

Professur für Hydrologie

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Verena Landris

Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Fließgewässern vor dem Hintergrund der zeitlichen Dynamik hydrologischer Regime



Masterarbeit unter der Leitung von

Dr. T. Schütz

März - September 2014

Professur für Hydrologie

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Verena Landris

**Pflanzenschutzmittelwirkstoffe in Fließgewässern
vor dem Hintergrund der zeitlichen Dynamik
hydrologischer Regime**

Referent: Dr. T. Schütz

Korreferent: PD Dr. J. Lange

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Verzeichnis der Abbildungen im Text.....	III
Verzeichnis der Tabellen im Text	VII
Verzeichnis der Abbildungen im Anhang	VIII
Verzeichnis der Tabellen im Anhang	XI
Abkürzungsverzeichnis.....	XII
Symbolverzeichnis	XIII
Danksagung.....	XV
Zusammenfassung	XVI
Summary	XVIII
1 Einleitung	1
1.1 Vorwort.....	1
1.2 Stand der Forschung: Wandel hydrologischer Regime	2
1.3 Stand der Forschung: PSM-Wirkstoffe	4
2 Problemstellung und Zielsetzung.....	9
3 Datengrundlage	10
3.1 Datensatz Abfluss	10
3.2 Datensatz Wasserqualität.....	12
4 Methoden.....	18
4.1 Allgemein	18
4.2 Statistische Methoden zur Auswertung	18
4.2.1 LOWESS	18
4.2.2 Lineare Regression	19
4.2.3 Mann-Kendall Trendtest	19
4.2.4 Sen's Slope	22

4.2.5	Pearson Korrelation	23
4.2.6	Mann-Whitney U-Test	23
4.2.7	Weitere Methoden	25
5	Ergebnisse: Hydrologische Regime	27
6	Ergebnisse: PSM-Wirkstoffe.....	35
6.1	Bentazon	35
6.2	Diuron	44
6.3	Isoproturon.....	51
6.4	MCPA.....	56
6.5	Mecoprop.....	63
6.6	Tebuconazol.....	68
6.7	Nitrat-N und P-Orthophosphat	74
7	Vergleich der Stoffe.....	76
7.1	Abfluss.....	76
7.2	Exemplarische Abflussereignisse	77
7.3	Probenart.....	79
7.4	Vergleich der Wirkstoffe pro Jahreszeit	80
8	Diskussion	84
9	Schlussfolgerung.....	99
	Literaturverzeichnis.....	102
	Anhang A - Abbildungen	110
	Anhang B - Tabellen	128
	Ehrenwörtliche Erklärung	136

Verzeichnis der Abbildungen im Text

Abbildung 3-1 Höhenkarte von Rheinland-Pfalz und dem Saarland mit den Messstationen Abfluss.	10
Abbildung 3-2 Landnutzung nach der <i>CORINE Land Cover</i> Klassifikation im Einzugsgebiet bzw. den Teileinzugsgebieten der Selz und Messstationen	13
Abbildung 5-1 MQ_{Jahr} der Isenach an der Station Flomersheim und Lineare Regression (rot), Kendall-Theil Robust Line und LOWESS von 1969 bis 2012.	28
Abbildung 5-2 MQ_{Monat} über alle Jahre und über sechs Jahre gemittelt von 1969 bis 2011 an der Station Flomersheim/Isenach.	29
Abbildung 5-3 Mittlerer Pardé-Koeffizient und der gemittelte Pardé-Koeffizient über fünf Jahre von 1957 bis 2011 des Erlenbachs bei Rheinzabern und über drei Jahre gemittelt von 1974 bis 2011 der Selz bei Oberingelheim	30
Abbildung 5-4 MQ_{Jahr} an der Station Klingbach/Hördt und Monsheim/Pfrimm und Lineare Regression, Kendall-Theil Robust Line und LOWESS.	31
Abbildung 5-5 Mittlerer Pardé-Koeffizient und der gemittelte Pardé-Koeffizient über zwei Jahre von 1992 bis 2011 des Klingbaches bei Hördt und über sechs Jahre gemittelt von 1972 bis 2011 der Nette bei Nettegut.	32
Abbildung 6-1 mittlerer Tagesabfluss MQ an der Messstation Oberingelheim/Selz und Konzentration von Bentazon an der Messstation Ingelheim/Selz in Abhängigkeit der Probenart vom 03.03.1997 bis 26.11.2011.	35
Abbildung 6-2 in drei Zeiträumen gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 1996 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Bentazon.	36
Abbildung 6-3 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von Bentazon von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen	37
Abbildung 6-4 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Bentazon (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten	39
Abbildung 6-5 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der	

Konzentrationen von Bentazon, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.	41
Abbildung 6-6 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Sommer und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Bentazon, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.	43
Abbildung 6-7 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 1996 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Diuron.....	45
Abbildung 6-8 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von Diuron von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen.	46
Abbildung 6-9 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Diuron (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten.....	47
Abbildung 6-10 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Diuron, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.	48
Abbildung 6-11 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von Isoproturon von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen.	52
Abbildung 6-12 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Isoproturon, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.	53

Abbildung 6-13 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Sommer und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Isoproturon, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.	55
Abbildung 6-14 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} von MCPA von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen.....	57
Abbildung 6-15 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von MCPA (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten.....	58
Abbildung 6-16 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von MCPA.....	59
Abbildung 6-17 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Sommer und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von MCPA, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.	61
Abbildung 6-18 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Herbst und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von MCPA, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.	62
Abbildung 6-19 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 1996 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Mecoprop.....	64
Abbildung 6-20 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von Mecoprop von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen.	65

Abbildung 6-21 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Mecoprop, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot) dargestellt.	66
Abbildung 6-22 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von Tebuconazol von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen.	69
Abbildung 6-23 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Tebuconazol (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten.....	70
Abbildung 6-24 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} und Q_{PSM} der Selz im Sommer und entsprechend der drei Zeiträume markiert, signifikante lineare Regression zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Tebuconazol, die Varianz, das Minimum und das Maximum des Abflusses in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot dargestellt.....	71
Abbildung 6-25 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von Nitrat-N und P-Orthophosphat von 2004 bis 2011, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).....	74
Abbildung 6-26 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Nitrat-N (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeit.	75
Abbildung 7-1 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Bentazon, Diuron, Isoproturon, MCPA, Mecoprop und Tebuconazol (Z-score) in der Selz aufgeteilt in die meteorologischen Jahreszeiten.....	81

Verzeichnis der Tabellen im Text

Tabelle 3-1 Kennwerte der Messstationen in Rheinland-Pfalz und Saarland.....	11
Tabelle 3-2 Überblick über die Eigenschaften der sechs untersuchten PSM-Wirkstoffe in der Selz.....	17
Tabelle 5-1 Anzahl der Stationen aufgeteilt nach dem Ergebnis der Steigung und der Methode (Linearen Regression, MK-Test & Sen's Slope).	27

Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

Abbildung A-1 mittlere monatliche Abfluss des Wiesbaches bei Gensingen von 1957 bis 2012 und dargestellt die Lineare Regression und LOWESS.	110
Abbildung A-2 Probenanzahl pro Monat und Jahr von Bentazon, MCPA und Mecoprop in der Selz.	110
Abbildung A-3 Probenanzahl pro Monat und Jahr von Diuron und Isoproturon in der Selz.	111
Abbildung A-4 Probenanzahl pro Monat und Jahr von Tebuconazol in der Selz.	111
Abbildung A-5 Konzentration von Bentazon über die Monate von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten.	112
Abbildung A-6 Konzentration von Diuron über die Monate von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten.	113
Abbildung A-7 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 1996 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Isoproturon	113
Abbildung A-8 Konzentration von Isoproturon über die Monate von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und vier meteorologischen Jahreszeiten.	114
Abbildung A-9 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Isoproturon (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten.	114
Abbildung A-10 Abfluss der Selz und Konzentration von Isoproturon vom Juni 1999 bis September 1999.	115
Abbildung A-11 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 1996 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von MCPA.	115
Abbildung A-12 Konzentration von MCPA über die Monate von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten.	116
Abbildung A-13 Konzentration von Mecoprop über die Monate von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und vier meteorologischen Jahreszeiten.	116

Abbildung A-14 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Mecoprop (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten.....	117
Abbildung A-15 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 1996 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Tebuconazol.	118
Abbildung A-16 Konzentration von Tebuconazol über die Monate von 1996 bis 2011, aufgeteilt in drei Zeiträume und vier meteorologischen Jahreszeiten.	118
Abbildung A-17 Konzentration von P-Orthophosphat gegen die Konzentration von Nitrat-N im Zeitraum von 2004 bis 2011 in der Selz.	119
Abbildung A-18 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von Nitrat-N von 2004 bis 2011, aufgeteilt in zwei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).	119
Abbildung A-19 in zwei Zeiträumen gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 2004 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Nitrat-N.	120
Abbildung A-20 in zwei Zeiträumen gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat}) der Selz von 2004 bis 2011 und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von P-Orthophosphat.	120
Abbildung A-21 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von P-Orthophosphat von 2004 bis 2011, aufgeteilt in zwei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten.....	121
Abbildung A-22 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von P-Orthophosphat (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeit.	122
Abbildung A-23 Jahresmittelwerte der Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe und von Nitrat-N und P-Orthophosphat in der Selz von 1997 bzw. 2004 bis 2011.	123
Abbildung A-24 Abfluss der Selz und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe im Frühjahr 2001.....	123
Abbildung A-25 Abfluss der Selz und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe) im Mai 1997.	124

Abbildung A-26 Abfluss der Selz und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe von Juli bis August 1997.	124
Abbildung A-27 Abfluss der Selz und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe von Mai bis August 1999.	125
Abbildung A-28 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von den sechs PSM-Wirkstoffen von 1996 bis 2011 und die Konzentration von Nitrat-N und P-Orthophosphat (Z-score) von 2004 bis 2011, in Abhängigkeit der Probenart.	126
Abbildung A-29 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} gegen die Konzentration von den sechs PSM-Wirkstoffen von 1996 bis 2011 und die Konzentration von Nitrat-N und P-Orthophosphat (Z-score) von 2004 bis 2011, dargestellt sind nur Stichproben.	127

Verzeichnis der Tabellen im Anhang

Tabelle B-1 Übersicht der Kennwerte und Ergebnisse aus der Trendanalyse des MQ_{Jahr} aller Messstationen.	128
Tabelle B-2 Ergebnis der Linearen Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} mit Anzahl der Proben (n) im gesamten und jeweiligen Zeitraum und der Jahreszeit.....	130
Tabelle B-3 Ergebnis der Linearen Regression zwischen der Konzentration und der Unterschreitungswahrscheinlichkeit (F_{emp}) mit Anzahl der Proben (n) im gesamten und jeweiligen Zeitraum und der Jahreszeit.....	132
Tabelle B-4 Ergebnis der Linearen Regression zwischen dem Q_{PSM} und der Konzentration von sechs PSM-Wirkstoffen (1997 bis 2011),	134
Tabelle B-5 Ergebnis der Linearen Regression der mittleren jährlichen Konzentration von sechs PSM-Wirkstoffen (1997 bis 2011),.....	134
Tabelle B-6 Ergebnis aus dem Mann-Whitney U Test (Teststatistik u_1 und u_2 und der p-Wert).	135

Abkürzungsverzeichnis

DRIPS	<i>Drainage, Runoff and spray drift Input of Pesticides into Surface waters</i>
EG-WRRL	Wasserrahmenrichtlinie (Richtlinie 2000/60/EG) des Europäischen Parlamentes und des Rates
IQR	Interquartilabstand beim Box-Whisker-Plot
LOWESS	<i>Locally Weighted Scatterplot Smoothing</i>
LUWG	Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz
MK-Test	Mann-Kendall Trendtest
MWU-Test	Mann-Whitney U-Test
NAO	Nordatlantische Oszillation
NAOI	Index der Nordatlantischen Oszillation
o.J.	ohne Jahr
PDO	Pazifische Dekaden Oszillation
PflSchAnwV	Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel vom 10.11.1992
PSM	Pflanzenschutzmittel
Q ₂₅	25% Quantil des Abflusses
Q ₅₀	50% Quantil des Abflusses
Q ₇₅	75% Quantil des Abflusses
Q ₉₅	95% Quantil des Abflusses
SCS-Curve Number	<i>Soil Conservation Service Curve Number</i>
SWAT	<i>Soil and Water Assessment Tool</i>

Symbolverzeichnis

α	(lokales) Signifikanzniveau	
α'	globales Signifikanzniveau (Bonferroni-Korrektur)	
b	Sen's Slope	$[\text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ a}^{-1}]$
β_0	Intercept (Lineare Regression)	
β_1	Steigung (Lineare Regression)	$[\text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ a}^{-1}]$
DT_{50}	Halbwertszeit	[d]
DT_{90}	Zeit, in der 90% der aufgebrauchten Stoffmenge abgebaut wurde	[d]
$E(S)$	Mittelwert des Mann-Kendall Trendtests	[-]
$E(U)$	Mittelwert des Mann-Whitney U Tests	[-]
F_{emp}	Unterschreitungswahrscheinlichkeit nach Weibull	[-]
H_0	Nullhypothese	[-]
H_1	Alternativhypothese	[-]
HQ	höchster Tagesabfluss	$[\text{m}^3/\text{s}]$
K_{OC}	Verteilungskoeffizient zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden und Wasser	[-]
$\log K_{OW}$	Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	[-]
m	Rang der Stichprobe (Dauerlinie)	[-]
MQ	mittlerer Abfluss	$[\text{m}^3/\text{s}]$ $[\text{m}^3/\text{d}]$
MQ_{Jahr}	mittlerer Jahresabfluss	$[\text{m}^3/\text{s}]$
MQ_{Monat}	mittlerer Monatsabfluss	$[\text{m}^3/\text{s}]$
n	Länge der Datenreihe / Anzahl Datenpunkte	[-]
N	Anzahl der Wertepaare	[-]
NQ	niedrigster Tagesabfluss	$[\text{m}^3/\text{s}]$
$p, p\text{-Wert}$	Wahrscheinlichkeit, die Nullhypothese anzunehmen	
p_{LR}	p-Wert aus Linearen Regression	
p_{MK}	p-Wert aus MK-Test	
Q_{PSM}	mittlerer Abfluss im Beprobungszeitraum	$[\text{m}^3/\text{s}]$
r	Korrelationskoeffizient nach Pearson	[-]

R^2	Bestimmtheitsmaß	[-]
S	Teststatistik des Mann-Kendall Trendtests	[-]
$sign$	Vorzeichenfunktion	
$s_y s_x$	Standardabweichung von x und y	
$Var(S)$	Varianz des Mann-Kendall Trendtests	[-]
$Var(U)$	Varianz des Mann-Whitney U Tests	
U	Teststatistik des Mann-Whitney U Tests	
x_i	i-ter Datenwert	
y_i	i-ter Datenwert	
Z	standardisierte Teststatistik des Mann-Kendall Trendtest	[-]

Danksagung

In erster Linie möchte ich mich bei Herrn Dr. Schütz für seine Betreuung während dieser Arbeit und der Organisation der verwendeten Daten bedanken. Zudem möchte ich mich für seine zahlreichen Anregungen und seine investierte Zeit danken. Mein Dank richtet sich auch an Herrn PD Dr. Lange für die Übernahme des Korreferats.

Bei Jürgen Landris, Heinrich Pfliegensdörfer und Alia Landris bedanke ich mich für die Korrektur meiner Arbeit und die Hilfestellungen.

Schließlich gilt ein herzlicher Dank meiner Familie und vor allem meinem Vater, Jürgen Landris, für die großartige Unterstützung während des gesamten Studiums.

Zusammenfassung

Eine Vielzahl an Pflanzenschutzmitteln (PSM) werden weltweit in der Landwirtschaft und in urbanen Gebieten ausgebracht. Allerdings kann selten die gesamte Menge von den Pflanzen aufgenommen werden, wodurch die PSM-Wirkstoffe auf unterschiedlichen Wegen ins Fließgewässer gelangen können. Der Grad des Verlustes von PSM wird durch ein Zusammenspiel von zahlreichen Faktoren bestimmt. Ein Ziel dieser Arbeit soll sein, zu überprüfen inwieweit es einen Zusammenhang zwischen dem mittleren Abfluss im Beprobungszeitraum (Q_{PSM}) und der Konzentration der PSM-Wirkstoffe in Fließgewässern gibt. Hierzu wurde dieser Zusammenhang in Abhängigkeit von der meteorologischen Jahreszeit, der spezifischen Eigenschaften der Stoffe und der Probenart (Misch- und Stichproben) analysiert. Um herauszufinden, ob ein möglicher Trend der Konzentration parallel zu einem Trend des mittleren jährlichen Abflusses (MQ_{Jahr}) vorliegt, wurden zunächst Abflussdaten statistisch ausgewertet. Zusätzlich wurde die zeitliche Dynamik der hydrologischen Regime von denselben Fließgewässern untersucht. Der vorliegende Datensatz umfasst Zeitreihen von 22 Messstationen zwischen 1900 und 2013. Mittels Linearer Regression und dem Mann-Kendall-Trendtest (verknüpft mit Sen's Slope) konnte bei der Mehrheit der Stationen kein signifikanter Trend des MQ_{Jahr} festgestellt werden ($p \leq 0,1$). Allerdings zeigten sich eine veränderte Verteilung der mittleren monatlichen Abflüsse und/oder der Pardé-Koeffizienten: eine Abnahme dieser im Sommerhalbjahr steht einer Zunahme im Winterhalbjahr relativ zum Mittel bei ausgewählten Gewässern gegenüber. Aufgrund der umfangreichen Datengrundlage von 15 Jahren wurden die Konzentrationen von sechs PSM-Wirkstoffen (Bentazon, Diuron, Isoproturon, MCPA, Mecoprop, Tebuconazol) in der Selz ausgewertet. Durch die zusätzliche Betrachtung der Parameter Nitrat-N und P-Orthophosphat, welche unterschiedliche Haupteintragspfade in ein Gewässer aufweisen, konnten die Ergebnisse mit denen der PSM-Wirkstoffe verglichen werden. Parallel zum signifikanten abnehmenden Trend des MQ_{Jahr} der Selz ($p = 0,02$) konnte, mit Ausnahme bei Isoproturon, eine Abnahme der mittleren jährlichen Konzentration der PSM-Wirkstoffe festgestellt werden.

Eine Lineare Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} wurde für die einzelnen hydrologischen Jahre, für drei Zeiträume (à fünf hydrologische Jahre) und für die gesamte Zeitreihe in jeder Jahreszeit durchgeführt. Die Mehrheit dieser Linearen Regressionen war nicht signifikant ($p \leq 0,1$). Mit Ausnahme von drei wiesen alle signifikanten Linearen Regressionen in den Jahreszeiten eine negative Steigung auf. Hierbei konnte kein großer Unterschied zwischen den PSM-Wirkstoffen, wodurch auf die spezifischen Eigenschaften geschlossen

werden könnte, festgestellt werden. Einerseits zeigten die Wirkstoffe aufgrund ähnlicher spezifischer Eigenschaften und Anwendungsgebiete vergleichbare Konzentrationen pro Jahreszeit und/oder ein ähnliches Verhalten dieser bezüglich des Q_{PSM} . Andererseits konnte durch andere untersuchte Abflussereignisse und Ergebnisse der weiteren Auswertung gegenteilige Aussagen getroffen werden. Aufgrund der Ergebnisse dieser Arbeit, basierend auf Grundlage der verwendeten Daten und Methodik, verhält sich Bentazon ähnlicher zu Nitrat-N als zu den anderen PSM-Wirkstoffen. Bei vergleichbarem Q_{PSM} waren die Konzentrationen in Mischproben (Wochen- und 14-Tagemischproben) meist höher als in Stichproben, wobei sich saisonale Unterschiede andeuteten. Die klimatischen Veränderungen in der Zukunft haben sicherlich Auswirkungen auf die Landwirtschaft. Dies wird vermutlich die Konzentration der PSM-Wirkstoffe in Fließgewässern aufgrund veränderter Einflussfaktoren zur Folge haben.

