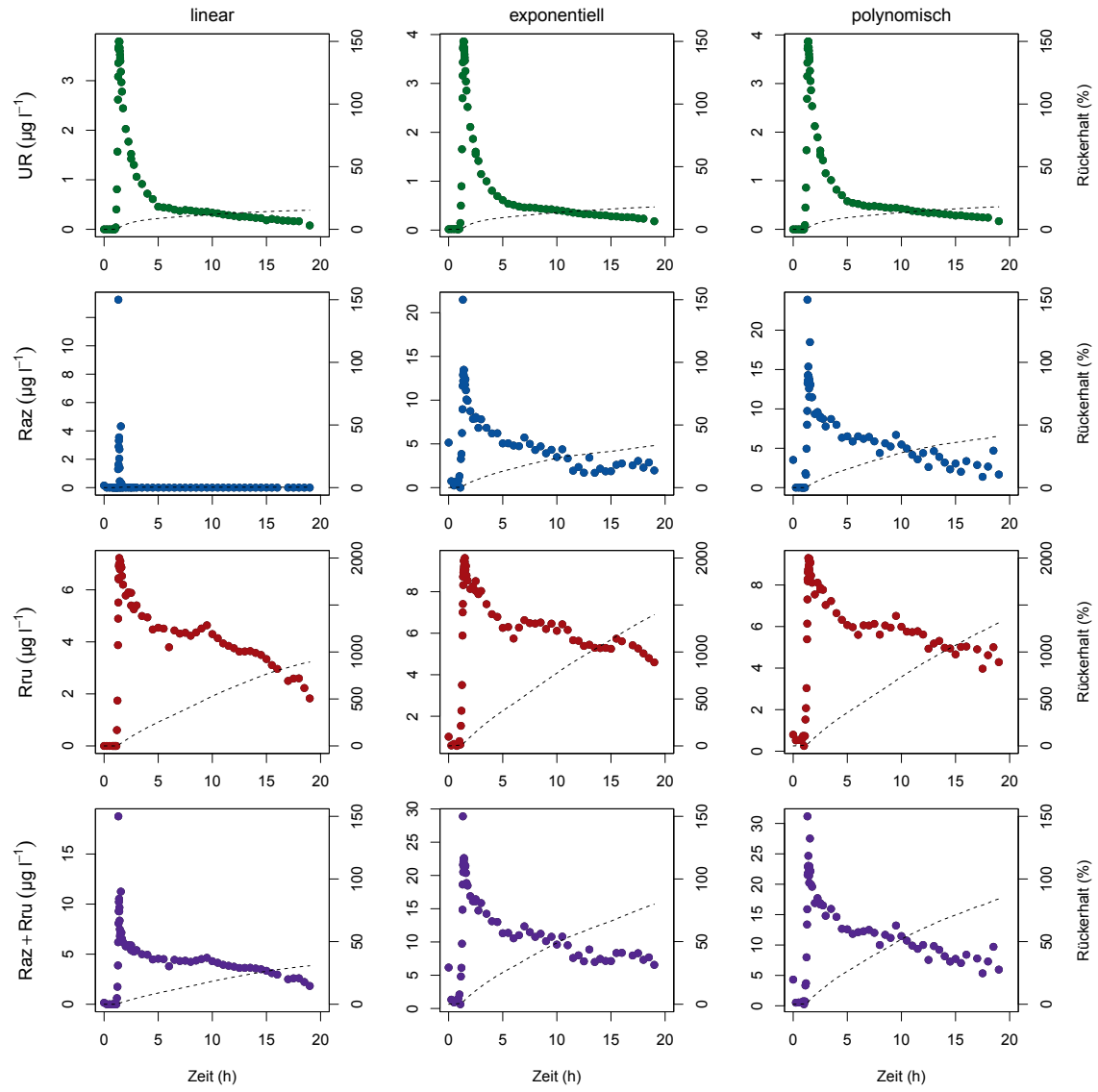
**Abbildung A.6:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückhalt im Bach in Versuch III. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.