Stichworte: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, hydrologisches Regime, Trendanalyse, Abfluss, saisonale Schwankungen, Probenart, Deutschland.

Summary

Worldwide a variety of pesticides, defined as plant protection products and biocides, are being applied in agriculture and in urban areas. However, only a portion of the applied amounts will be absorbed by plants, whereby the pesticides can reach different pathways into streams. The extent of pesticides loss rate is determined by the interaction between many factors. Aim of this study is to see if there is a correlation between concentration of active substance and average discharge in the sampling period (Q_{PSM}). Additionally the relationship in dependence of the season, the substance properties and the sampling methods (composite vs. grab samples) was analysed.

To ascertain if a possible trend of concentration exists in parallel with a trend of the average annual discharge (MQ_{Jahr}) discharge data from 22 streams in Rheinland-Palatinate between 1900 and 2013 were statistically evaluated. Furthermore, the temporal dynamics of hydrological regime was studied from the same streams. Using linear regression and the Mann-Kendall test linked to Sen's Slope ($p \leq 0.1$), the majority of stations showed no significant trend of MQ_{Jahr} . Some streams however showed an altered distribution of the average monthly discharge and/or the Pardé coefficient. In contrast to a decrease of these parameter in the summer period, an increase in the winter period was indicated relative to the average. Due to the large data set of 15 years, the concentration of six active substances (bentazone, diuron, isoproturon, MCPA, mecoprop, tebuconazole) in the Selz, which is a tributary to the Rhine, were evaluated. To identify different dominant input pathways of the active substances, nitrate-N and P-orthophosphate, which are mainly transported on different pathways, were included in the evaluation. In parallel to a significant decreasing trend of MQ_{Jahr} of the Selz ($p = 0.02$), with the exception of Isoproturon, a decrease of the average annual concentration of the active substances was observed.

A linear regression between the concentration and the Q_{PSM} was done for each hydrological year, for three periods (à five hydrological years) and for the whole time series in each season. The majority of these regressions were not significant ($p \leq 0.1$). With exception of three, all linear regression for each season showed a negative slope. Here by, no major differences between the active substances could be concluded to the substance properties and the field of application. On the one hand, the active substances showed comparable concentrations per season and/or a similar behaviour of these with regarding to the Q_{PSM} due to similar substance properties. On the other hand, other runoff events and results of further evaluation didn't show

this phenomenon. The results of this work based on the used data set and methods do indicate similar patterns of behaviour between nitrate-N and bentazone. At comparable Q_{PSM} the concentration in composite samples (weekly and 14-day composite samples) were generally higher than in grab samples, with seasonal differences hinted. Future climatic changes will certainly influence agriculture. This is likely to alter the influencing factors on the concentration of the active substance of pesticides in streams.

Keywords: pesticide, hydrological regime, trend analysis, discharge, seasonal variability, substance properties, sampling method, Germany.

1 Einleitung

1.1 Vorwort

Der mittlere Jahresgang des Abflusses eines Fließgewässers wird als hydrologisches Regime bezeichnet. Ein hydrologisches Regime ist charakteristisch für die lokalen klimatischen, wie auch physiographischen Eigenschaften des Einzugsgebietes. Im Hinblick auf die Entwicklung der mittleren monatlichen und jährlichen Abflüsse gibt es eine Vielzahl an Studien auf regionaler und globaler Ebene sowie zahlreiche Simulationen der zukünftigen Abflüsse mit unterschiedlichen Ansätzen (e.g. ZHANG ET AL., 2001; STAHL ET AL., 2010; ARNELL & GOLSING, 2013). HUNTINGTON (2006) weist in seinem Review auf Grundlage ausgewählter Studien auf eine Intensivierung des Wasserkreislaufes im gesamten 20. Jahrhundert oder in Perioden des 20. Jahrhunderts hin. Dies betrifft eine Veränderung der Wasserverfügbarkeit, eine Zunahme der Frequenz und Intensität tropischer Stürme, Hochwässer und Dürren. Neben natürlichen Schwankungen stellt der anthropogene Einfluss, wie beispielsweise Landnutzungsänderungen, einen wichtigen Faktor bei der Veränderung hydrologischer Regime dar. Des Weiteren wird der anthropogen verursachte Klimawandel als entscheidender Faktor untersucht (e.g. BARNETT ET AL., 2005; BIRSAN ET AL., 2005; HANNAFORD ET AL., 2013).

Findet eine Veränderung der Fließgewässer statt, sollte zudem die Auswirkungen auf die Wasserqualität betrachtet werden. In landwirtschaftlichen Gebieten bestimmt der Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in Fließgewässer deren Wasserqualität bedeutend. Die gesamte Inlandsabgabe von Pflanzenschutzmitteln (ohne inerte Gase im Vorratsschutz) im Jahr 2012 in Deutschland betrug ungefähr 99700 Tonnen (BVL, 2014c). Die Verlustrate der Wirkstoffe von Pflanzenschutzmitteln ist abhängig von zahlreichen Einflussfaktoren und deren Kombination. Zudem können Wirkstoffe auf unterschiedlichen Eintragspfaden in ein Fließgewässer gelangen (e.g. KREUGER & TÖRNQVIST, 1998; CAPEL ET AL., 2001; HOLVOET ET AL., 2007).

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Teile. Zum einen wird die zeitliche Veränderung des Abflusses bzw. die der hydrologischen Regime betrachtet. Der Fokus liegt auf der Untersuchung der Konzentration von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen und ausgewählte Einflussfaktoren auf diese in Fließgewässern. Ein Vergleich zur Konzentration von Nitrat-N und Orthophosphat (als Phosphor) soll weitere Erkenntnisse liefern.

1.2 Stand der Forschung: Wandel hydrologischer Regime

In hydrologischen Regime von Fließgewässern spiegeln sich zahlreiche klimatische Inputs wider, wobei die entscheidenden Faktoren der Niederschlag, die Evaporation, Schneefall und Schneeschmelze sind (KRASOVSKAIA ET AL., 1994). Zusätzlich reflektieren hydrologische Regime die Eigenschaften des Einzugsgebietes. Ein Wandel hydrologischer Regime über die Zeit kann auf unterschiedliche Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits gibt es natürliche Ursachen hervorgerufen beispielsweise durch langzeitliche Schwankungen über Jahrzehnte, wie die Nordatlantische Oszillation (NAO) und die Pazifische Dekaden Oszillation (PDO) (LINS & SLACK, 1999; STAHL ET AL., 2010). Zum anderen gibt es den anthropogenen Einfluss auf die hydrologischen Regime, wie beispielsweise Flussregulierungen, Umleitungen für die Bewässerung oder die möglichen Auswirkungen des Klimawandels (HUNTINGTON, 2006; KHALIQ ET AL., 2009). Weltweit wurde schon von einer zeitlichen Veränderung des Abflusses berichtet: in Kanada (WESTMACOTT & BURN, 1997; ZHANG ET AL., 2001; DÉRY ET AL., 2008; KHALIQ ET AL. (2009), in den USA (LINS & SLACK, 1999), in China (CHANGCHUN ET AL., 2010), auf der Iberischen Halbinsel (MORÁN-TEJEDA ET AL., 2011), in der Türkei (KAHYA & KALAYCI, 2004), in der Schweiz (BIRSAN ET AL., 2005), in Süd-Deutschland (KLIWA, 2003) und in dem Vereinigten Königreich (HANNAFORD & BUYS, 2012).

Mögliche Auswirkungen des Klimawandels auf hydrologische Variablen und vor allem auf die Größe und Zeitpunkt von hydrologischen Ereignissen untersuchten WESTMACOTT & BURN (1997). Dafür analysierten die Autoren Datenreihen mit mindestens 30 Jahren von 117 nicht-regulierten Flüssen im Churchill-Nelson Flussgebiet in Kanada und führten unter anderem ein Mann-Kendall Trendtest (MK-Test) durch. Aufgrund einer beobachteten früheren Schneeschmelze wiesen die mittleren monatlichen Abflüsse im Frühjahr einen zunehmenden Trend auf. Insgesamt zeigten 80,5% der Flüsse einen statistisch signifikanten, abnehmenden Trend (Signifikanzniveau $\alpha \leq 10\%$) des mittleren jährlichen Abflusses. Statistisch signifikanten, zunehmenden Trend des mittleren monatlichen Abflusses wurde v.a. im Frühjahr, Herbst und Winter (Oktober bis April) aufgezeigt. In den restlichen Monaten wiesen prozentual mehr Flüsse einen signifikant abnehmenden Trend des mittleren Abflusses auf. Dies ist ein ähnliches Ergebnis, wie ZHANG ET AL. (2001) mit einem weiteren Datensatz aus Kanada (1947 - 1996) und dem MK-Test herausfand.

Zudem konnte ZHANG ET AL. (2001), wie auch WESTMACOTT & BURN (1997) und DÉRY ET AL. (2008), eine frühere Schneeschmelze aufgrund erhöhter Lufttemperatur in dieser Zeit in manchen Regionen Kanadas beobachten. Zeitlich frühere Frühjahrshochwässer stellten

ebenfalls CHANGCHUN ET AL. (2010) in der Region Xinjiang (China) in den letzten 50 Jahren und WILSON ET AL. (2010) in den Nordischen Ländern (Europa) (1920 - 2005) fest.

Unter anderem stellten LINS & SLACK (1999), KLIWA (2003), KHALIQ ET AL. (2009) und WILSON ET AL. (2010) fest, dass das Ergebnis der Analyse abhängig von der untersuchten Zeitreihe war. War eine Zeitreihe kürzer als 60 - 70 Jahren, stieg die Variabilität und die Streubreite der Trends deutlich an (KLIWA, 2003). Zudem zeigten sich tendenziell mehr signifikante Abflussänderungen bei Zeitreihen unter 35 Jahren. HANNAFORD ET AL. (2013) fanden anhand der Variation des Start- und Endjahres einer Datenreihe (Multi-temporal Ansatz) unterschiedliche Ergebnisse hinsichtlich der Trends in den jährlichen Abflüssen von europäischen Flüssen. Ebenfalls weisen KAHYA & KALAYCI (2004) in ihrer Analyse auf diesen Unsicherheitsfaktor bei dem Einfluss von multidekadischen Schwankungen in einer kurzen Zeitreihe (in diesem Fall 30 Jahre) hin. Der Einfluss von solchen langfristigen Schwankungen mit einer Dauer länger als ein Jahr (*low-frequency components*) macht eine klare Abgrenzung zu dem anthropogenen Einfluss schwierig (KAHYA & KALAYCI, 2004; GUDMUNDSSON ET AL., 2011).

Mit dem Einfluss von NAO auf hydrologische Regime befassten sich SHORTHOUSE & ARNELL (1999). Diese analysierten dafür die monatlichen Abflüsse von 744 Einzugsgebieten in Europa zwischen 1961 bis 1990. Es zeigten sich starke räumlicher Muster des Abflussverhaltens in Europa. Außerdem konnten die Autoren eine starke Korrelation zwischen dem Index des NAO (NAOI) und der Abflusszeitreihe feststellen. Die Veränderung der Lufttemperatur und des Niederschlags aufgrund dieser großskaligen Zirkulationsmuster spiegelten sich in dem Abflussverhalten überall in Europa wider. Ein hoher NAOI führte zu erhöhtem Niederschlag und Abfluss im Winter im Norden von Europa. Ebenfalls konnten LINS & SLACK (1999) die räumlichen Unterschiede bei der Trendanalyse in den USA durch NAO und PDO erklären. Weiterhin sahen HISDAL ET AL. (2001) die erhöhte Schwere und Häufigkeit von Trockenperioden in kürzeren Zeitreihen aus Europa als Teil einer langfristigen Schwankung und nicht hervorgerufen durch den anthropogen verursachten Klimawandel. Wobei in diesem Falle Trockenperioden als Perioden, indem der Abfluss unter einer bestimmte Grenze liegt, definiert wurde. Eine deutliche Abgrenzung zwischen natürlich und anthropogen bedingten Schwankungen ist selten möglich. Allerdings gibt es einige Studien, welche Daten von naturnahen Einzugsgebieten auswerten, wie STAHL ET AL. (2010) in Europa. In den nördlichen Regionen dominiert ein steigender Trend des mittleren jährlichen Abflusses, in den südlichen und östlichen Regionen Europas zeigten sich abnehmende Trends. Dies konnte auch LORENZO-

LACRUZ ET AL. (2012) mit 1460 Pegeln auf der Iberischen Halbinsel von 1945 bis 2005 nachweisen. Die Mehrheit der nicht regulierten Flüsse wies einen abnehmenden Trend der mittleren jährlichen und monatlichen Abflüsse auf.

Wohingegen bei einer Analyse von 48 Einzugsgebieten in der Schweiz (1931 - 2000) eine signifikante Zunahme der mittleren jährlichen Abflüsse (MK-Test, $\alpha = 0,1$), v.a. durch eine Zunahme der Abflüsse im Winter, Frühjahr und Herbst, ergab (BIRSAN ET AL., 2005). Die Trends der Abflüsse wurden mit Einzugsgebietseigenschaften korreliert. Die mittlere Höhe und die Bedeckung von Gletschern und Felsen korrelierte positiv mit dem Abflusstrend. Das heißt, wenn diese Parameter stiegen, gab es generell einen steigenden Abflusstrend. Der Abflusstrend korrelierte negativ mit der mittleren Bodentiefe im Einzugsgebiet. BIRSAN ET AL. (2005) kam daher zu der Aussage, dass die Einzugsgebiete im Gebirge am meisten von einem Abflusstrend auf Grundlage der Ergebnisse gefährdet seien.

1.3 Stand der Forschung: PSM-Wirkstoffe

Weltweit wurden Fließgewässer auf Konzentrationen von Pflanzenschutzmitteln (PSM) bzw. deren Wirkstoffe analysiert und die Einflussfaktoren, welche den Transport von PSM begünstigen, untersucht (e.g. KREUGER, 1998; LARSON ET AL., 1999; WITTMER ET AL., 2011). PSM sind gemäß Absatz 6 der Verordnung (EG) 1107/2009 des Europäischen Parlaments und des Rates (vom 21.10.2009) „Mittel zum Schutz der Pflanzen und Pflanzenerzeugnisse vor Schadorganismen einschließlich Unkräuter und zur Verbesserung der landwirtschaftlichen Produktion“. Nur PSM bzw. Wirkstoffe mit einer amtlichen Zulassung dürfen verwendet werden. Unter dem Begriff Pestizide werden meist PSM und Biozide verstanden.

Vor allem bei nicht landwirtschaftlichen Flächen dominieren punktuelle Pfade, wie beispielsweise über Kläranlagen, undichte Abwasserleitungen oder aber durch unsachgemäßes Handeln mit PSM. Über Prozesse wie Abfluss, Abdrift oder Auswaschung können PSM diffus eingetragen werden (DABROWSKI ET AL., 2002b). Der Eintrag von PSM-Wirkstoffen durch atmosphärische Deposition konnte durch den Nachweis dieser Stoffe im Niederschlag in Studien bestätigt werden (GRYNKIEWICZ ET AL., 2001, SIEBERS ET AL., 2003). Der Grad des Verlustes wird durch eine komplexe Kombination aus terrestrischen, aquatischen und klimatischen Faktoren bestimmt. Zusätzlich spielen die spezifischen Eigenschaften der PSM-Wirkstoffe eine bedeutende Rolle (CAPEL ET AL., 2001). Folgend wird zusammenfassend auf diese Einflussfaktoren eingegangen. Der Schwerpunkt liegt auf den in der Arbeit behandelten Faktoren und ist daher nicht vollständig.

Spezifische Eigenschaften der Stoffe

Die spezifischen Eigenschaften von PSM-Wirkstoffen beeinflussen deren Vorkommen im Gewässer (e.g. KREUGER, 1998; KREUGER & TÖRNQVIST, 1998; CAPEL ET AL., 2001). Die Verlustrate von PSM aus dem Wasser wird unter anderem durch folgende Prozesse bestimmt: Verflüchtigung in die Atmosphäre, Sorption/Sedimentation im Gewässerbett und Umwandlung durch physikalische, chemische und/oder biologische Reaktionen (HOLVOET ET AL., 2007). Die Tendenz zu diesen Prozessen ist abhängig von den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe. Ein Faktor, der die Umwandlungsprozesse beschreibt, ist die Halbwertszeit (DT_{50}) eines Stoffes (CAPEL ET AL., 2001). Die DT_{50} und die Sorption bestimmen vermutlich die Stoffmenge, die für den Transport am Zeitpunkt des Niederschlages verfügbar ist (LOUCHART ET AL., 2001 in DOPPLER ET AL., 2012). Aus diesem Grund scheint die Exfiltration in ein Gewässer in Form vom Basisabfluss als Eintragspfad von PSM-Wirkstoffen eine untergeordnete Rolle zu spielen (THURMAN ET AL., 1991). Bei einem Abfluss im Bereich des Basisabflusses war die Konzentration von untersuchten Herbiziden verhältnismäßig gering (e.g. DOPPLER ET AL., 2012; BERTUZZO ET AL., 2013). Im Gegensatz dazu konnte LEU ET AL. (2004) feststellen, dass Rückstände von Wirkstoffen nach einem bis mehreren Jahren in tiefere Bodenhorizonte wanderten, bis diese im Basisabfluss gemessen werden konnten. Besonders bei nicht mehr verwendeten Wirkstoffen scheint dieses Phänomen gut erkennbar zu sein (MUNN & GRUBER, 1997). Im Falle von Bodenerosion können Wirkstoffe, welche an dem erodierten Material adsorbieren, transportiert werden (GREGOIRE ET AL., 2008). In dem Review von KONSTANTINOU ET AL. (2006) wurden die Ergebnisse von Pestizid-Untersuchungen in 19 Flüssen und in neun Seen in Griechenland verglichen. Pestizide wurden im Allgemeinen häufiger nachgewiesen, wenn diese durch eine hohe Persistenz, einen niedrigen Verteilungskoeffizienten zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden und Wasser (K_{OC}) charakterisiert waren und großflächig angewendet wurden.

Mittels einer einfachen Linearen Regression konnten KREUGER & TÖRNQVIST (1998) den Verteilungskoeffizienten zwischen Wasser und Oktanol ($\log K_{OW}$) als die signifikanteste Variable für den Pestizidverlust in Oberflächengewässern in einem Einzugsgebiet in Schweden identifizieren (Daten 1990-1994). Dieser Koeffizient dient als Indikator zur Adsorption an den Boden. Je höher dieser Wert, desto eher kommt es zur Adsorption des Wirkstoffes an organischem Material im Boden oder zur Bioakkumulation. Die Autoren konnten eine negative Korrelation zwischen $\log K_{OW}$ und der Verlustrate nachweisen, wobei R^2 bei 0,26 lag. Der

Einfluss der Eigenschaften ist vermutlich bei schnellen Abflussprozessen, wie Oberflächenabfluss und Makroporenfluss, vermindert (DOPPLER ET AL., 2012).

Terrestrische Faktoren

Viele Studien zeigen, dass es einen deutlichen Einfluss der Bodeneigenschaften und der Topographie auf die Konzentration von PSM in Fließgewässern gibt (e.g. KREUGER, 1998; CAPEL & LARSON, 2001). Nach einer kontrollierten Herbizidapplikation stellte sich heraus, dass die Bodenhydrologie ein entscheidender Faktor bei der räumlichen Variabilität vom Verlust von Herbiziden ist (LEU ET AL., 2004; GOMIDES FREITAS ET AL., 2008). Eine zeitlich frühere und hohe Verlustrate von Herbiziden zeigte sich bei Böden, welche tendenziell stark zu einer oberflächennahen Sättigung neigen (LEU ET AL., 2004; GOMIDES FREITAS ET AL., 2008).

Die Neigung stellt einen wichtigen Faktor im Bereich der Gebietseigenschaften dar, da diese unter anderem Einfluss auf die Bodenfeuchteverteilung und die Bildung von Oberflächenabfluss hat (LEU ET AL., 2004). Eine große Neigung hat eine höhere Verlustrate von den Feldern und somit meist eine erhöhte Konzentration im Gewässer zu Folge (WAUCHOPE, 1978; DABROWSKI ET AL., 2002a, 2002b). Weitere Bodeneigenschaften, wie beispielsweise die Korngrößenverteilung (CAPEL ET AL., 2001, CAPEL & LARSON, 2001), der Gehalt an organischem Material (CAPEL ET AL., 2001; GOMIDES FREITAS ET AL., 2008) und die Bodentextur (LEU ET AL., 2004) beeinflussen die Konzentration und deren Eigenschaften wie z.B. die DT_{50} ebenfalls (RIISE ET AL., 2004).

Aquatische Faktoren

Nur eine moderate Korrelation konnte zwischen den Stoffen und der Wassertemperatur, dem pH-Wert und der Leitfähigkeit im Ebro (Spanien) festgestellt werden (NAVARRO ET AL., 2010). Diese Parameter scheinen das Vorkommen von Pestiziden im Gewässer kaum zu beeinflussen. Im Gegensatz dazu konnte SQUILLACE & THURMAN (1992) eine signifikante Korrelation zwischen Atrazin und dem Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) und der Schwebstofffracht, aber nicht mit dem gelösten organischen Kohlenstoffgehalt (DOC) aufzeigen. Des Weiteren haben die Wassereigenschaften Einfluss auf die mikrobielle Degradation der Wirkstoffe und somit auf deren Konzentration (HOLVOET ET AL., 2007). Die Ufervegetation stellt ebenfalls einen entscheidenden Faktor bei der Reduzierung der Konzentration von Pestiziden in Fließgewässern dar (e.g. PATTY & GUYOT, 1995, PATTY ET AL., 1997; DABROWSKI ET AL., 2002a, REICHENBERGER ET AL., 2007).

Klimatische Faktoren

Niederschlag und Abfluss stellen einen wichtigen Faktor bei dem Eintragspfad von Wirkstoffen und deren Konzentration im Fließgewässer dar (KREUGER, 1998; HOLVOET ET AL., 2007; VRYZAS ET AL., 2009, BERTUZZO ET AL., 2013). Der Zeitpunkt eines Ereignisses nach der Applikation ist dabei eine weitere Einflussgröße (ZANARDO ET AL., 2012). Zusätzlich spielt die verfügbare Stoffmenge, welche durch die spezifischen Eigenschaften bestimmt wird, eine entscheidende Rolle (SCHULZ ET AL., 2001, WITTMER ET AL., 2011). Es konnte eine dreimal höhere Verlustrate beobachtet werden, wenn ein Niederschlagsereignis mit folgendem hohen Abfluss in den zwei Wochen nach der Applikation auftrat (WAUCHOPE, 1978). DABROWSKI ET AL. (2002b) bestätigt dies, indem der höchste Pestizidinput nach dem ersten Ereignis nach einer trockenen Applikationsperiode stattfand. Zusätzlich konnte LEU ET AL. (2004) feststellen, dass über 80 % des Verlustes von einem kleinen Einzugsgebiet in der Schweiz während zwei Niederschlagsereignissen 23 und 28 Tage nach der Applikation stattfand. Dieses Phänomen wird als *spring flush* bezeichnet und spiegelt sich in der Mehrheit der Studien wider (THURMAN ET AL., 1991; LARSON ET AL., 1999; KONSTANTINOU ET AL., 2006; NAVARRO ET AL., 2010; BERTUZZO ET AL., 2013).

Einige Studien berichten von einem Anstieg der Konzentration von PSM-Wirkstoffen im Gewässer mit zunehmendem Abfluss (e.g. SQUILLACE & THURMAN, 1992; LEU ET AL., 2004; RABIET ET AL., 2010). Bei der Studie von RABIET ET AL. (2010) wurde eine geringere Konzentration von Diuron trotz hohem Abfluss gemessen. Die Probe wurde während eines extremen Ereignisses nach der Applikationsperiode aufgenommen. Extreme Ereignisse (Hochwasser) machten über 89 % der gesamten Fracht an Diuron im August 2007 bei flachgründigen Böden aus. Weitere Studien kamen zu ähnlichen Ergebnissen (HYER ET AL., 2001; LEU ET AL., 2004). Allerdings hatte bei PHILLIPS & BODE (2004) nicht alle größeren Ereignisse bei der Messung von Diuron, 2,4-D und Imazaquin eine erhöhte Konzentration zur Folge. Generell sind extreme Niederschlagsereignisse, welche Hochwasser oder Oberflächenabfluss zur Folge haben, ein bedeutender Eintragspfad von PSM-Wirkstoffen in ein Fließgewässer. Aber die Beziehung zwischen Abfluss und der Konzentration ist von dem Wirkstoff abhängig und kann von Ereignis zu Ereignis unterschiedlich sein, wodurch weitere entscheidende Faktoren vorhanden sein müssen.

Einige Studien berichten von einer Abhängigkeit der Verlustrate bzw. Konzentration von PSM-Wirkstoffen in Fließgewässern von der Auftragsmenge (e.g. KREUGER & TÖRNQVIST, 1998; LARSON ET AL., 1999; KONSTANTINOU ET AL., 2006) Allerdings stellt die Frage nach der

Auftragsmenge und dem Zeitpunkt des Einsatzes in landwirtschaftlichen sowie urbanen Gebieten eine große Unsicherheit bei der Analyse von Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe dar. Im Hinblick auf die Frage beziehen sich einige Studien auf die gesetzlichen oder offiziellen Angaben (e.g. BERTUZZO ET AL., 2013; VRYZAS ET AL., 2009) und vergleichen diese mit den vorhandenen Messdaten. Über Befragungen konnten andere Studien ihre nötigen Informationen erhalten (e.g. KREUGER, 1998; SCHULZ ET AL., 2001). Ein Vorteil gegenüber diesen Studien bietet eine kontrollierte Applikation auf Testfeldern. In diesem Fall ist die Auftragsmenge, der Zeitpunkt und Auftragungsort der PSM bekannt (z.B. LEU ET AL. 2004; RIISE ET AL., 2004; DOPPLER ET AL., 2014). Um eine weitere Einflussgröße zu kontrollieren, wurde zum Beispiel in den Studien von GOUY ET AL. (1999) oder MÜLLER ET AL. (2006) der Niederschlag simuliert. Dadurch haben alle Studien eine kleine betrachtete Fläche und meist einen kurzen Beobachtungszeitraum gemein. Die Untersuchung eines Einzugsgebietes bietet meistens einen längeren Beobachtungszeitraum und damit einhergehend eine umfangreichere Datengrundlage (e.g. PHILLIPS & BODE, 2004; RABIET ET AL., 2010; AUBERT ET AL., 2013). Auf dieser Skala existieren verschiedene Modelle zur Vorhersage von Pestiziden. Beispielsweise handelt es sich bei DRIPS¹ um ein GIS-basiertes Modell, mit welchem es möglich ist den Eintrag durch Oberflächenabfluss, Drainage und Abdrift zu simulieren (BACH ET AL., 2010). Dieses Modell verwendet die SCS-Curve Number² um anhand der Landnutzung und der Bodenklasse das Abflusspotenzial abzuschätzen (LYON ET AL., 2006). Ein weiteres Modell mit diesem Ansatz ist SWAT (*Soil and Water Assessment Tool*). Zusätzlich kann dieses Modell mit einem Wasserqualitätsmodell, zum Prozessverständnis innerhalb eines Fließgewässers, gekoppelt werden. SWAT ermöglicht eine kontinuierliche Simulation und findet seinen Anwendungsbereich vor allem in landwirtschaftlich geprägten Einzugsgebieten (HOLVOET ET AL., 2007). Wie zuvor erwähnt sind Modelle verfügbar, welche Pestizide im Fließgewässer vorhersagen können. HOLVOET ET AL. (2007) stellt in einem kurzen Überblick die Unterschiede bei diesen Modellen dar. Unterschiede gibt es u.a. bei der Berücksichtigung der Sedimente, der Aktivität von Algen und Protozoen und der Nebenflüsse. Einige Modelle können zwar die Konzentration von PSM-Wirkstoffen bei unterschiedlichen Bedingungen gut vorhersagen, allerdings sind immer noch Wissenslücken im Bereich der vielfältigen Einflussfaktoren vorhanden. Denn trotz einer Vielzahl an Studien besteht u.a. bezüglich des Zusammenhangs zwischen Abfluss und Konzentration noch Forschungsbedarf.

¹ DRIPS = Drainage, Runoff and spray drift Input of Pesticides into Surface waters.

² SCS Curve Number = Soil Conservation Service Curve Number

2 Problemstellung und Zielsetzung

Das Zusammenspiel zwischen Hydrologie und Wasserqualität in Fließgewässern in Rheinland-Pfalz in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren soll in dieser Arbeit untersucht werden. Die zeitliche Dynamik hydrologischer Regime von Flüssen in Rheinland-Pfalz soll mittels einem Datensatz von 29 Messstationen, welche Datenlängen zwischen 11 und 111 Jahren (zwischen 1900 und 2013) aufweisen, analysiert werden. Eine statistische Auswertung soll helfen einen Trend des mittleren jährlichen Abflusses zu erkennen. Insbesondere sollen die Ergebnisse dieser Analyse als Hintergrundinformation zur Auswertung der Konzentrationen von PSM-Wirkstoffen in denselben Fließgewässern verwendet werden. Konzentrationen von PSM in Fließgewässern werden aus einer komplexen Kombination von Faktoren beeinflusst. Auf der Einzugsgebietsskala soll in dieser Arbeit der Zusammenhang zwischen dem Abfluss und der Konzentration von PSM-Wirkstoffen in Abhängigkeit von unterschiedlichen Faktoren genauer betrachtet werden. Messwerte von Nitrat-N und P-Orthophosphat werden als Referenz verwendet u.a. für einen Vergleich der Eintragswege in Fließgewässer.

Anhand der zwei Datensätze Abfluss und PSM-Wirkstoffe aus Rheinland-Pfalz sollen folgende Hypothesen detaillierter untersucht werden:

- (1) Der mittlere jährliche Abfluss zeigt bei der Mehrheit der untersuchten Zeitreihen einen signifikanten Trend.
- (2) Es kann eine Veränderung der zeitlichen Dynamik hydrologischer Regime beobachtet werden.
- (3) Parallel zu einem Trend des mittleren jährlichen Abflusses weisen die Konzentrationen von PSM-Wirkstoffe im Fließgewässer einen Trend auf.
- (4) Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Konzentration von PSM-Wirkstoffen und dem mittleren Abfluss im Beprobungszeitraum in Abhängigkeit:
 - a. der meteorologischen Jahreszeit
 - b. der spezifischen Eigenschaften der PSM-Wirkstoffe
 - c. der Probenart

3 Datengrundlage

3.1 Datensatz Abfluss

Herr Dr. Schütz organisierte die Daten, welche dieser Arbeit zu Grunde liegen, vom Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz (LUWG). Die Abteilung Hydrologie und Hochwasserschutz stellte die Abflussdaten zur Verfügung. Die Abteilung Gewässerschutz stellte Daten zur Wasserqualität bzw. PSM-Wirkstoffe bereit. Der Datensatz Abfluss beinhaltet Werte von 29 Messstellen. Es wurden davon 22 Messstationen untersucht (Abbildung 3-1). Die restlichen Stationen wurden aufgrund einiger Fehlwerte oder/und einer kurzen Datenreihe nicht verwendet. Der mittlere Abfluss (MQ), der höchste (HQ) und der niedrigste gemessene Abfluss (NQ) [m^3/s] in der jeweiligen Zeit und Messstation befindet sich in Tabelle 3-1. Eine ausführliche Übersicht bietet die Tabelle B-1 in Anhang B.

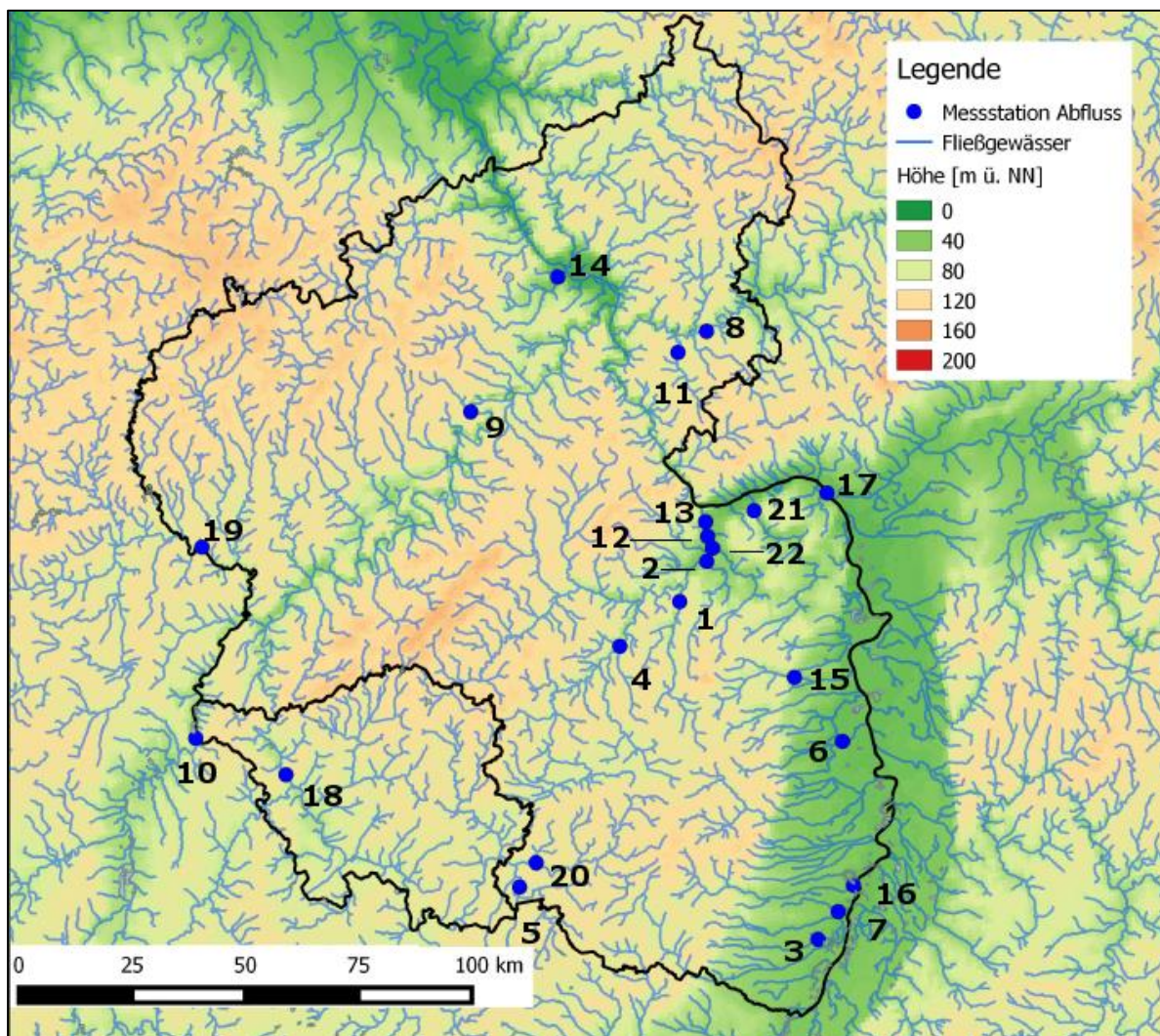


Abbildung 3-1 Höhenkarte von Rheinland-Pfalz und dem Saarland mit den Messstationen Abfluss (Nr. anhand Tabelle 3-1; EEA, 2014; verändert).

Tabelle 3-1 Kennwerte der Messstationen in Rheinland-Pfalz und Saarland.

Nr.	Gewässer	Messstation	Datenlänge [a]**	MQ [m³/s]	HQ [m³/s]	NQ [m³/s]
1	Alsenz	Altenbamberg	55	1,72	49,5	0,11
2	Appelbach	Planig	55	0,56	18,8	0,01
3	Erlenbach	Rheinzabern	55	0,65	10,9	0,04
4	Glan	Odenbach	55	9,64	237	0,65
5	Hornbach	Althornbach	50	4,59	137	1,06
6	Isenach	Flomersheim	43	0,91	7,71	0,11
7	Klingbach	Hördt	20	0,82	12,6	0,14
8	Lahn*	Kalkofen Neu	76	46,5	840	3,00
9	Mosel*	Cochem	111	314	4020	10,0
10	Mosel*	Perl	37	155	2230	4,00
11	Mühlbach	Schulmühle	40	0,95	20,1	0,09
12	Nahe	Grolsheim	55	29,4	676	1,62
13	Nahe	Dietersheim	10	25,0	656	3,13
14	Nette	Nettegut	55	2,29	40,3	0,24
15	Pfrimm	Monsheim	55	0,88	28,1	0,004
16	Queich	Germersheim	33	1,27	12,1	0,02
17	Rhein*	Mainz	81	1610	6920	460
18	Saar*	Fremersdorf	59	73,2	1170	9,10
19	Sauer*	Bollendorf	54	40,4	823	2,60
20	Schwarzbach*	Contwig	59	4,94	50,9	0,55
21	Selz	Oberingelheim	38	0,68	20,3	0,06
22	Wiesbach	Gensingen	55	0,44	18,0	0,01

* nur Tagesmittelwerte vorhanden

** hydrologische Jahre

Der Median der Länge der Datenreihen liegt bei 55 Jahren, wobei zwischen 10 und 111 hydrologische Jahre Reihen verfügbar sind. Die Station Dietersheim/Nahe wurde trotz geringer Datenlänge von zehn Jahren verwendet, da dadurch ein Vergleich mit der Station Grolsheim/Nahe möglich war. Der Datensatz Abfluss lag vor dem Jahr 1992 als Tagesmittelwerte (MQ) [m³/s] und nach 1992 als fünfzehn Minutenwerte [m³/s] vor. Eine Ausnahme bilden hierbei sieben Messstationen. Bei diesen Stationen waren nur Tagesmittelwerte [m³/s] vorhanden.