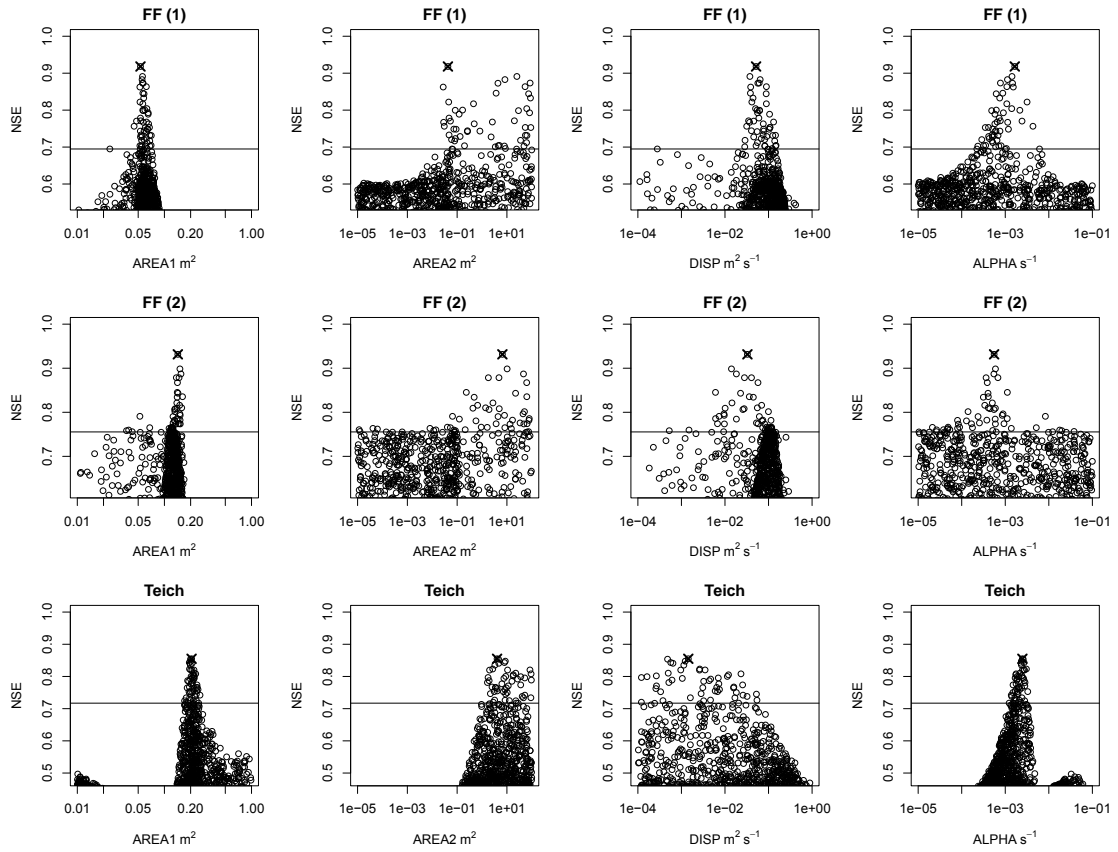
**Abbildung A.7:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückerhalt im Teich in Versuch I. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.