3.2 Datensatz Wasserqualität

Über 300 PSM-Wirkstoffe von 27 Messstationen waren in dem Datensatz Wasserqualität enthalten. Die Mischproben wurden mittels automatischem Probenehmer abflussproportional entnommen (LUWG, 2009, 2012). Auf vier Arten wurden die Proben entnommen: Stichprobe (Einzelmessung), Wochenmischprobe, 14-Tage Mittel- bzw. Mischprobe und 28-Tage Mischprobe.

Aufgrund der umfangreichen Datengrundlage der Station Ingelheim/Selz, welche etwa 1,8 Kilometer von der Abfluss-Messstation Oberingelheim/Selz entfernt ist, wurden nur Daten dieser Station verwendet. Die anderen Stationen bieten aufgrund einer geringen Datengrundlage und vieler Lücken in der Zeitreihe keine sichere Grundlage für die Analyse. Angesichts der Anzahl der Beobachtungen und unterschiedlicher Eigenschaften wurden folgende sechs Wirkstoffe ausgewählt: Bentazon, Diuron, Isoproturon, MCPA, Mecoprop und Tebuconazol. Daten waren zwischen dem 03.03.1997 und dem 26.12.2011 verfügbar, wobei die Anzahl an Beobachtungen zwischen 392 und 398 lag. Die Probenart 28-Tage Mischprobe war bei der Selz nicht vorhanden. Die Mehrheit der Proben waren 14-Tage-Mischproben. Es wurden zwischen einer (hellgrau) und fünf (schwarz) Beprobungen pro Monat durchgeführt, wobei vor allem zwei und drei Beprobungen pro Monat stattfanden (Abbildung A-2, Abbildung A-3, Abbildung A-4). Die Bestimmungsgrenze liegt meist bei $0,02 \mu\text{g/l}$, d.h. erst über diesem Wert ist eine quantitative Bestimmung möglich (LUWG, 2012). Zusätzlich wurden die Konzentrationen von Nitrat-Stickstoff (Nitrat-N) und Orthophosphat als Phosphor (P-Orthophosphat) angeschaut. Von diesen zwei Stoffen lagen 98 Stichproben vom 18.02.2004 bis zum 14.12.2011 vor. Folgend wird kurz auf die Eigenschaften des Einzugsgebietes der Selz und der Wirkstoffe eingegangen.

Einzugsgebiet der Selz

Das Einzugsgebiet der Selz hat eine Fläche von etwa 381 km^2 und sie mündet bei Ingelheim in den Rhein (EAA, 2014). Das Gebiet gehört zum Oberrheintal/Rheinhessen und liegt südwestlich von der Stadt Mainz. Die mittlere jährliche Niederschlagshöhe (1961-1990) ist mit durchschnittlich 500 mm relativ gering, wobei Starkregenereignisse häufig auftreten (LUWG, 2007). Der mittlere Basisabfluss der Selz, welcher nach DEMUTH (1993) mit den Daten der Messstation Oberingelheim/Selz errechnet wurde, liegt bei $0,32 \text{ m}^3/\text{s}$ im Zeitraum der verwendeten Proben (1997-2011). Der Großteil des Gebietes gehört zur Grundwasserlandschaft der Tertiären Mergel und Tone mit Poren- und Kluftgrundwasserleitern und vereinzelt finden

sich Tertiäre Kalksteine (Karst- und Kluftgrundwasserleiter). Die Mündung der Selz nach der Messstelle Ingelheim/Selz wird durch Quartäre und pilozäne Sedimente mit Poren als Hohlraumart charakterisiert (LUWG, 2007). Das Gebiet wird intensiv landwirtschaftlich genutzt (Abbildung 3-2).

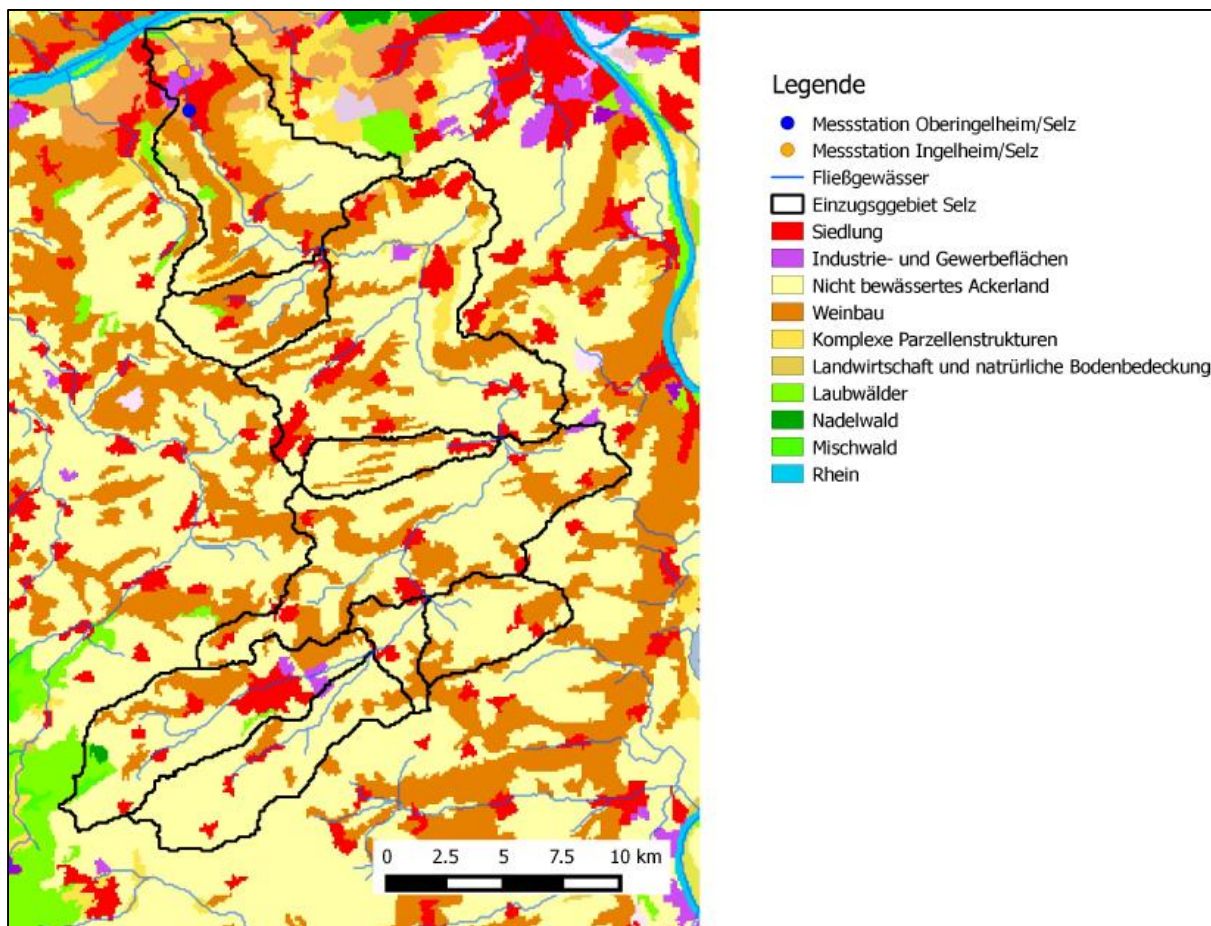


Abbildung 3-2 Landnutzung nach der CORINE Land Cover Klassifikation im Einzugsgebiet bzw. den Teileinzugsgebieten der Selz (schwarz) und die zwei Messstationen Abfluss (blau) und Wasserqualität (gelb) (Stand 2006, EEA, 2014; verändert)

Die 87% landwirtschaftliche Nutzung kann in Ackerbau (67%), Weinbau/Sonderkulturen (29%) und Grünland (4%) unterteilt werden (Stand 2010; LUWG, 2011b, 2012). Der Verlauf der Selz ist meist geradlinig und natürliche Gewässerstrukturen sind kaum anzutreffen. Zusätzlich kann deutlich ein eingetieftes Regelprofil mit bis zu vier Meter unterhalb der Böschungsunterkante beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden seit Anfang der 1990er Jahren einige Renaturierungsmaßnahmen an der Selz und ihren Nebengewässern durchgeführt (BJÖRNSSEN BERATENDE INGENIEURE GMBH, 2006).

Bentazon

Zurzeit sind nur drei PSM in Deutschland mit dem Wirkstoff Bentazon zugelassen (Stand Juli 2014). Bentazon gehört zu der Wirkstoffgruppe der Thiadiazine. Dieses selektive

Nachauflaufherbizid³ findet seine breite Anwendung u.a. bei Winter- und Sommergetreide, Hülsenfrüchten, Gräser und im Gemüseanbau (incl. Arzneipflanzen). Einige Anwendungsbestimmungen gelten für PSM mit diesem Wirkstoff, u.a. im Bereich Naturhaushalt-Grundwasser (NG) ist eine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand (NG407), eine Anwendung vor dem 15. April eines Kalenderjahres (NG315) sowie auf Böden mit einem organischen Kohlenstoffgehalt unter 1% verboten (NG413) (BVL, 2014b). Seit Anfang der 1990er Jahren konnte Bentazon zunehmend im Grundwasser und Trinkwasser nachgewiesen werden, deswegen sollen diese Anwendungsbestimmungen die Versickerung ins Grundwasser bei diesen Böden verhindern. Bentazon wird recht schnell im Boden zu den primären Metaboliten Anthranilsäureisopropylamid (AIPA), 6- und 8-Hydroxy-Bentazon abgebaut. Die durchschnittliche Halbwertszeit (DT₅₀) liegt bei 14 Tagen⁴ und nach durchschnittlich 53 Tagen sind 90% des aufgetragenen Bentazon in Deutschland abgebaut (HÄFNER, 2002). Mit einem durchschnittlichen Verteilungskoeffizienten zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden und Wasser (K_{OC}) von 42 ist eine Adsorption an Schwebstoffen und Sedimenten im Fließgewässer nicht zu erwarten (Tabelle 3-2). Die Henry-Konstante ist sowohl bei Bentazon sowie bei den anderen PSM-Wirkstoffen relativ niedrig und es ist somit keine Verflüchtigung zu erwarten. Bentazon hat eine hohe Mobilität im Boden und eine vergleichsweise hohe Löslichkeit von etwa 570 mg/l im Wasser (EC KOMMISSION, 2014).

Diuron

Diuron hat seinen Wirkungsbereich als Herbizid und ist ein Vertreter der Wirkstoffgruppe der Harnstoffderivate. Gemäß der Verordnung über Anwendungsverbote für Pflanzenschutzmittel (Pflanzenschutz-Anwendungsverordnung) von 1992 ist die Anwendung auf Gleisanlagen (seit 1997), auf nicht versiegelten aber befestigten Flächen (seit 1999) und im Haus- und Kleingärten (seit 2003) verboten. Seit dem 13.12.2007 ist Diuron als PSM-Wirkstoff in Deutschland verboten, wobei eine Aufbrauchfrist bis zum 13.12.2008 galt (BVL, 2014a). Diuron steht auf der Liste der prioritären Stoffe in Anhang X der EG-Wasserrahmenrichtlinie (EG-WRRL), wodurch dieser „ein erhebliches Risiko für bzw. durch die aquatische Umwelt“ darstellt (Artikel 16 Absatz 2, EG-WRRL). Als Biozid bzw. genauer als Antifouling-Produkt ist Diuron seit 2008 aufgrund des Beschlusses der Kommission 2007/508/EC verboten. Dieser Wirkstoff wurde im landwirtschaftlichen Bereich (Kernobst, Weinbau, Spargelbau, Ziergehölze) und im

³ Verwendung nach der Ausbildung der ersten Keimblätter oder Laubblätter (SEITZ, ET AL., 2003).

⁴ Dies zeigten Feldstudien in Deutschland.

urbanen Raum (Gärten, Grünanlagen, befestigte Flächen) verwendet. 3,4-Dichloraniline ist ein Metabolit von Diuron, wobei dies auch der Metabolit von Linuron und Propanil ist. Aufgrund der niedrigen bis mittleren Mobilität in Böden ($K_{oc} = 302$) ist eine Adsorption an Schwebstoffen und Sedimenten wahrscheinlich. Diuron ist im Boden persistent. Zudem hat es eine geringe Löslichkeit von 42 mg/l (UBA, o.J.). Diuron hat einen mittleren $\log K_{ow}$ von 2,8. Unter 2,7 wird von einer niedrigen Bioakkumulation und über drei von einem hohen Wert gesprochen (PPDB, o.J.).

Isoproturon

Derzeit sind zehn PSM in Deutschland mit dem Wirkstoff Isoproturon zugelassen (Stand Juli 2014). Gemäß Anhang X der EG-WRRL wurde Isoproturon als prioritärer Stoff eingestuft. Dieser Vertreter der Harnstoffderivate wird bevorzugt bei Winter- und Sommergetreide sowie im Zierpflanzenanbau als selektives Vor-⁵ und Nachauflaufherbizid. Auch bei Isoproturon gelten Anwendungsbestimmungen und Auflagen. Sieben der zehn PSM mit diesem Wirkstoff dürfen nicht auf Böden mit einem Tongehalt größer/gleich 30% verwendet werden (NG410). Eine Anwendung auf den Bodenarten reiner Sand, schwach schluffiger Sand und schwach toniger Sand mit einem Gehalt an organischem Kohlenstoff kleiner als 1% ist zudem bei sieben PSM verboten (NG411) (BVL, 2014B). PSM mit diesem Wirkstoff werden im Herbst (Oktober - November) und im Frühjahr (Februar - April) auf den Boden ausgebracht bei wenig Vegetationsbedeckung und meist hohen Abflüssen (HUBER ET AL., 1998; LUBW, 2007). Bis Februar 2011 war Isoproturon in verschiedenen Produktarten als Biozid zugelassen (Entscheidung 2010/72/EU der Kommission). Isoproturon hat eine mittlere Löslichkeit in Wasser von 65 mg/l und eine moderate Mobilität (EC KOMMISSION, 2014: Tabelle 3-2). Mit einer Absatzmenge von 1000 - 2500 t in Deutschland im Jahr 2012 gehört Isoproturon zu der dritt größten Gruppe von PSM-Wirkstoffen⁶ (BVL, 2014c).

MCPA

Insgesamt sind 33 PSM mit dem Wirkstoff MCPA (3-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure) in Deutschland zugelassen (Stand Juli 2014). MCPA gehört zu den Carbonsäurederivaten. Anwendungsbereiche des Herbizids sind unter anderem der Ackerbau (Winter- und Sommergetreide, Hafer), Obstbau, das Grünland (Wiesen, Weiden) sowie Zierpflanzenbau (Rasen). Spezielle Anwendungsbestimmungen, wie bei Isoproturon, gelten bei MCPA bisher

⁵ Verwendung kurz nach der Saat und somit bevor die Keimlinge sichtbar sind (SEITZ, ET AL., 2003).

⁶ Kohlendioxid (> 10000 t) und Glyphosat (2500 - 10000 t) sind vor der Gruppe, in welcher Isoproturon neben fünf weiteren Wirkstoffen ist (BVL; 2014c).

nicht (BVL, 2014b). Eine hohe Mobilität, eine hohe Löslichkeit in Wasser und keine zu erwartende Adsorption an Schwebstoffen und Sedimenten sind Eigenschaften von MCPA (EC KOMMISSION, 2014).

Mecoprop

Mecoprop (MCP) ist ein Isomerengemisch (Racemat) bestehend aus der R- und L-Form und ist ein Vertreter der Gruppe der Carbonsäurederivaten. Zugelassen sind derzeit 21 PSM mit Mecoprop-P (R-Form), welches die herbizide Wirkung hat (Stand Juli 2014). Mecoprop war zwischen 1971 bis 1992 und Mecoprop-P ist seit 1986 zugelassen (LUWG, 2006b). Da die vorhandene Datenreihe erst im Jahr 1997 beginnt, sollte nur neu eingetragenes Mecoprop-P gemessen worden sein. Im Einsatzgebiet Ackerbau findet das Herbizid u.a. seine Anwendung bei Hafer, Gräsern, Winter- und Sommergetreide und beim Zierpflanzenbau. Spezifische Anwendungsbestimmungen sind für PSM mit Mecoprop-P zurzeit nicht vorhanden (BVL, 2014b). Mecoprop-P hat eine hohe Mobilität ($K_{OC} = 5 - 43$) und es ist keine Adsorption an Schwebstoffen und Sedimenten zu erwarten (TOXNET, o.J.).

Tebuconazol

Der Wirkstoff Tebuconazol ist in 39 PSM in Deutschland zugelassen (Stand Juli 2014). Tebuconazol gehört zu der Wirkstoffgruppe der Triazole. Getreide (u.a. Hafer, Roggen, Gerste), Weinbau und Zierpflanzen (v.a. Rosen) werden mit dem Fungizid behandelt. Der Wirkstoff wird u.a. gegen echten Mehltau, Rostpilze und Sternrußtau verwendet. Anwendungsbestimmungen bezüglich Bodenart oder Anwendungszeitraum sind derzeit nicht vorhanden (BVL, 2014b). Tebuconazol ist seit April 2010 als Biozid (Holzschutzmittel) durch die Richtlinie 2008/86/EG genehmigt. Aufgrund des hohen K_{OC} , der zwischen 470 und 6000 liegt, hat Tebuconazol eine mittlere bis praktisch keine Mobilität in Böden (Tabelle 3-2) und adsorbiert an Schwebstoffen und Sedimenten in Fließgewässer.

Nitrat-N und P-Orthophosphat

Düngemittel sind gemäß Artikel 2 der Nitratrichtlinie (91/676/EWG) alle Stoffe, welche auf den Boden zur Förderung des Pflanzenwachstums ausgebracht werden, u.a. finden sich darin Nährstoffe wie Stickstoff und Phosphat wieder. Die Hauptquelle von Nitrat-N ist in landwirtschaftlichen Gebieten der Einsatz von organischen und mineralischen Düngemitteln und weniger die atmosphärische Deposition von Stickstoff (MOLENAT ET AL., 2008). Der Überschuss an Stickstoff, die Menge die Pflanzen nicht mehr aufnehmen können, wird vor

allem als Nitrat-N auf unterschiedlichen Wegen transportiert. Ebenso stellt die Hauptquelle von Phosphor, wobei hier das anorganische, gelöste P-Orthophosphat gemessen wurde, die Landwirtschaft dar. Zusätzlich gibt es urbane Quellen von Nitrat-N und P-Orthophosphat, wie beispielsweise undichte Abwasserkanäle, Deponien und Kläranlagen (HILLEBRAND ET AL., 2014). Die größeren Kläranlagen im Einzugsgebiet der Selz verfügen seit 1990 über eine Phosphorelimination (BJÖRNSSEN BERATENDE INGENIEURE GMBH, 2006).

Tabelle 3-2 Überblick über die Eigenschaften der sechs untersuchten PSM-Wirkstoffe in der Selz (Quelle: EC KOMMISSION, 2014).