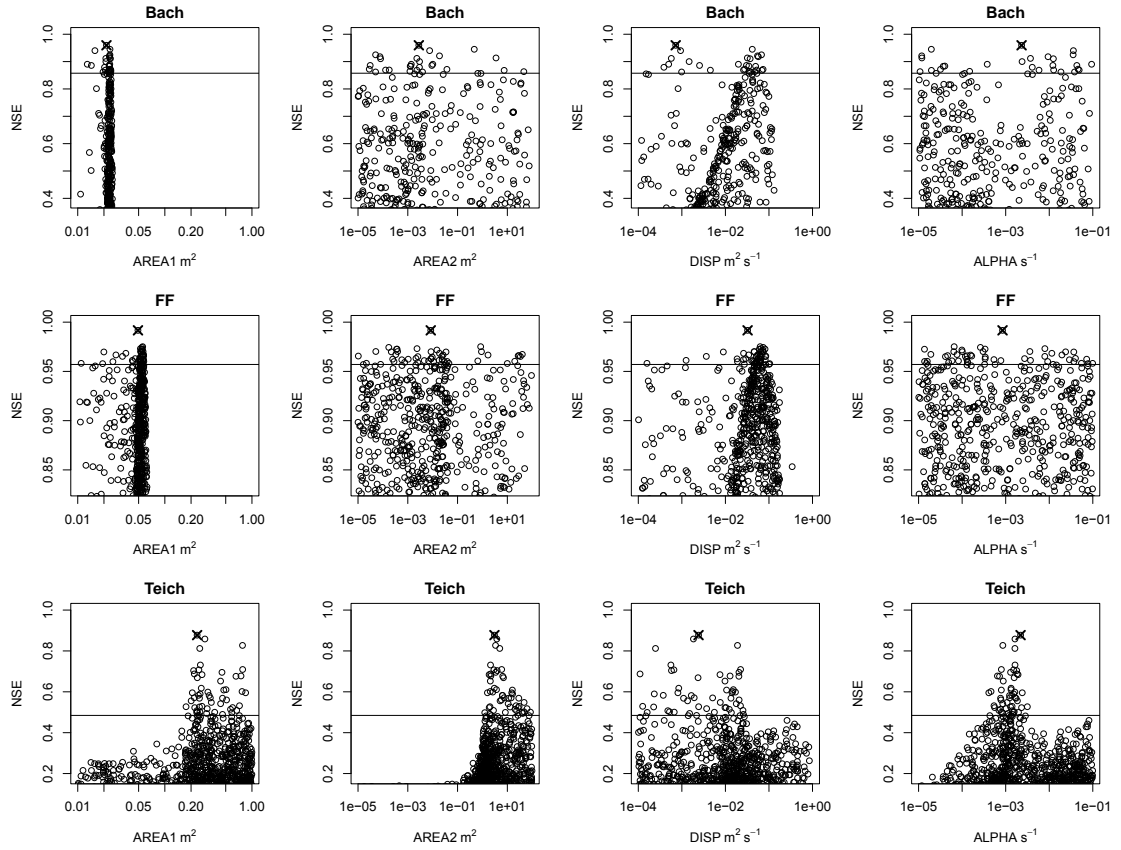
**Abbildung A.8:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückerhalt im Teich in Versuch II. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.



**Abbildung A.9:** Auswirkungen der Korrekturen auf die Durchgangskurven und den Rückhalt im Teich in Versuch III. Die Farbsättigung gibt den Grad der Verdünnung bei der Messung mit dem Spektrometer an. Stärkere Verdünnungen sind durch hellere Farben gekennzeichnet.

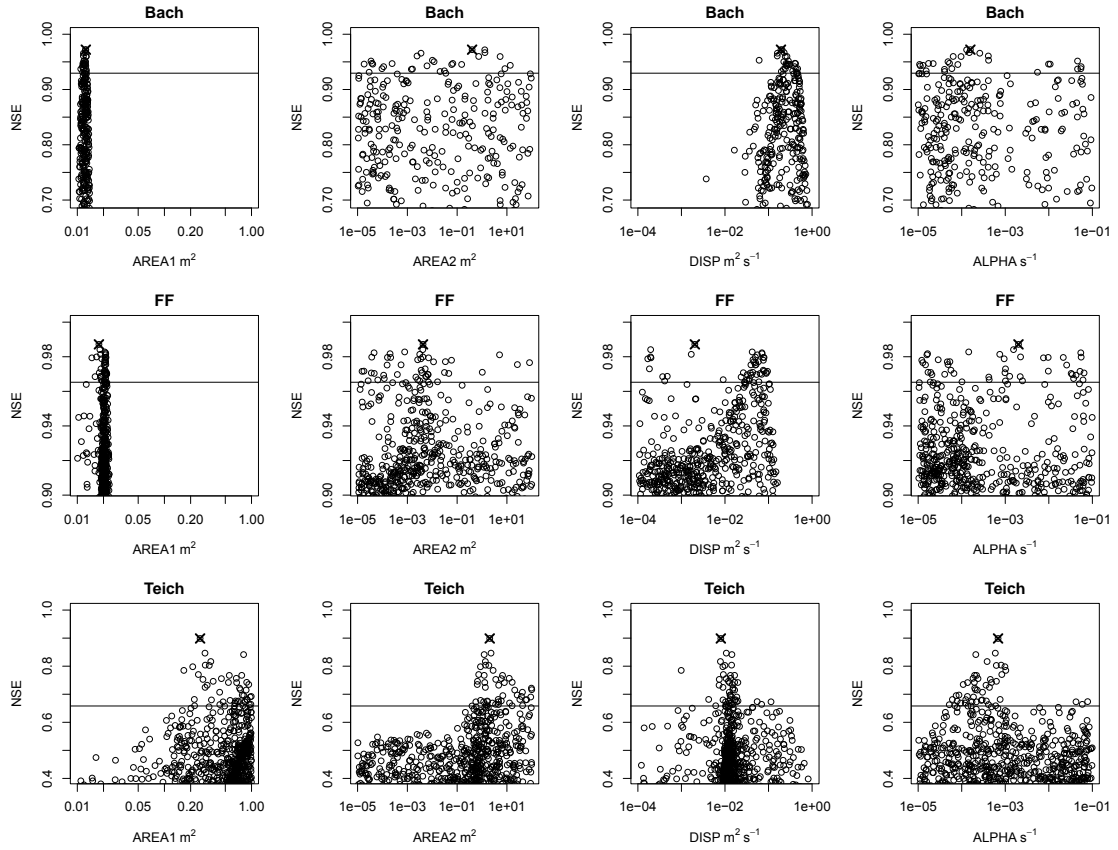


**Abbildung A.10:** Verteilung der hydraulischen Parameter für Versuch 1. Dargestellt ist das beste 1 % der Parameterkombinationen aus 50000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zu den besten 0,1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.

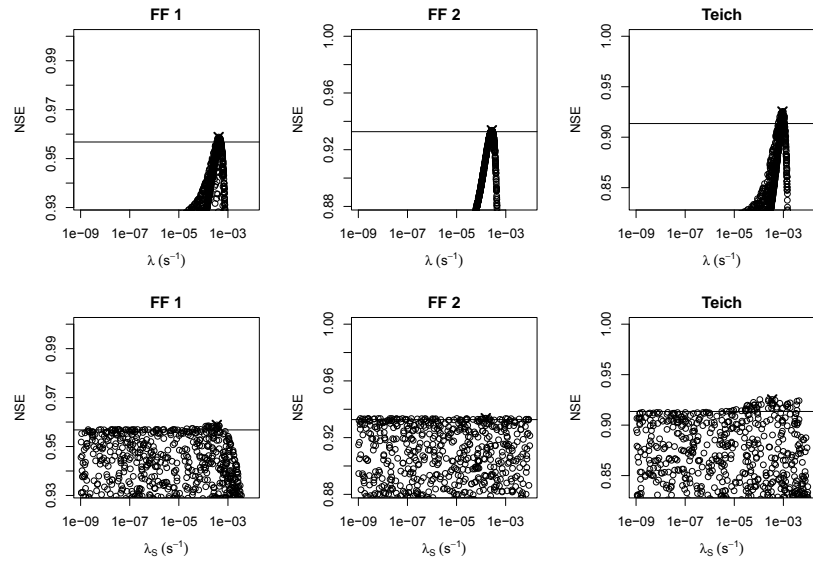


**Abbildung A.11:** Verteilung der hydraulischen Parameter für Versuch 2. Dargestellt ist das beste 1 % der Parameterkombinationen aus 50000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zu den besten 0,1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.