Wirkstoff	In Deutsch- land 2014 zugelass en ⁷	Inland- absatz- menge Deutsch- land 2012 ⁸ [t]	log K _{ow} [-]	K _{oc}	Löslich- keit in Wasser (20°C) [mg/l]	Henry- Konstante [Pa m ³ mol ⁻¹]	DT ₅₀ Wasser [d]	DT ₅₀ Boden [d]
Bentazon	Ja	25 - 100	-0,46 (22°C)	13 - 176	570	7,2·10 ⁻⁵ (25°C)	161	4 - 21
Diuron	Nein	25 - 100*	2,82 (20°C) ⁹	302 ⁴	35 ⁴	5,16·10 ⁻⁵ (25°C) ¹⁰	90 ⁴	84 - 140
Isoproturon	Ja	1000 - 2500	2,5 (25°C)	36-241 (122)	70,2	1,46·10 ⁻⁵ (22°C)	20 - 61 ⁴	12 - 33
MCPA	Ja	250 - 1000	-0,81	10-157 (74)	29390**	5,5·10 ⁻⁵ (25°C)	13,5	7-41***
Mecoprop-P	Ja	100 - 250	0,02 (20°C)	5 - 43 ¹¹	860	5,7·10 ⁻⁵ (20°C)	24 - 49	3 - 70 ⁶
Tebucon- nazol	Ja	250 - 1000	3,7 ⁴	470 - 6000 ⁶	36 ¹²	1,0·10 ⁻⁵ (25°C) ⁷	42,6 ⁷	25,8 - 91,6 ⁶

* Jahr 2007

** bei 25°C

*** im Labor 20°C

⁷ Als Pflanzenschutzmittel zugelassen

⁸ BVL, 2014c

⁹ UBA, o.J.

¹⁰ MONCADA., 2004

¹¹ TOXNET, o.J.

¹² PPDB, 2014

4 Methoden

4.1 Allgemein

Zur statistischen Auswertung der zwei Datensätze wurde das Programm R (VERSION 2.12.0) verwendet. Die R-Codes befinden sich auf der beiliegenden DVD im Ordner C-05-R-Codes Abfluss und C-06-R-Codes Stoffe. Für die Auswertung wurde das hydrologische Jahr (01.11 bis 31.10 des Folgejahres) benutzt. Auf eine Interpolation der Fehlwerte bei dem Datensatz Abfluss wurde verzichtet, da v.a. die MQ_{Monat} und der MQ_{Jahr} betrachtet wurden und die Anzahl der Fehlwerte sehr gering war. Es konnten nur bei Rheinzabern/Erlenbach und Kalkofen Neu/Lahn 153 bzw. 126 Fehlwerte in den Tagesmittelwerten (bei Rheinzabern Erlenbach vor 1992) festgestellt werden, woraus sich 5 bzw. 4 Fehlwerte in den Monatsmittelwerten ergaben.

Im Falle von Einträgen mit gleichem Zeitpunkt und gleicher Probenart im Datensatz Wasserqualität wurde der Mittelwert der Konzentrationen berechnet und für die Auswertung verwendet. Abhängig des Beprobungsintervalls wurde der mittlere Abfluss berechnet (Q_{PSM}). Bei den Stichproben der PSM-Wirkstoffe wurde der mittlere Tagesabfluss verwendet, da die Angaben der Probenahme mit einer Ausnahme 00:00 Uhr war und dies nicht als realistische manuelle Einzelmessung wirkte. Bei Nitrat-N und P-Orthophosphat war die Uhrzeit (mit einer Ausnahme) angegeben und es wurde somit der entsprechende Abfluss in 15-min Auflösung verwendet.

4.2 Statistische Methoden zur Auswertung

4.2.1 LOWESS

Zur Glättung der Daten wurde die R-Funktion *LOWESS* (*Locally Weighted Scatterplot Smoothing*) mit den Voreinstellungen verwendet: `lowess(x, y = NULL, f = 2/3, iter = 3)`. Der Parameter f kontrolliert den Grad der Glättung, indem dieser angibt, wieviel Nachbarpunkte in die Glättung miteinbezogen werden. Durch die beteiligten Punkte wurde je nach zuvor bestimmtem Gewicht eine Regressionsgerade nach dem Prinzip der gewichteten kleinsten Quadrate gelegt. Der zweite Parameter *iter* bestimmt die Anzahl der Robustisierungsschritte. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich in CLEVELAND (1979) wieder. Dieses Verfahren zur Glättung der Daten hat den Vorteil, dass keine Annahmen gemacht werden, ob die Beziehung zwischen den Daten linear oder nicht-linear ist (HELSEL & HIRSCH, 2002). Ein weiterer Vorteil ist, dass natürliche Schwankungen noch deutlich erkennbar sind, was bei einer Trendgeraden nicht mehr der Fall ist.

4.2.2 Lineare Regression

Zur Trendanalyse wurde zunächst eine Einfache Lineare Regression (Methode der kleinsten Quadrate) durchgeführt. Die abhängige (erklärte) Variable y war der Abfluss, die unabhängige (erklärende) Variable x die Zeit (Glg. 1).

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{Glg. 1})$$

Mit

$y_i = i$. Beobachtung der abhängigen Variable

$x_i = i$. Beobachtung der unabhängigen Variable

β_0 = Intercept

β_1 = Steigung

n = Länge der Datenreihe

Die zwei Koeffizienten β_0 und β_1 wurden unter der Annahme unabhängiger und normalverteilter Residuen geschätzt. HELSEL & HIRSCH (2002) beschreiben die Methode der kleinsten Quadrate ausführlich. Es wurde getestet, ob die Steigung der Geraden β_1 signifikant ist oder nicht. Die Nullhypothese lautet $H_0: \beta_1 = 0$ und die Alternativhypothese $H_1: \beta_1 \neq 0$. Ist der ermittelte p-Wert (p_{LR}) kleiner als das Signifikanzniveau α , kann die Nullhypothese verworfen werden und es wird von einer signifikanten Steigung auf dem Signifikanzniveau α gesprochen. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist der Anteil der Varianz, welcher durch die lineare Regression erklärt werden kann. Bei einem R^2 von 1 bzw. 100% besteht ein vollständiger linearer Zusammenhang. Ebenfalls wurde die Lineare Regression verwendet um einen möglichen Zusammenhang zwischen der Konzentration der PSM-Wirkstoffe und dem Abfluss bzw. der Unterschreitungswahrscheinlichkeit zu bestimmen. Hierzu wurden die Daten in drei Zeiträume (über fünf hydrologische Jahre) eingeteilt, dass ein möglicher Trend der Konzentrationen das Ergebnis weniger beeinflusst.

4.2.3 Mann-Kendall Trendtest

Als Vergleich für die Methode der Linearen Regression, wurde der nicht-parametrische und auf Rängen basierte Mann-Kendall Trendtest (MK-Test) nach MANN (1945) und KENDALL (1975) verwendet (in HIRSCH & SLACK, 1984; YUE ET AL., 2002b). Mit Hilfe dieses Tests konnte überprüft werden, ob der Abfluss in dem untersuchten Zeitraum steigt oder sinkt. Die Nullhypothese H_0 ist, dass die Datenwerte unabhängig sind und es keinen Trend in der

Datenreihe gibt. Die Alternativhypothese H_1 dementsprechend: Es liegt ein Trend vor. Die Prüfgröße nach Mann-Kendall ist die Teststatistik S , welche u.a. aus der Vorzeichenfunktion $sign$ berechnet wurde (Glg. 2 & Glg. 3).

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n sign(x_j - x_i) \quad j > i \quad (\text{Glg. 2})$$

$$sign(x_j - x_i) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } (x_j - x_i) > 0 \\ 0, & \text{wenn } (x_j - x_i) = 0 \\ -1, & \text{wenn } (x_j - x_i) < 0 \end{cases} \quad (\text{Glg. 3})$$

Mit

n = Länge der Datenreihe

x_j = Datenwerte in dem Jahr j

x_i = Datenwerte in dem Jahr i

Jeder Datenpunkt wird mit dem zeitlich vorausgehenden Datenpunkt in der Zeitreihe verglichen und bei einer Länge der Datenreihe von n hat man somit $\frac{1}{2} n(n-1)$ Wertepaare. Die Vorzeichenfunktionen dieser Wertepaare werden in der Teststatistik S summiert. Gilt $n \geq 8$, ist S annähernd eine normalverteilte Zufallsvariable mit dem Mittelwert $E(S)$ und der Varianz $Var(S)$ (Glg. 4 & Glg. 5) (YUE ET AL., 2002b).

$$E(S) = 0 \quad (\text{Glg. 4})$$

$$Var(S) = \frac{n(n-1)(2n+5) - \sum_{i=1}^k t_i i(i-1)(2i+5)}{18} \quad (\text{Glg. 5})$$

Mit

$E(S)$ = Mittelwert der Teststatistik S

$Var(S)$ = Varianz der Teststatistik S

n = Länge der Datenreihe

k = Anzahl der Bindungsgruppen

t_i = Anzahl der identischen Werte

Identische Werte haben eine Differenz von Null, wodurch $Var(S)$ korrigiert werden muss. Daraus kann nun die standardisierte Teststatistik Z berechnet werden (Glg. 6).

$$Z = \begin{cases} \frac{S - 1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & , \text{wenn } S > 0 \\ 0 & , \text{wenn } S = 0 \\ \frac{S + 1}{\sqrt{\text{Var}(S)}} & , \text{wenn } S < 0 \end{cases} \quad (\text{Glg. 6})$$

Die Nullhypothese wird bei einem zweiseitigen Test auf einem Signifikanzniveau α verworfen, wenn $|Z| > Z_{\alpha/2}$, dabei ist $Z_{\alpha/2}$ der Wert der Standardnormalverteilung mit einer Überschreitungswahrscheinlichkeit von $\alpha/2$. Beispielsweise wird H_0 bei $\alpha = 5\%$ verworfen, wenn $|Z| > Z_{0,025} = 1,96$ und es wird von einem signifikanten Trend gesprochen. Der p-Wert von diesem Test wird als p_{MK} bezeichnet. Der MK-Test wurde mittels R-Funktion *mannKen* durchgeführt, wobei die Z-Statistik zusätzlich berechnet wurde.

Ein alternativer Test würde der Spearmann's rho Test darstellen. YUE ET AL. (2002a) fanden bei beiden Tests ein ähnliches Ergebnis bezüglich des p-Wertes heraus. Der MK-Test wurde schon in einer Vielzahl von Studien, welche sich mit Trendanalysen befassten, verwendet (e.g. LINS & SLACK, 1999; KLIWA, 2003; KAHYA & KALAYCI, 2004; BIRSAN ET AL., 2005; HANNAFORD ET AL., 2013). Für einen Vergleich der eigenen Ergebnisse mit anderen Studien ist somit eine ähnliche Methodengrundlage vorteilhaft. Zudem weist dieser Test weitere Vorteile auf. Der MK-Test ist verteilungsfrei und es wird somit keine Normalverteilung vorausgesetzt (HELSEL & HIRSCH, 2002). Ergänzend ist dieser Test robust gegenüber Ausreißern, denn es werden die Vorzeichen der Differenz verwendet und nicht die Werte direkt. Des Weiteren können lineare, wie auch nicht lineare Trends erkannt werden.

Allerdings zeigte sich, dass bei Abfluss-Zeitreihen eine serielle Korrelation zu einer fehlerhaften Verwerfung der Nullhypothese führen kann, d.h. zu einer erhöhten Wahrscheinlichkeit einen Trend zu finden, obwohl keiner existiert (YUE ET AL., 2002b). Eine mögliche serielle Korrelation kann mittels *pre-whitening* aus der Datenreihe entfernt werden (YUE & WANG, 2002). YUE & WANG (2002) stellten fest, dass die serielle Korrelation u.a. von der Länge der Datenreihe und der Größe des Trends abhängig ist. Im Falle einer kurzen Datenreihe (hier ≤ 50 Jahren) kann eine positive serielle Korrelation die Wahrscheinlichkeit erhöhen die Nullhypothese zu verwerfen, während eine negative diese vermindert. Wenn die Datenlänge groß genug ist, beeinflusst die serielle Korrelation den MK-Test nicht signifikant ($\alpha = 5\%$). Ist dies der Fall empfehlen YUE & WANG (2002) die Originaldaten zu verwenden, denn *pre-whitening* würde die Wahrscheinlichkeit verfälschen einen Trend zu detektieren. Dieses Verfahren wurde in der folgenden Analyse nicht durchgeführt, da u.a. die Mehrheit der

Stationen eine große Datenlänge hatten und nicht nur die statistische Signifikanz des MK-Tests betrachtet wurde. Zusätzlich wurde die Z Statistik als Indikator für einen steigenden ($Z > 0$) bzw. einen abnehmenden ($Z < 0$) Trend verwendet. Dabei ist die Z Statistik wenig beeinflusst durch die Länge der Datenreihe (HANNAFORD ET AL., 2013).

4.2.4 Sen's Slope

Die Schätzung der Trendstärke erfolgte nach Sen (Sen's Slope) oder auch Kendall-Theil Robust Line genannt (SEN, 1968). Bei diesem nicht-parametrischen Test wird der Median der Steigungen aller möglichen Wertepaare der Datenreihe berechnet (Glg. 7). Bei einer Datenlänge von n erhält man somit $\frac{1}{2} n(n - 1)$ Wertepaare N .

$$b_i = \left(\frac{x_j - x_k}{j - k} \right) \quad (\text{Glg. 7})$$

$$j > k; \quad k = 1, 2, \dots, n - 1; \quad j = 2, 3, \dots, n; \quad i = 1, 2, \dots, N$$

Mit

b_i = Steigung des Trends an Punkt i

x_j = Datenwert bei Zeitschritt j

x_k = Datenwert beim Zeitschritt k

n = Länge der Datenreihe

N = Anzahl der Wertepaare

Der Median aller möglichen Steigungen b_i ergibt Sen's Slope b [$\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{a}^{-1}$]. Für einen Vergleich zwischen den Stationen wird Sen's Slope als Prozent vom Mittelwert berechnet. Aufgrund der Nutzung des Medians ist Sen's Slope robust gegenüber Ausreißern im Vergleich zur Methode der kleinsten Quadrate, wie HELSEL & HIRSCH (2002) mit Hilfe eines Beispiels aufzeigten. Sen's Slope weist wünschenswerte Eigenschaften eines nicht-parametrischen Schätzers: fast so „gut“ (effizient) wie ein parametrischer Schätzer, wenn die Annahmen der Normalverteilung stimmen, aber „viel besser“, wenn diese Annahmen nicht zutreffen (HELSEL & HIRSCH, 2002:268). In der R-Funktion *mannKen* ist die Berechnung des Sen's Slope implementiert und wurde für deren Berechnung in dieser Arbeit verwendet.

4.2.5 Pearson Korrelation

Mit Hilfe einer Korrelation kann die Stärke eines Zusammenhanges zwischen zwei Variablen beschrieben werden. Pearson's r oder Pearson's Produkt Moment Korrelation wurde für die Messung der linearen Korrelation verwendet (HELSEL & HIRSCH, 2002). Annahmen bei dieser Methode ist die bivariate Normalverteilung und Unabhängigkeit der Daten. Im Fall keiner Korrelation ist r gleich null, andernfalls bewegt er sich zwischen -1 und 1. Untenstehende Formel wurde zur Berechnung von Pearson's r verwendet (Glg. 8).

$$r = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s_x} \right) \left(\frac{y_i - \bar{y}}{s_y} \right) \quad (\text{Glg. 8})$$

Mit

$y_i = i$. Beobachtung der ersten Variable

$x_i = i$. Beobachtung der zweiten Variable

s_y = Standardabweichung der ersten Variablen

s_x = Standardabweichung der zweiten Variablen

n = Anzahl Datenpunkte

Die Korrelation wurde hauptsächlich für die Analyse der PSM-Wirkstoffe verwendet. Zunächst wurde für jedes Jahr eine Lineare Regression zwischen der Konzentration des Wirkstoffs und dem mittleren Abfluss im Beprobungszeitraum (Q_{PSM}) [m^3/s] durchgeführt. Anschließend wurde überprüft ob es eine Korrelation zwischen der Steigung der jeweiligen Regression und der entsprechenden jährlichen Abflusssumme gibt. Aufgrund übereinstimmender Annahmen der Regression und der Pearson Korrelation wurde in diesem Fall nicht Kendall's tau verwendet. Ein Nachteil von Pearson's r ist, dass die Methode gegenüber Ausreißern nicht robust ist. Mittels der R-Funktion *cor.test* und der ausgewählten Methode "*pearson*" und der Voreinstellung eines zweiseitigen Tests ("*two-sided*") wurde die Korrelation durchgeführt.

4.2.6 Mann-Whitney U-Test

Bei dem Mann-Whitney U Test, entwickelt von MANN & WHITNEY (1947), oder Wilcoxon-Mann-Whitney Test, entwickelt von WILCOXON (1945), handelt es sich um einen nicht parametrischen Rangsummentest. Die Teststatistik kann von einem Test zum anderen abgeleitet werden, weswegen es sich eigentlich um denselben Test handelt (kurz MWU-Test). Es kann mit diesem Test geprüft werden, ob zwei unabhängige Gruppen einer selben Grundgesamtheit

stammen. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Test verwendet, um zu testen, ob sich die die Wirkstoff-Konzentrationen zwischen den sechs PSM-Wirkstoffen in einer Jahreszeit unterscheiden. Die Konzentrationen wurden hierfür über den gesamten Zeitraum standardisiert.

Die Nullhypothese ist, dass die Verteilung von den untersuchten Werten sich um eine Verschiebung von a (hier $a=0$) unterscheiden, bzw. die zwei Gruppen aus derselben Grundgesamtheit stammen. Demnach lautet die Alternativhypothese, dass sich diese um einen anderen Wert unterscheiden. Beide Gruppen wurden Ränge zugeteilt. Bei Bindungen (*ties*) wurden mittlere Ränge vergeben und die Teststatistik u_1 und u_2 der beiden Gruppen wurde berechnet (Glg. 9, 10 & 11).

$$u_1 = n_1 n_2 + \frac{n_1 (n_1 + 1)}{2} - T_1 \quad (\text{Glg. 9})$$

$$u_2 = n_1 n_2 + \frac{n_2 (n_2 + 1)}{2} - T_2 \quad (\text{Glg. 10})$$

$$u_1 + u_2 = n_1 n_2 \quad (\text{Glg. 11})$$

Mit

T = Rangsumme einer Gruppe

u = Summe der Rangplatzüberschreitungen (Teststatistik einer Gruppe)

n = Stichprobengröße einer Gruppe

Die Prüfgröße U ist die kleinere Teststatistik der zwei Gruppen. Wenn keine identischen Werte (*ties*) vorliegen und der Stichprobenumfang kleiner als 50 ist, wird die exakte Berechnung des p-Wertes durchgeführt. Andernfalls wird die normalverteilte Approximation genutzt und die Testgröße z berechnet (Glg. 12 & 13). Bei Bindungen muss die Varianz der Prüfgröße $Var(U)$ korrigiert werden (Glg. 14).

$$z = \frac{u - E(U)}{\sqrt{Var(U)}} \quad (\text{Glg. 12})$$

$$E(U) = \frac{n_1 n_2}{2} \quad (\text{Glg. 13})$$

$$Var(U) = \frac{n_1 n_2}{12N(N-1)} (N^3 - N - \sum_{i=1}^k (t_i^3 - t_i)) \quad (\text{Glg. 14})$$

Mit

$E(U)$ = Mittelwert der Prüfgröße U

$Var(U)$ = Varianz der Prüfgröße U

n = Stichprobengröße einer Gruppe

N = Gesamtanzahl der Messwerte

t_i = Anzahl der identischen Ränge

k = Anzahl der Bindungsgruppen

Ein alternativer Test wäre beispielsweise der t-Test. Dieser Test nimmt eine Normalverteilung und eine gleiche Varianz der Gruppen an. HELSEL & HIRSCH (2002) erläutert weitere Probleme bei der Verwendung des t-Tests bei hydrologischen Datensätzen mit kleiner Datenlänge. Der MWU-Test ist ein nicht parametrischer Test, welcher den Vorteil hat, dass keine Annahmen über die Verteilung der Werte gemacht werden. Allerdings werden Varianzhomogenität und unabhängige Daten vorausgesetzt. Mittels der R-Funktion *wilcox.test()* und der Einstellung eines zweiseitigen p-Wertes (*two-sided*) wurde der MWU-Test durchgeführt.