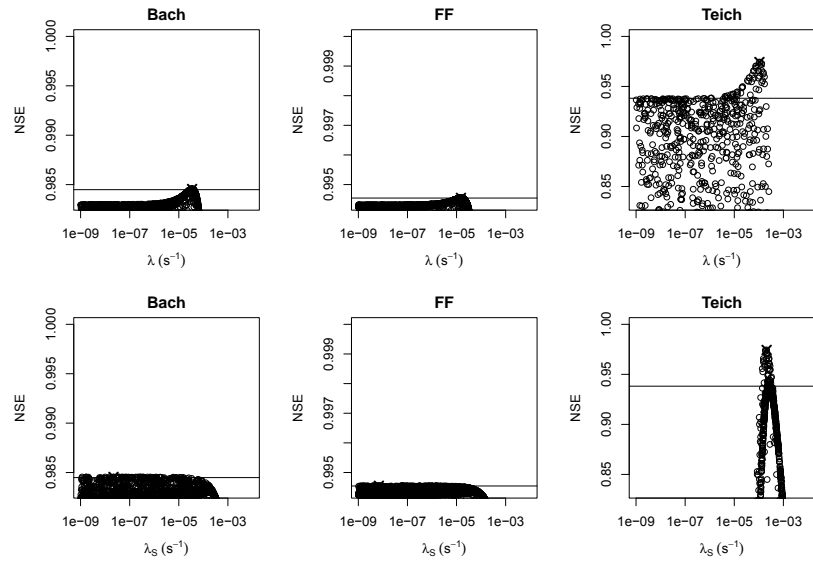




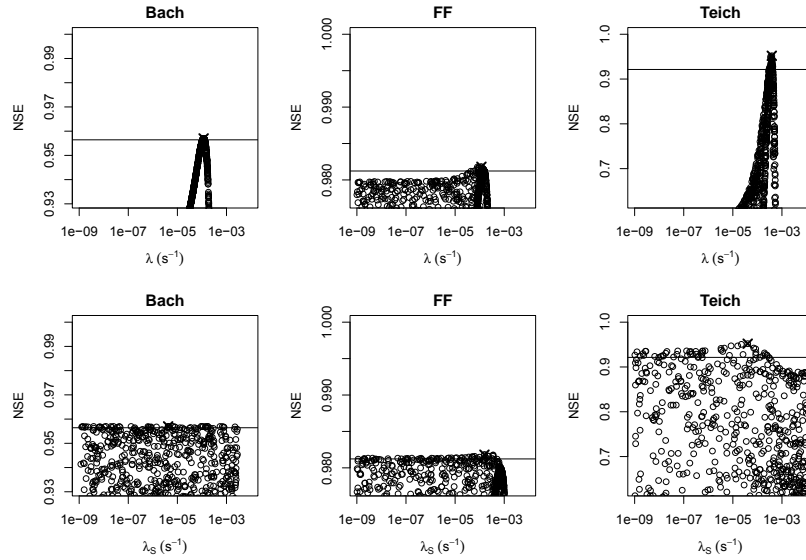
**Abbildung A.12:** Verteilung der hydraulischen Parameter für Versuch 3. Dargestellt ist das beste 1 % der Parameterkombinationen aus 50000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zu den besten 0,1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.



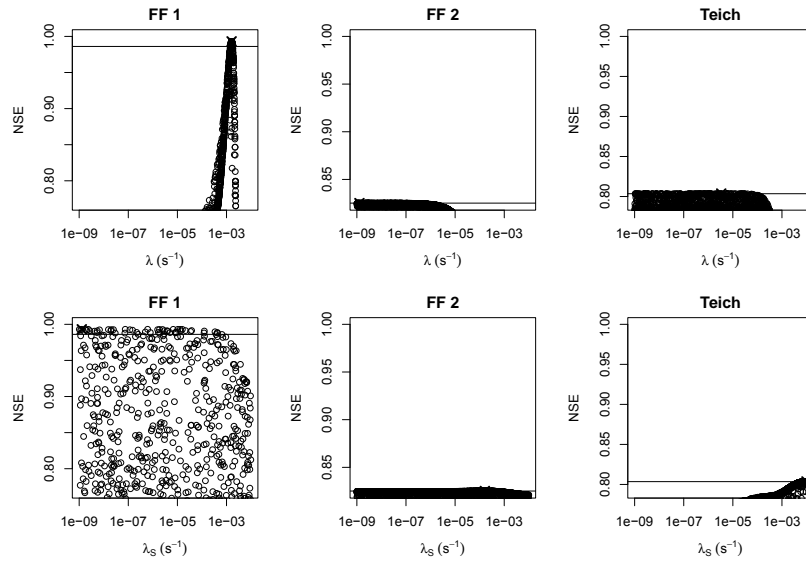
**Abbildung A.13:** Verteilung der Lichtabbauparameter für Versuch 1. Dargestellt sind die besten 10 % der Parameterkombinationen aus 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zum besten Prozent 1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.



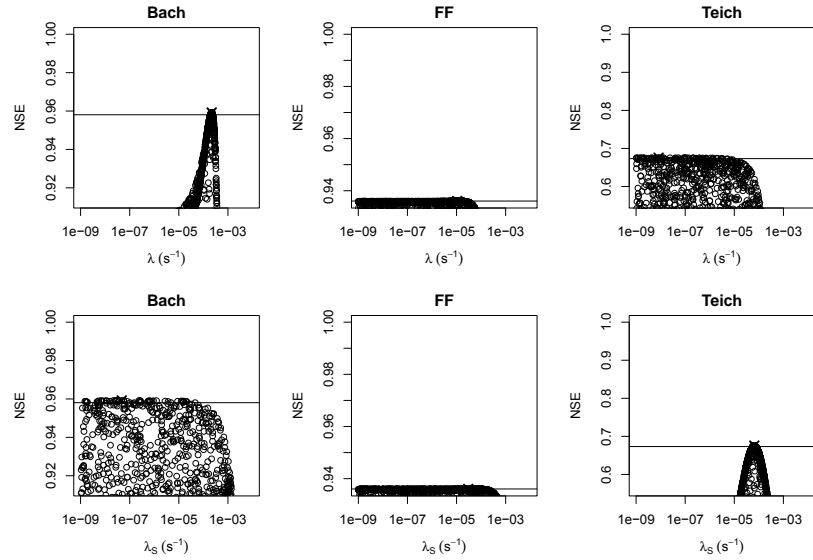
**Abbildung A.14:** Verteilung der Lichtabbauparameter für Versuch 2. Dargestellt sind die besten 10 % der Parameterkombinationen aus 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zum besten Prozent 1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.