Dies wurde für alle möglichen Kombinationen der Wirkstoffe durchgeführt. Aufgrund eines Vergleiches von mehr als zwei Gruppen, wurde das lokale Signifikanzniveau α von zwei Vergleichen korrigiert. Dafür wurde die Bonferroni-Korrektur verwendet. Das lokale Signifikanzniveau α wurde durch die Anzahl der Tests (hier 15 Tests pro Jahreszeit) dividiert und man erhält das korrigierte globale Signifikanzniveau α' (MORAN, 2003). Beispielsweise ist das α eines Vergleiches zwischen zwei PSM-Wirkstoffen kleiner als das α' , dann wird von signifikant gesprochen bzw. die Nullhypothese kann verworfen werden.

4.2.7 Weitere Methoden

Summenlinie und Dauerlinie

Bei der Analyse der zeitlichen Dynamik hydrologischer Regime wurden Dauerlinien und Summenlinien aller vorhandenen hydrologischen Jahre berechnet. Für die Ermittlung der Summenlinie wurden die MQ [m^3/d] in einem hydrologischen Jahr kumuliert. Bei der Erstellung der Dauerlinien wurden die mittleren Tagesabflüsse MQ [m^3/d] nach der Größe aufsteigend sortiert und gegen die Unterschreitungswahrscheinlichkeit [-] aufgetragen. Die Unterschreitungswahrscheinlichkeit F_{emp} wurde nach Weibull mittels Glg. 15 berechnet.

$$F_{emp} = \frac{m}{n + 1} \quad (\text{Glg. 15})$$

Mit

F_{emp} = Unterschreitungswahrscheinlichkeit [-]

m = Rang der Stichprobe

n = Länge der Datenreihe

Pardé-Koeffizient

Der dimensionslose Schwankungskoeffizient nach Pardé (1933) eignet sich für einen Vergleich von Gewässer unterschiedlicher Größenordnungen (in GLAWION ET AL., 2009). Der Pardé-Koeffizient ist das Verhältnis von MQ_{Monat} und MQ_{Jahr} . Mit anderen Worten geben die Pardé-Koeffizienten der Monate an, wie viel Abfluss die einzelnen Monate zum jährlichen Gesamtabfluss beitragen. Für die Auswertung wurden die Pardé-Koeffizienten und die MQ_{Monat} (hydrologische Regime) über eine sinnvolle Anzahl an Jahren zwischen drei und zehn Jahren in Abhängigkeit der Datenlänge gemittelt. Die über bestimmte Jahre gemittelten Regime wurden aufgrund der Übersichtlichkeit weniger Linien in einer Abbildung und aufgrund der Tatsache, dass der langjährige Trend beobachtet wurde, verwendet.

Random Forest

Bei Random Forest handelt es sich um ein Klassifikationsverfahren, bei dem mehrere Klassifikations- oder Entscheidungsbäume (*trees*) wachsen. Vor allem HO (1998) und BREIMANN (2001) prägten dieses Verfahren. In dem R-Paket *randomForest* wurde das Programm von Breiman & Cutler umgesetzt (LIAW & WIENER, 2002). Mit der R-Funktion *importance()* bzw. *varImpPlot()* (Darstellung der Werte) konnte eine Sortierung der Variablen nach deren Wichtigkeit (*IncNodePurity*) festgestellt werden. Diese Schätzung findet statt, indem geschaut wird, wieviel der Vorhersagefehler einer Variablen steigt, wenn die restlichen Variablen unverändert bleiben. Je höher der ausgegebene Wert und je weiter entfernt von Null, desto wichtiger und informativer ist die Variable. Zu beachten ist, dass die Ergebnisse von einem Durchlauf zum anderen variieren können. Random Forest wurde bei der Analyse der Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe verwendet. Als Variablen wurden das Jahr der Messung, die Probenart, der mittlere Abfluss (Q_{PSM}), die Varianz des Abflusses, der maximale und minimale Abfluss im Beprobungszeitraum verwendet. Der Abfluss wurde in der 15-min Auflösung verwendet.

5 Ergebnisse: Hydrologische Regime

Alle Gewässer weisen einen ähnlichen Schwankungsbereich der mittleren Pardé-Koeffizienten zwischen 0,5 und 2 auf. Der Schwarzbach bei Contwig und der Rhein bei Mainz stellen die Ausnahme mit einem ausgeglichenen niederschlageprägten Regime (pluvial) dar, der Pardé-Koeffizient liegt zwischen 1 und 1,5 bzw. zwischen 0,7 und 1,2.

Anhand der Linearen Regression und des MK-Tests kann bei jeweils 13 Messstationen kein signifikanter Trend des MQ_{Jahr} in dem untersuchten Zeitraum festgestellt werden, da der p-Wert größer als das α von 0,2 bzw. 20% ist (Tabelle 5-1). Insgesamt zeigen zehn Messstationen eine positive und zwölf Messstationen eine negative Steigung, wobei beide Methoden dasselbe Ergebnis unabhängig des p-Wertes zeigen. Eine ausführliche Übersicht der Ergebnisse aller 22 Stationen befindet sich in Tabelle B-1.

Tabelle 5-1 Anzahl der Stationen aufgeteilt nach dem Ergebnis der Steigung und der Methode (Linearen Regression, MK-Test & Sen's Slope).

p-Wert und Bezeichnung		Positive Steigung		Negative Steigung	
		Lineare Regression	MK-Test	Lineare Regression	MK-Test
$p > 0,2$	nicht signifikant	8	8	5	5
$0,1 < p \leq 0,2$	Tendenz	1	1	2	4
$0,05 < p \leq 0,1$	signifikant	0	0	3	1
$p \leq 0,05$	stark signifikant	1	1	2	2

Bei der folgenden Beschreibung der Ergebnisse wird immer der kleinere p-Wert von den zwei Methoden berücksichtigt. Nur bei der Station Flomersheim/Isenach kann ein stark signifikanter Trend des MQ_{Jahr} mit positiver Steigung detektiert werden. Es gibt nur Stationen mit signifikantem Trend mit negativer Steigung (Perl/Mosel, Rheinzabern/Erlenbach, Schulmühle/Mühlbach), wobei Germersheim/Queich und Oberingelheim/Selz einen stark signifikanten Trend aufzeigen. Die Stationen Hördt/Klingbach, Nettegut/Nette, Monsheim/Pfrimm und Mainz/Rhein zeigen tendenziell eine negative bzw. positive Steigung über den betrachteten Zeitraum. Die restlichen 13 Stationen weisen keinen signifikanten Trend in dem untersuchten Zeitraum und mittels der verwendeten Methoden auf. Nicht dargestellte Abbildungen befinden sich auf der beiliegenden DVD im Ordner „C-01 Abbildungen Abfluss“ und im jeweiligen Unterordner der Messstation.

Messstation mit positiver stark signifikanter Steigung des MQ_{Jahr}

Einen hoch signifikanten steigenden Trend in dem Zeitraum 1969 - 2012 kann bei Flomersheim/Isenach mittels Linearer Regression ($p = 0,003$) und des MK-Tests ($p = 0,001$) bestimmt werden. Sen's Slope bezogen auf den Mittelwert liegt bei 1,16% (Abbildung 5-1).

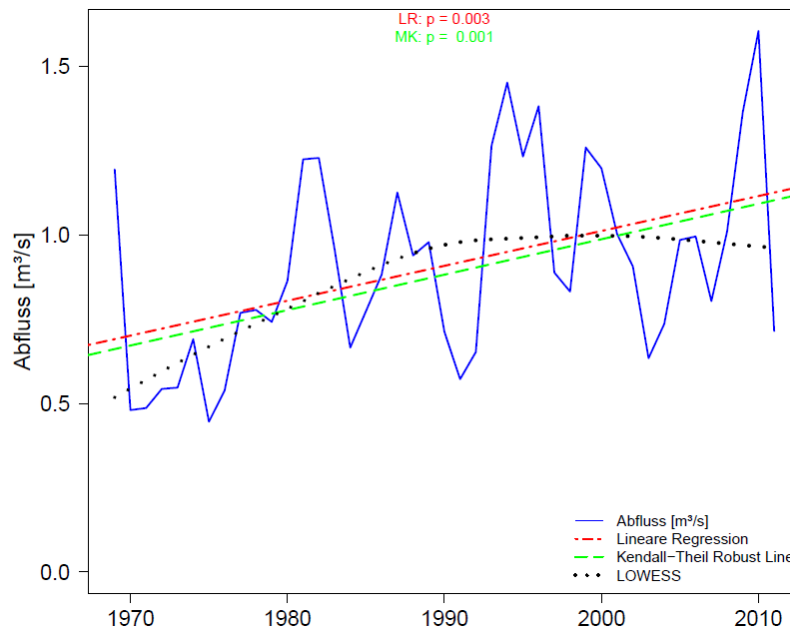


Abbildung 5-1 MQ_{Jahr} der Isenach an der Station Flomersheim (blau) und Lineare Regression (rot), Kendall-Theil Robust Line (grün) und LOWESS (schwarz) von 1969 bis 2012.

Der Schwankungsbereich des MQ_{Jahr} liegt zwischen 0,45 und 1,61 m^3/s in dem untersuchten Zeitraum. Niedrige MQ_{Jahr} können vor allem in den 70er Jahren beobachtet werden, was sich auch in den MQ_{Monat} widerspiegelt. Zusätzlich ist von 1993 bis 2002 ein Zeitraum mit erhöhten MQ_{Monat} erkennbar. Das mittlere hydrologische Regime und das jeweils über sechs Jahre gemittelte hydrologische Regime von den hydrologischen Jahren 1996 bis 2011 ist in der unteren Abbildung ersichtlich (Abbildung 5-2).

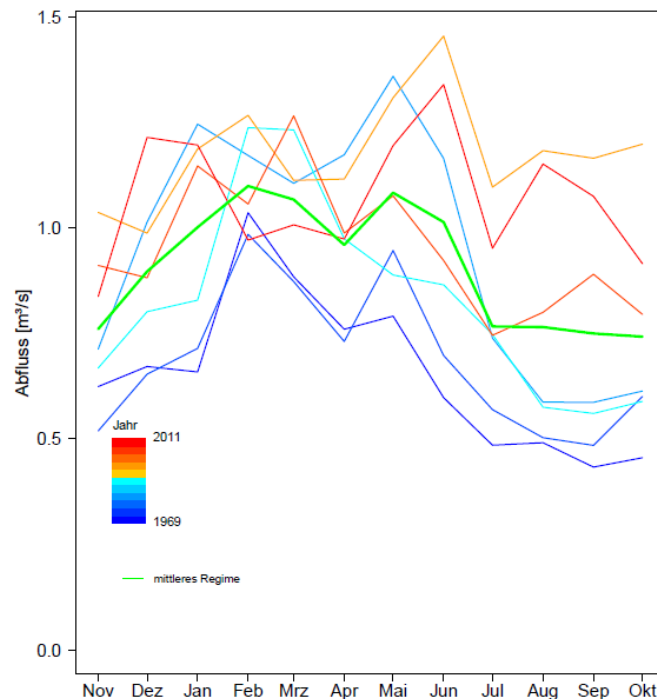


Abbildung 5-2 MQ_{Monat} [m^3/s] über alle Jahre (grün) und über sechs Jahre gemittelt von 1969 bis 2011 (Farbverlauf blau nach rot) an der Station Flomersheim/Isenach.

Zeitlich frühere Regime (blau) liegen meist unter den jüngeren (rot), was die Zunahmen der MQ_{Jahr} bestätigt. Die Dauerlinie hat sich dementsprechend in dem untersuchten Zeitraum nach oben verschoben. Allgemein lässt sich sagen, dass es von Januar bis März und bis Mai/Juni nur leicht erhöhte Abflüsse bzw. Pardé-Koeffizienten im Jahresverlauf gibt, was auf ein regengespeistes Regime (pluvial) hindeutet. Im Sommerhalbjahr (Mai bis Oktober) treten vermehrt hohe MQ_{Monat} bei den zeitlich jüngeren Regimen auf. Werden die früheren Pardé-Koeffizienten untereinander verglichen, fällt auf, dass diese zum ähnlichen Zeitpunkt einen Peak aufweisen. Im Jahresverlauf zeigen die jüngeren Regime mehr Unterschiede bei dem Zeitpunkt und Höhe des Maximums auf als die früheren Regime. Dies ist ebenfalls bei den zeitlich früheren Summenlinien, welche einen kleineren Schwankungsbereich haben, erkennbar.

Messstationen mit negativer signifikanter Steigung des MQ_{Jahr}

Folgende fünf Stationen zeigen einen negativen Trend der MQ_{Jahr} : Perl/Mosel, Germersheim/Queich, Oberingelheim/Selz, Rheinzabern/Erlenbach, Schulumühle/Mühlbach (Tabelle B-1). Die zeitliche Abnahme der MQ_{Monat} ist besonders von Mai bis Oktober erkennbar. Im Vergleich zu den restlichen Stationen weisen diese Stationen eine kurze Datenlänge auf. Die Regime aller fünf Stationen zeigen mit unterschiedlichem Grad ein Maximum im Frühjahr, was neben dem Einfluss des Niederschlags auf einen Einfluss der

Schneesmelze (nival) hindeutet. Untenstehende Abbildungen zeigen das mittlere hydrologische Regime (Pardé-Koeffizienten) und über drei bzw. fünf Jahre gemittelte Regime des Erlenbachs (links) und der Selz (rechts, Abbildung 5-3).

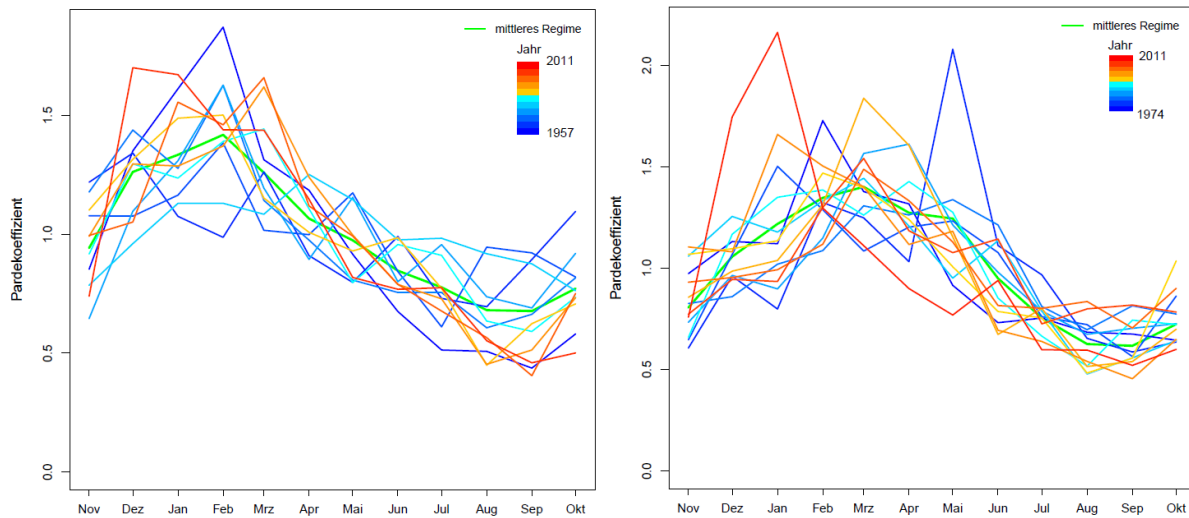


Abbildung 5-3 Mittlerer Pardé-Koeffizient (grün) und der gemittelte Pardé-Koeffizient über fünf Jahre von 1957 bis 2011 (Farbverlauf blau nach rot) des Erlenbachs bei Rheinzabern (links) und über drei Jahre gemittelt von 1974 bis 2011 der Selz bei Oberingelheim (rechts).

Im Vergleich zu den anderen vier Stationen ist das Maximum der Selz später, erst im März sind die höchsten Pardé-Koeffizienten zu erwarten. Anhand der Abbildung ist keine auffällige Veränderung der Regime in dem untersuchten Zeitraum der Selz sichtbar. Werden allerdings die hydrologischen Regime (MQ_{Monat}) jedes Jahres betrachtet, ist die Abnahme des Abflusses ersichtlich. Beim Erlenbach und beim Mühlbach liegen die Pardé-Koeffizienten am Ende der Datenerfassung (rot) meist über dem mittlerem Regime im Winterhalbjahr (Abbildung 5-3). Im Sommerhalbjahr dreht sich dies um, die roten Linien liegen ab April/Mai meist unter dem mittleren Regime. Wohingegen die Pardé-Koeffizienten am Anfang der Datenreihe im Sommerhalbjahr höher sind und über dem mittleren Regime liegen. Zudem gab es früher einen größeren Schwankungsbereich der Pardé-Koeffizienten zwischen den Jahren als am Ende des untersuchten Zeitraums. Das heißt die Monate im Winterhalbjahr sind im Vergleich zu früher die entscheidenden abflussreichen Monate. Die größeren Unterschiede zwischen den Jahren am Anfang der Datenreihe sind anhand der jährlichen Summenlinien der Selz, des Mühlbachs und des Erlenbach erkennbar. Die zeitlich jüngeren Summenkurven liegen v.a. unterhalb der gemittelten Summenkurve, was wiederum auf die Abnahme der Jahressumme hinweist. Die Jahressummen an den Stationen Perl/Mosel ($p_{\text{LR}} = 0,08$; $p_{\text{MK}} = 0,07$), Schulumühle/Mühlbach ($p_{\text{LR}} = 0,12$; $p_{\text{MK}} = 0,09$), Gernersheim/Queich und Oberingelheim/Selz (beide $p_{\text{LR}} = p_{\text{MK}} = 0,02$) nehmen in dem jeweiligen betrachteten Zeitraum signifikant ab. Zusätzlich liegen von vier Messstationen (Ausnahme: Gernersheim/Queich) die MQ_{Monat} der jüngeren

Regime im Sommerhalbjahr unter dem mittleren Regime. Dies deutet auf eine zeitliche Abnahme der MQ_{Monat} v.a. im Sommerhalbjahr hin.

Messstationen mit Tendenz zur positiven bzw. negativen Steigung des MQ_{Jahr}

Bei der Station Mainz/Rhein kann eine Tendenz zu einem steigenden Trend der MQ_{Jahr} in dem untersuchten Zeitraum (1930 - 2011) festgestellt werden. Der p-Wert liegt bei 0,12 (lineare Regression) bzw. bei 0,18 (MK-Test). Die Abbildungen der Summenlinien, Dauerlinien und das hydrologische Regime zeigen keine auffälligen Veränderungen außer der Zunahme über die Zeit.

An den Stationen Hördt/Klingbach ($p_{\text{LR}} = 0,16$; $p_{\text{MK}} = 0,13$), Nettegut/Nette ($p_{\text{LR}} = 0,22$; $p_{\text{MK}} = 0,14$) und Monsheim/Pfrimm ($p_{\text{LR}} = 0,18$; $p_{\text{MK}} = 0,62$) kann mindestens unter einer Methode von einer Tendenz einer Abnahme des MQ_{Jahr} gesprochen werden. Bei allen drei Messstationen lässt sich ein ähnlicher Verlauf des MQ_{Jahr} in dem untersuchten Zeitraum feststellen (Abbildung 5-4).

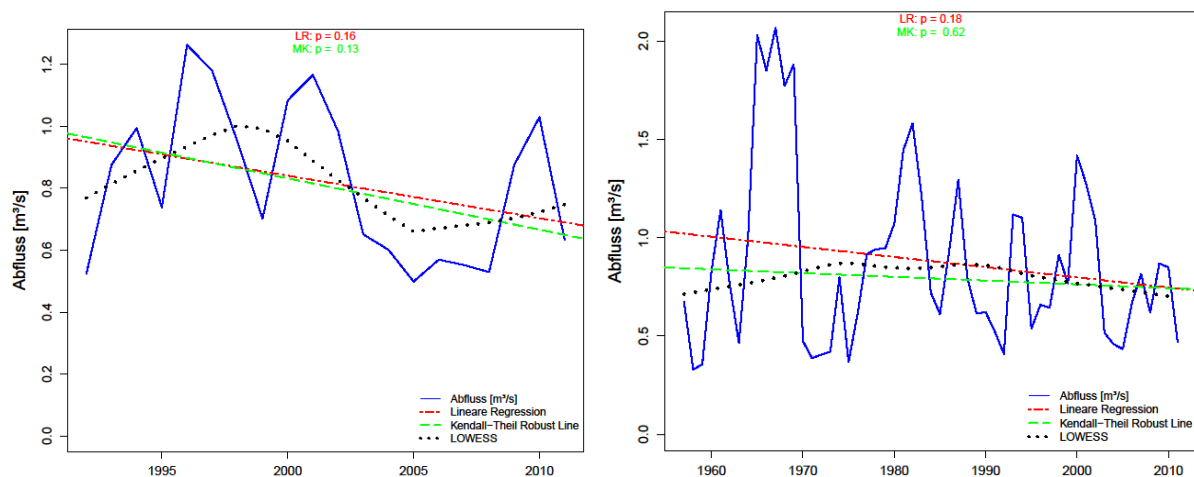


Abbildung 5-4 MQ_{Jahr} (blau) an der Station Klingbach/Hördt (links) und Monsheim/Pfrimm (rechts) und Lineare Regression (rot), Kendall-Theil Robust Line (grün) und LOWESS (schwarz).

Nach einer Phase eines erhöhten MQ_{Jahr} Ende der 60er Jahre folgt eine kurze Periode niedriger MQ_{Jahr} . Daraufhin steigt dieser etwa in den 80er Jahren wieder an und zuletzt 2003/2004 sinkt dieser wieder. Aufgrund einer kurzen Datenreihe von 20 Jahren zeichnet sich das Ende dieses Verlaufs mittels LOWESS bei Klingbach/Hördt deutlich ab.

Aufgrund des kleinen Schwankungsbereiches des Pardé-Koeffizienten und keines deutlichen Peaks des MQ_{Monat} im mittleren hydrologischen Regime ist der Klingbach bei Hördt durch Niederschlag geprägt (pluvial) (links, Abbildung 5-5). Die Pfrimm sowie die Nette zeigen ein deutliches Maxima der Pardé-Koeffizienten im Frühjahr, wodurch diese Gewässer stärker von Schnee (nival) geprägt sind als vergleichsweise der Klingbach (rechts, Abbildung 5-5).

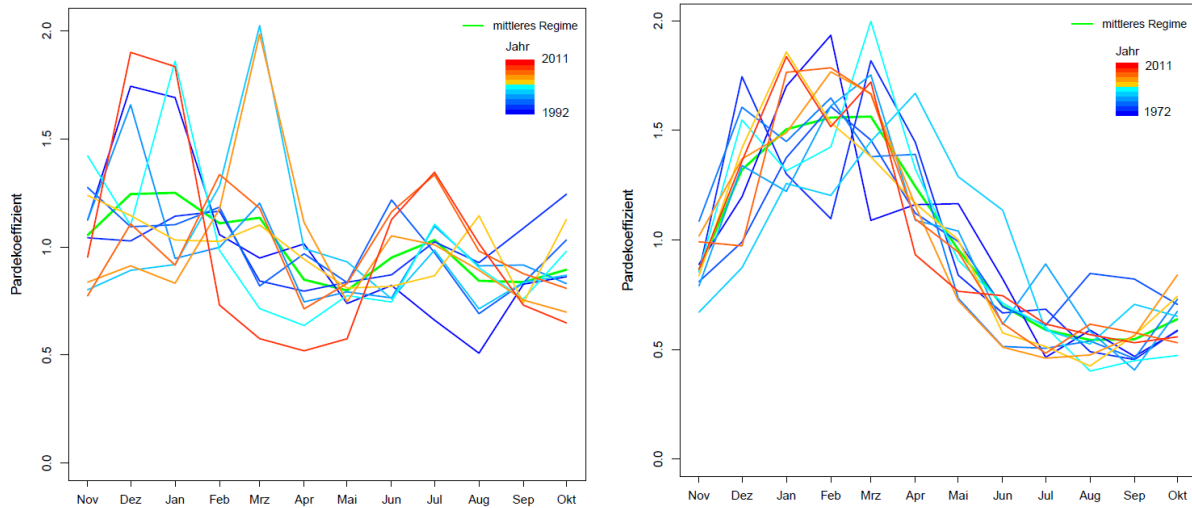


Abbildung 5-5 Mittlerer Pardé-Koeffizient (grün) und der gemittelte Pardé-Koeffizient über zwei Jahre von 1992 bis 2011 (Farbverlauf blau nach rot) des Klingbaches bei Hördt (links) und über sechs Jahre gemittelt von 1972 bis 2011 der Nette bei Nettegut (rechts).

Die zeitlich früheren Regime der Nette und der Pfrimm zeigen deutlich größere Abweichungen zwischen den Jahren bezüglich des Zeitpunktes und Größe des Peaks. Wohingegen die zeitlich jüngeren Regime einen ähnlichen Verlauf haben. Bei dem Klingbach ist dies bei den MQ_{Monat} einzelner Jahre besser erkennbar als bei dem Pardé-Koeffizienten, wobei hier tendenziell eine Abnahme der MQ_{Monat} in allen Monaten erkennbar ist. Die größeren Unterschiede in den MQ_{Monat} spiegeln sich auch in den jährlichen Dauerlinien der Pfrimm, welche als Datengrundlage Tagesabflüsse [m^3/d] haben, wieder. Zeitlich früher gab es somit größere Unterschiede bei der Unterschreitungswahrscheinlichkeit zwischen den Jahren. Es befinden sich v.a. blaue Linien am unteren und oberen Rand der Dauerlinien. Die zeitlich jüngeren Dauerlinien ähneln sich stärker zwischen den Jahren. Bei der Pfrimm und der Nette ist wieder die Lage der zeitlich jüngeren Regime (MQ_{Monat}) im Sommerhalbjahr unterhalb dem mittleren Regime erkennbar. Zudem sind die Pardé-Koeffizienten der zeitlich jüngeren Regime relativ zum mittleren Regime im Winterhalbjahr höher und im Sommerhalbjahr niedriger.

Messstationen mit keinem signifikanten Trend

Bei zwölf Stationen konnte kein signifikanter Trend ($p > 0,2$) bei dem MQ_{Jahr} mittels Linearer Regression und des MK-Tests festgestellt werden. Acht dieser Stationen zeigen eine positive Steigung an. Folgend wird nur kurz auf die Besonderheiten einzelner Stationen eingegangen. Beide Stationen an der Nahe (Dietersheim und Grolsheim) zeigen keinen signifikanten Trend. In den zeitlich früheren Regimen der Stationen Altenbamberg/Alsenz, Bollendorf/Sauer und Fremersdorf/Saar unterscheidet sich die Größe des Maximums der MQ_{Monat} im Frühjahr stärker zwischen den Jahren als bei den zeitlich jüngeren Regimen. Bei Gensingen/Wiesbach zeigen die Pardé-Koeffizienten dieses Phänomen. Die MQ_{Monat} der mittleren Jahre in dem untersuchten

Zeitraum des Schwarzbachs liegen über dem mittleren Regime, wohingegen die Anfangs- und Endjahre meist unter dem Mittel sind. Die höheren MQ_{Monat} spiegeln sich auch in höheren MQ_{Jahr} in diesem Zeitraum wieder. Bei acht Messstationen¹³ liegen die Pardé-Koeffizienten der zeitlich jüngeren Regime im Winterhalbjahr über dem mittleren Regime. Dagegen befinden sich diese im Sommerhalbjahr unter dem mittleren Regime. Die Stationen zeigen keine weiteren auffälligen Veränderungen in dem untersuchten Zeitraum, was das Ergebnis der Linearen Regression und des MK-Tests unterstützt.

Fazit

Bei zwölf Stationen¹⁴ kann eine Zunahme der Pardé-Koeffizienten im Winterhalbjahr bei den zeitlich jüngeren Regimen relativ zum mittleren Regime festgestellt werden. Im Gegensatz weisen diese Pardé-Koeffizienten eine Abnahme relativ zum mittleren Regime im Sommerhalbjahr auf. Das heißt im Verlauf des untersuchten Zeitraums werden die Monate im Winterhalbjahr immer entscheidender für den Jahresabfluss, da diese die abflussreichsten Monate sind. Die saisonale Variabilität steigt bei den zeitlich jüngeren Regimen, da der Unterschied der Pardé-Koeffizienten zwischen Winter- und Sommerhalbjahr größer wird. Zusätzlich zu diesen zwölf Stationen ist bei Oberingelheim/Selz und Perl/Mosel eine Abnahme der MQ_{Monat} der zeitlich jüngeren Regime im Sommerhalbjahr relativ zum mittleren Regime ersichtlich. Es können größere Unterschiede zwischen den Jahren bei den zeitlich früheren Regimen im Hinblick auf den Zeitpunkt und Größe des maximalen Pardé-Koeffizienten und/oder des MQ_{Monat} als bei den zeitlich jüngeren Regimen festgestellt werden. Früher war der Schwankungsbereich der Pardé-Koeffizienten bzw. der MQ_{Monat} zwischen den Jahren höher, was sich teilweise in dem größeren Schwankungsbereich der Dauerlinien und Jahressummen in dieser Zeit widerspiegelt. Im Gegensatz zeigen die zeitlich jüngeren Regime dieser Stationen einen ähnlichen Verlauf der MQ_{Monat} und Pardé-Koeffizienten zwischen den Jahren. Gegensätzlich zeigen die zeitlich jüngeren Regime der Isenach bei Flomersheim, welche einen stark signifikanten steigenden Trend des MQ_{Jahr} aufweist, mehr Unterschiede im Zeitpunkt und Größe der maximalen Pardé-Koeffizienten als die zeitlich früheren Regime. Eine wesentliche

¹³ Altenbamburg/Alsenz, Althornbach/Hornbach, Appelbach/Planig, Bollendorf/Sauer, Gensingen/Wiesbach, Grolsheim/Nahe, Fremersdorf/Saar, Odenbach/Glan.

¹⁴ Altenbamburg/Alsenz, Althornbach/Hornbach, Appelbach/Planig, Bollendorf/Sauer, Gensingen/Wiesbach, Grolsheim/Nahe, Fremersdorf/Saar, Monsheim/Pfrimm, Nettegut/Nette, Odenbach/Glan, Rheinzabern/Erlenbach, Schulmühle/Mühlbach.

Zunahme der MQ_{Monat} tritt im Sommerhalbjahr (v.a. Juli bis Oktober) auf. Bei sechs Stationen¹⁵ kann in unterschiedlichem Grad eine zeitliche Verschiebung des maximalen Pardé-Koeffizienten zum Anfang des Jahres festgestellt werden. Dies wird vermutlich durch eine frühere Schneeschmelze bedingt sein. Einerseits zeigt die Mehrheit der untersuchten Stationen keinen signifikanten Trend der MQ_{Jahr} mittels der verwendeten Methoden, andererseits lässt sich teilweise eine zeitliche Veränderung der Regime beobachten.

¹⁵ Altenbamberg/Alsenz, Appelbach/Planig, Grolsheim/Nahe, Fremersdorf/Saar, Rheinzabern/Erlenbach, Odenbach/Glan.

6 Ergebnisse: PSM-Wirkstoffe

6.1 Bentazon

In Abbildung 6-1 dargestellt ist der mittlere Tagesabfluss (MQ) [m^3/s] (blau) und die Konzentration von Bentazon (rot), je nach Beprobung (14-Tage-Mischproben (Kreis), Wochenmischproben (Stern) oder Stichproben (gefüllter Kreis)). Der Abfluss wurde an der Station Oberingelheim/Selz und die Konzentration an der Station Ingelheim/Selz gemessen.

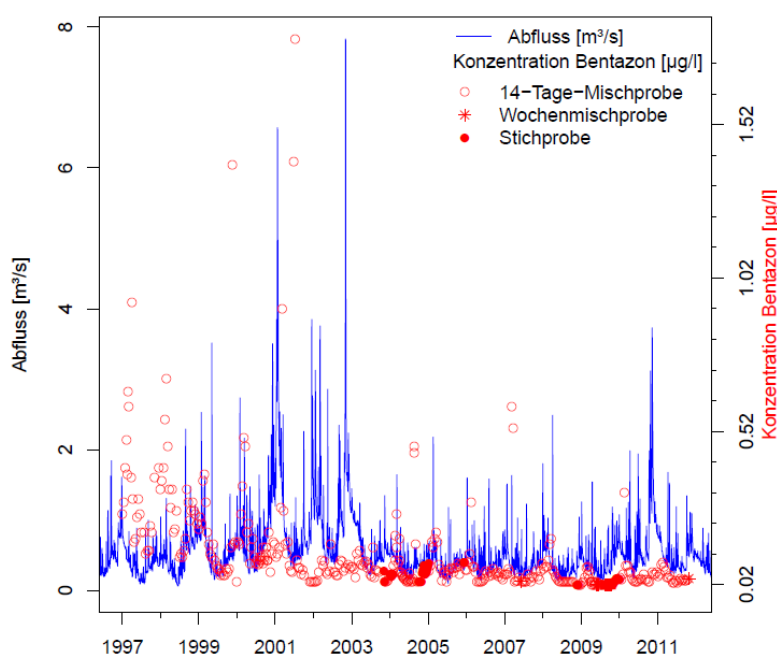


Abbildung 6-1 mittlerer Tagesabfluss MQ [m^3/s] an der Messstation Oberingelheim/Selz (blaue Linie) und Konzentration von Bentazon [$\mu\text{g/l}$] an der Messstation Ingelheim/Selz (rote Punkte) in Abhängigkeit der Probenart (14-Tage-Mischproben (Kreis), Wochenmischprobe (Stern) oder Stichproben (gefüllter Kreis) vom 03.03.1997 bis 26.11.2011.

In dem untersuchten Zeitraum liegt die Konzentration zwischen 0,02 und 1,8 $\mu\text{g/l}$. Die mittlere Konzentration beträgt 0,12 $\mu\text{g/l}$. Die Konzentration von Bentazon sinkt über die Zeit, da v.a. hohe Konzentrationen am Anfang der Datenreihe vorliegen.

Wie schon in Abbildung 6-1 erkennbar sind die Konzentrationen am Jahresanfang höher als im weiteren Jahresverlauf. Abbildung 6-2 zeigt das hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) über fünf hydrologische Jahre gemittelt von 1996 bis 2011 (dunkel nach hellblau) und im gleichen Zeitraum die Konzentration von Bentazon [$\mu\text{g/l}$] (gestrichelte rote Linie). Anhand dieser Abbildung können Rückschlüsse auf die Hauptanwendungszeitraum der PSM mit dem Wirkstoff Bentazon gemacht werden. Es ist allerdings zu beachten, dass das Datum des Probenendes als Referenz dient.

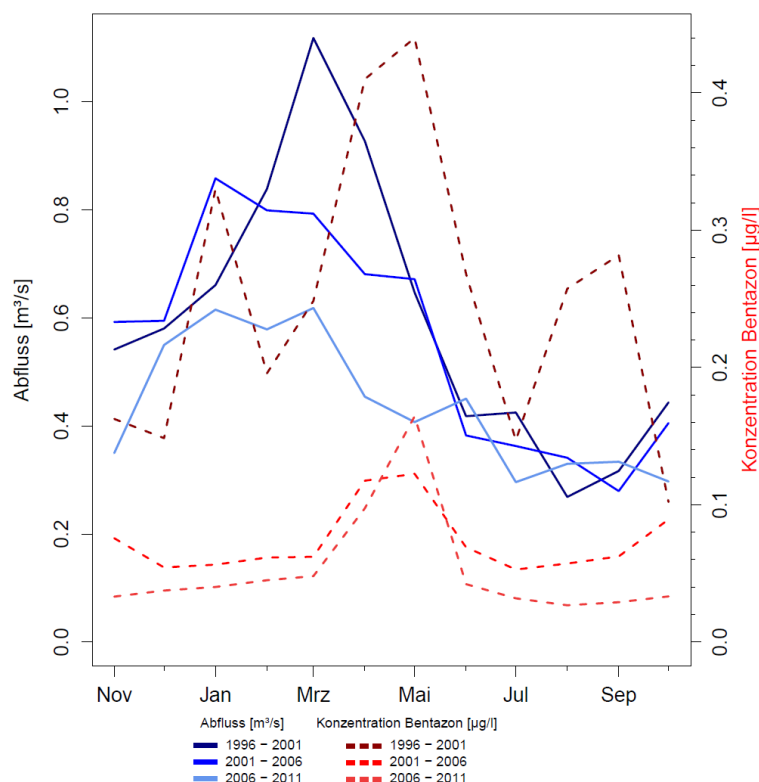


Abbildung 6-2 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) der Selz von 1996 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Bentazon [$\mu g/l$] (hell bis dunkel rote, gestichelte Linie).