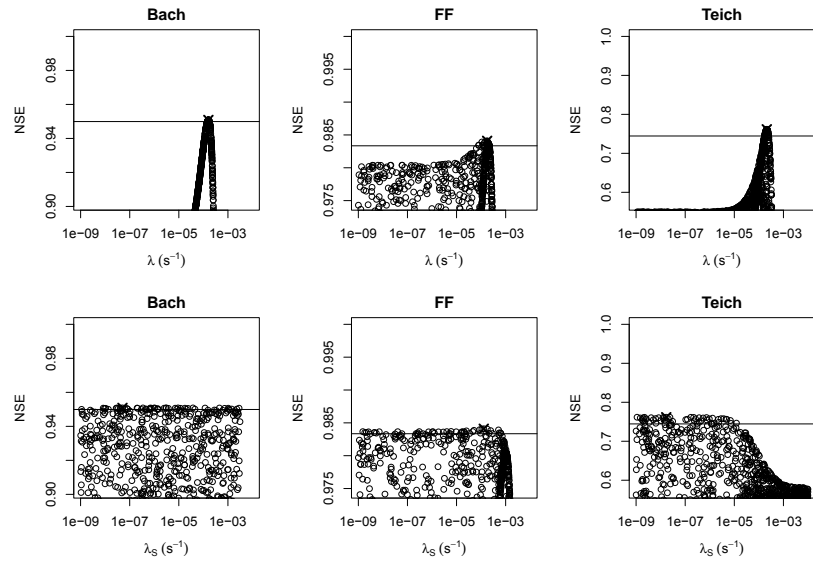
**Abbildung A.15:** Verteilung der Lichtabbauparameter für Versuch 3. Dargestellt sind die besten 10 % der Parameterkombinationen aus 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zum besten Prozent 1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.



**Abbildung A.16:** Verteilung der Parameter für mikrobiellen Abbau für Versuch 1. Dargestellt sind die besten 10 % der Parameterkombinationen aus 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zum besten Prozent 1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.



**Abbildung A.17:** Verteilung der Parameter für mikrobiellen Abbau für Versuch 2. Dargestellt sind die besten 10 % der Parameterkombinationen aus 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zum besten Prozent 1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.



**Abbildung A.18:** Verteilung der Parameter für mikrobiellen Abbau für Versuch 3. Dargestellt sind die besten 10 % der Parameterkombinationen aus 5000 Monte-Carlo-Läufen. Die Punkte oberhalb der horizontalen Linie gehören zum besten Prozent 1 % und wurden in die Boxplots einbezogen. Die besten Parameterkombinationen sind mit 'x' gekennzeichnet.

## A.4 Zahlenwerte der Modellparameter

**Tabelle A.1:** Zahlenwerte der hydraulischen Modellparameter des besten Monte-Carlo-Laufs und der Optimierung mit OTIS-P

|     |        | Monte-Carlo      |                    |                         |                          | OTIS-P           |                    |                         |                          |
|-----|--------|------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------|
|     |        | $A$<br>( $m^2$ ) | $A_S$<br>( $m^2$ ) | $D$<br>( $m^2 s^{-1}$ ) | $\alpha$<br>( $s^{-1}$ ) | $A$<br>( $m^2$ ) | $A_S$<br>( $m^2$ ) | $D$<br>( $m^2 s^{-1}$ ) | $\alpha$<br>( $s^{-1}$ ) |
| I   | FF (1) | 5.3e-02          | 4.3e-02            | 5.2e-02                 | 1.7e-03                  | 5.4e-02          | 6.3e-02            | 2.9e-02                 | 2.1e-03                  |
|     | FF (2) | 1.4e-01          | 6.6e+00            | 3.3e-02                 | 5.5e-04                  | 1.5e-01          | 7.2e-01            | 1.5e-02                 | 7.8e-04                  |
|     | Teich  | 2.1e-01          | 4.0e+00            | 1.4e-03                 | 2.5e-03                  | 2.0e-01          | 4.0e+00            | 1.4e-03                 | 2.5e-03                  |
| II  | Bach   | 2.1e-02          | 2.8e-03            | 7.2e-04                 | 2.3e-03                  | 2.1e-02          | 2.8e-03            | 7.2e-04                 | 2.3e-03                  |
|     | FF     | 4.9e-02          | 8.4e-03            | 3.2e-02                 | 8.5e-04                  | 5.4e-02          | 4.7e-02            | 4.4e-02                 | 4.4e-04                  |
|     | Teich  | 2.3e-01          | 3.0e+00            | 2.4e-03                 | 2.2e-03                  | 2.3e-01          | 3.0e+00            | 2.4e-03                 | 2.2e-03                  |
| III | Bach   | 1.3e-02          | 4.0e-01            | 1.9e-01                 | 1.6e-04                  | 1.3e-02          | 7.8e-01            | 2.1e-01                 | 1.9e-04                  |
|     | FF     | 1.8e-02          | 4.3e-03            | 2.0e-03                 | 2.0e-03                  | 1.8e-02          | 4.3e-03            | 2.0e-03                 | 2.0e-03                  |
|     | Teich  | 2.6e-01          | 2.0e+00            | 8.0e-03                 | 6.8e-04                  | 2.6e-01          | 2.0e+00            | 8.0e-03                 | 6.8e-04                  |

**Tabelle A.2:** Zahlenwerte der Lichtabbauparameter

|     |        | Monte-Carlo               |                             | OTIS-P                    |                             |
|-----|--------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|     |        | $\lambda$<br>( $s^{-1}$ ) | $\lambda_S$<br>( $s^{-1}$ ) | $\lambda$<br>( $s^{-1}$ ) | $\lambda_S$<br>( $s^{-1}$ ) |
| I   | FF (1) | 4.2e-04                   | 3.5e-04                     | 4.6e-04                   | 9.2e-05                     |
|     | FF (2) | 2.7e-04                   | 1.6e-04                     | 2.2e-04                   | 4.3e-05                     |
|     | Teich  | 9.2e-04                   | 3.5e-04                     | 9.2e-04                   | 3.5e-04                     |
| II  | Bach   | 3.5e-05                   | 2.2e-08                     | 3.5e-05                   | 2.2e-08                     |
|     | FF     | 1.5e-05                   | 6.9e-09                     | 1.5e-05                   | 1.1e-11                     |
|     | Teich  | 1.1e-04                   | 2.1e-04                     | 1.1e-04                   | 2.1e-04                     |
| III | Bach   | 1.2e-04                   | 4.2e-06                     | 1.2e-04                   | 8.1e-10                     |
|     | FF     | 1.2e-04                   | 1.6e-04                     | 1.2e-04                   | 1.6e-04                     |
|     | Teich  | 3.9e-04                   | 4.0e-05                     | 3.9e-04                   | 4.0e-05                     |

**Tabelle A.3:** Zahlenwerte der Parameter für mikrobiellen Abbau

|     |        | Monte-Carlo               |                             | OTIS-P                    |                             |
|-----|--------|---------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------|
|     |        | $\lambda$<br>( $s^{-1}$ ) | $\lambda_S$<br>( $s^{-1}$ ) | $\lambda$<br>( $s^{-1}$ ) | $\lambda_S$<br>( $s^{-1}$ ) |
| I   | FF (1) | 1.6e-03                   | 1.3e-09                     | 1.6e-03                   | 1.1e-10                     |
|     | FF (2) | 1.3e-09                   | 1.6e-04                     | 6.4e-11                   | 1.6e-04                     |
|     | Teich  | 3.4e-06                   | 1.0e-02                     | 3.4e-06                   | 1.0e-02                     |
| II  | Bach   | 2.2e-04                   | 4.7e-08                     | 2.2e-04                   | 4.8e-08                     |
|     | FF     | 1.1e-05                   | 3.0e-05                     | 5.5e-05                   | 4.7e-05                     |
|     | Teich  | 8.2e-09                   | 6.5e-05                     | 8.2e-09                   | 6.6e-05                     |
| III | Bach   | 1.6e-04                   | 5.1e-08                     | 1.6e-04                   | 5.9e-10                     |
|     | FF     | 1.8e-04                   | 1.3e-04                     | 1.8e-04                   | 1.3e-04                     |
|     | Teich  | 2.1e-04                   | 1.7e-08                     | 2.1e-04                   | 1.7e-08                     |

# Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Ort, Datum

Unterschrift