Eine Abnahme des Abflusses vor allem im Frühjahr ist erkennbar. Zudem sinkt die Konzentration von Bentazon deutlich über die Jahre. Das heißt parallel zur Abnahme des MQ_{Jahr} gibt es einen abnehmenden Trend der Konzentration von Bentazon in der Selz. Auffällig sind die drei Peaks bei dem ersten Zeitschritt (1996 - 2001). Die zwei Peaks im Januar und August/September sind in den zwei anderen Zeitschritten nicht mehr zu finden. Der Peak im Frühjahr (April - Mai) ist noch deutlich erkennbar, wobei dieser wieder in dem letzten Zeitraum gering steigt. Eine leicht erhöhte Konzentration kann von Oktober bis November beobachtet werden. Von Januar bis Mai erreicht der Abfluss seine höchsten Werte. Es scheint mit dem höheren Abfluss auch die erhöhte Konzentration einher zu gehen, wobei auch in diesem Zeitraum die häufigste Anwendung vom PSM ist. Um eine Beziehung zwischen dem Abfluss und der Konzentration feststellen zu können, wird eine Lineare Regression zwischen dem mittleren Abfluss im Beprobungszeitraum (Q_{PSM}) [m^3/s] und der Konzentration von Bentazon [$\mu g/l$] durchgeführt. Der Datensatz wird wieder in die drei Zeiträume und in die meteorologischen Jahreszeiten nach dem Datum des Probenendes unterteilt. Nur Regressionen mit $p \leq 0,1$ sind in der untenstehenden Abbildungen dargestellt (Abbildung 6-3).

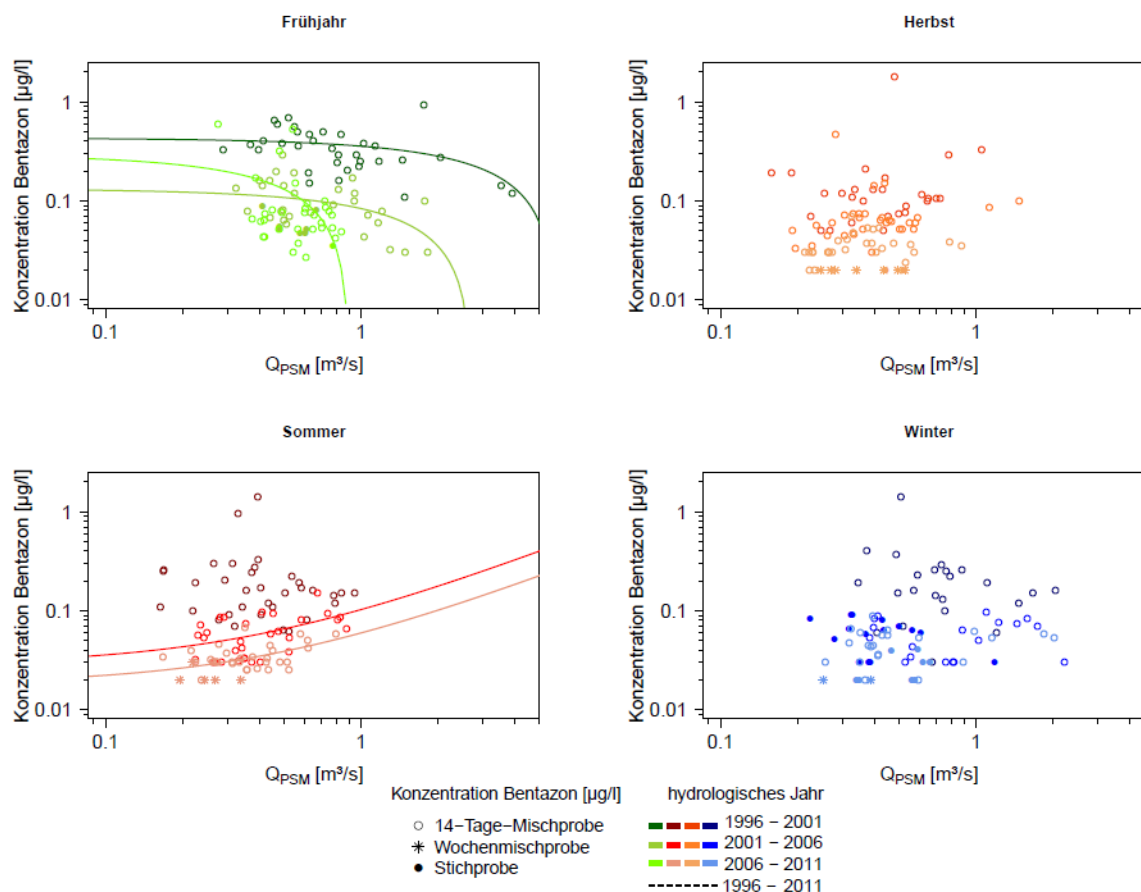


Abbildung 6-3 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m^3/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von Bentazon [$\mu g/l$] (differenziert nach der Probenart; log-Achse) von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

Eine Tabelle mit dem Ergebnis der linearen Regression zwischen Q_{PSM} und der Konzentration befindet sich im Anhang B (Tabelle B-2). Zunächst ist die Abnahme der Konzentration in dem untersuchten Zeitraum in allen Jahreszeiten erkennbar (Abbildung A-5; Tabelle B-2). Der Q_{PSM} ist im Frühjahr und Winter am höchsten und im Herbst und Sommer können die geringsten Q_{PSM} beobachtet werden. Dies stimmt mit dem hydrologischen Regime (MQ_{Monat}) überein, wodurch die Q_{PSM} repräsentativ für die entsprechende Jahreszeiten sind (vgl. Abbildung 6-2). Somit kann die Beziehung zwischen dem Abfluss und der Konzentration unter Berücksichtigung der Jahreszeiten untersucht werden. Im Frühjahr gibt es keine Konzentration nahe der Bestimmungsgrenze von $0,02 \mu g/l$. In den anderen Jahreszeiten ist die Konzentration im Mittel deutlich geringer als im Frühjahr, was sich schon in Abbildung 6-2 zeigte.

Allgemein bewegt sich die Konzentration, wie auch der Q_{PSM} , ausschließlich im mittleren Schwankungsbereich im Frühjahr. Der p-Wert der Regressionen in allen drei Zeiträumen im Frühjahr liegt unter $0,06$, wobei dieser mit der Zeit abnimmt. Im letzten Zeitraum liegt der p-

Wert bei 0,03. Alle drei Regressionen weisen eine negative Steigung auf, d.h. mit zunehmendem Q_{PSM} scheint die Konzentration im Frühjahr leicht zu sinken. Im Sommer sind die Regressionen der zwei letzten Zeiträume signifikant ($p = 0,004$ und $p = 0,002$). Die Steigung ist schwach positiv. Im Gegensatz zu der Konzentration im Frühjahr steigt die Konzentration im Sommer mit zunehmendem Q_{PSM} . Der Zusammenhang ist im Sommer eindeutiger erkennbar als im Frühjahr. Im Herbst zeichnet sich ein ähnliches Bild wie im Sommer ab. Allerdings liegen die p-Werte zwischen 0,6 und 0,9. Einige Ausreißer befinden sich in den Herbstproben. Die Proben wurden hauptsächlich zwischen einem Q_{PSM} von 0,2 bis 0,7 m^3/s entnommen. Alle Konzentrationen bis ca. 0,2 $\mu g/l$ können in diesem Schwankungsbereich der Q_{PSM} beobachtet werden. Ebenfalls gibt es keine signifikanten Regressionen zwischen dem Q_{PSM} und der Konzentration von Bentazon im Winter. Der p-Wert liegt bei 0,3, 0,8 und 0,2 in den drei Zeiträumen.

Möglicherweise zeigen die Konzentrationen einen eindeutigeren Unterschied zwischen den Quantilen der Q_{PSM} und nicht direkt zwischen den Q_{PSM} . Die standardisierten Konzentrationen von Bentazon sind entsprechend 25% (Q_{25}), 50% (Q_{50}), 75% (Q_{75}) und dem 95% Q_{PSM} -Quantil (Q_{95}) in der jeweiligen Jahreszeit aufgeteilt (Abbildung 6-4). Dargestellt ist der Box-Whisker-Plot, also der Median (Q_{50} ; mittlerer Balken in Box), das Q_{25} und Q_{75} (untere und obere Begrenzung der Box), das Maximum und Minimum (Whiskers; Antennen) der Verteilung und die Ausreißer¹⁶. Die Länge der Box entspricht dem Interquartilabstand (IQR).

¹⁶ Ausreißer weichen um mehr als das 1,5-fache des Interquartilabstands vom Median ab.

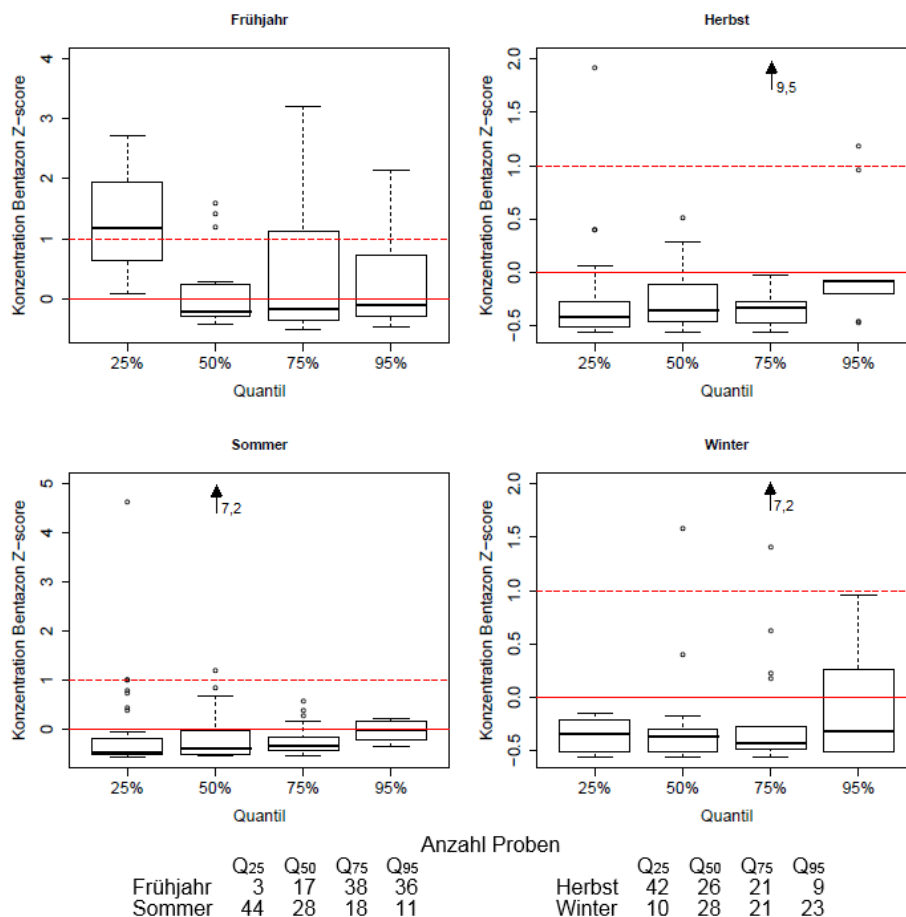


Abbildung 6-4 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Bentazon (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie), die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie) und extreme Ausreißer (Pfeil mit zugehörigem Wert).

Die Standardisierung verdeutlicht die Unterschiede der Konzentrationen in den Jahreszeiten. Der Median des Q_{25} ist im Frühjahr höher als in den anderen Quantile, allerdings liegen nur drei Proben in diesem Quantil im Frühjahr vor. Die anderen Quantile zeigen einen ähnlichen Median. Beim Q_{50} sind die Konzentrationen am niedrigsten bei einer Probenanzahl n von 17. Die größte Spannweite der Konzentrationen, also der gesamte Wertebereich, ist beim Q_{75} zu finden. Ebenfalls zeigen die Konzentrationen beim Q_{75} und Q_{95} einen relativ hohen IQR, d.h. die Werte zeigen eine weite Streuung bei diesen Quantilen auf. In den restlichen Jahreszeiten liegen mehr Proben unter der mittleren Konzentration. Im Sommer liegt der Median des Q_{95} vergleichsweise höher als in den anderen Quantilen in der gleichen Jahreszeit. Im Gegensatz zum Q_{75} im Frühjahr zeigen die Konzentrationen beim Q_{50} die größte Spannweite im Sommer. Die Konzentrationen schwanken beim Q_{25} gering, obwohl 44 Proben diesem Quantil zugrunde liegen. Allerdings gibt es hier die meisten Ausreißer. Die Konzentrationen in den Quantilen im Herbst ähneln sich stark, wobei das Q_{95} unter Berücksichtigung der geringen Anzahl an Proben

($n = 9$) einen erhöhten Median hat. Im Winter sind die Mediane und der IQR aller Quantile annähernd gleich. Eine Ausnahme stellt das Q_{95} dar, da der IQR bei ähnlicher Probenanzahl (außer bei Q_{25}) verhältnismäßig groß ist. Im Frühjahr sind die größten Unterschiede bei den Konzentrationen bezüglich der Quantile zu sehen. Ausreißer sind in allen Jahreszeiten und Quantilen vertreten, wobei im Frühjahr die wenigsten auftreten.

Unterschiedliche Abflüsse und die Jahreszeiten scheinen teilweise die Konzentrationen zu bestimmen. Um dies genauer zu untersuchen, wird folgend jede Jahreszeit im Einzelnen im Zusammenhang mit der Unterschreitungswahrscheinlichkeit (F_{emp}) betrachtet. Die Unterschreitungswahrscheinlichkeit [-] aller Q_{PSM} [m^3/s] (schwarze Linie) ist in allen vier Teilabbildungen der Abbildung 6-5 ersichtlich. Die Q_{PSM} auf der Dauerlinie in der entsprechenden Jahreszeit, hier im Frühjahr, sind extra markiert (farbige Rechtecke auf der Dauerlinie). Die Konzentration von Bentazon [$\mu g/l$] sind in Abhängigkeit der Probenart und der drei Zeiträume (dunkel nach hell) in der ersten Teilabbildung dargestellt. Zusätzlich sind die signifikanten linearen Regressionen entsprechend dem Zeitraum farbig dargestellt ($p \leq 0,1$). Die nebenstehende zweite Teilabbildung zeigt neben der Dauerlinie, die Konzentration von Bentazon [$\mu g/l$], allerdings zeigt die Farbe die Varianz des Abflusses (15-min-Auflösung) [$(m^3/s)^2$] in dem entsprechendem Beprobungszeitraum an - Farbverlauf blau - grün - rot bzw. von null bis $2,4 (m^3/s)^2$. Bei der dritten Teilabbildung stellt die Farbe der Konzentrationen das Maximum bzw. bei der vierten Teilabbildung das Minimum des Abflusses (15-min-Auflösung) [m^3/s] in dem entsprechendem Beprobungszeitraum dar, wieder von blau - grün - rot bzw. von niedrig bis hoch¹⁷.

¹⁷ Maximum von 0,26 bis $6,7 m^3/s$ und Minimum von 0,06 bis $2,02 m^3/s$.

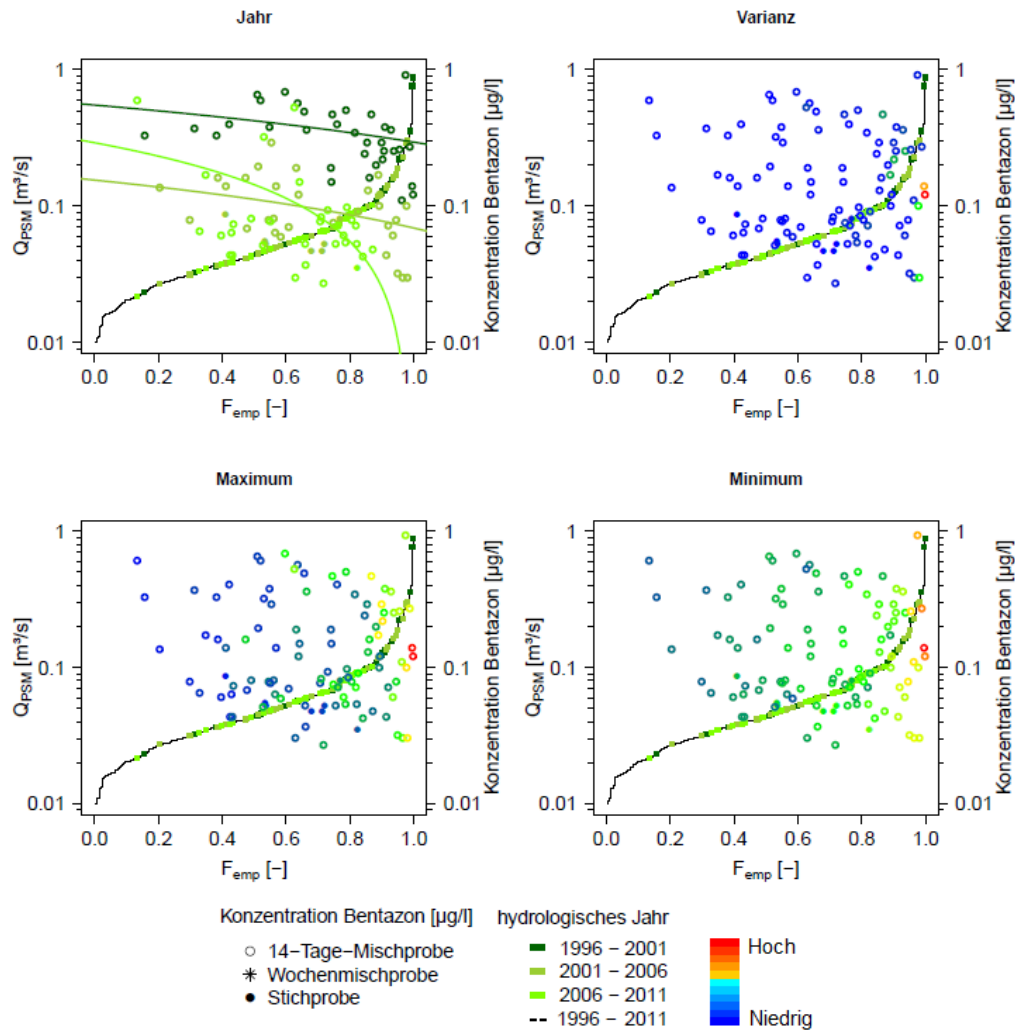


Abbildung 6-5 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Bentazon [$\mu\text{g/l}$] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [$(\text{m}^3/\text{s})^2$], das Minimum und das Maximum [m^3/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

In der ersten Teilabbildungen ist erkennbar, dass die Q_{PSM} im Frühjahr im mittleren bis hohen Bereich der Dauerlinie liegen. Die p-Werte der Regressionen liegen in den drei Zeiträumen bei 0,08, 0,05 und 0,02 mit einer negativen Steigung (Tabelle B-3). Das bedeutet mit steigender F_{emp} sinkt die Konzentration von Bentazon in allen drei Zeiträumen. Ebenfalls ist der Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} in diesen drei Zeiträumen signifikant und hat eine negative Steigung (vgl. Abbildung 6-3). Die höchste Konzentration von 0,92 $\mu\text{g/l}$ im Frühjahr wurde am 07.05.2001 in einer 14-Tage-Mischprobe gemessen (Abbildung C-02-1-Ereignisse). Zwei Ereignisse mit einem maximalen Abfluss (15-min-Auflösung) von 2,88 m^3/s sind in dem Beprobungszeitraum vom 23.04 bis 07.05.2001 aufgetreten. Das größte erfasste Ereignis (März 2001) mit einem etwa doppelt so hohen Abfluss ($Q = 6,7 \text{ m}^3/\text{s}$) führt zu einer Konzentration von 0,14 und 0,12 $\mu\text{g/l}$ (Abbildung A-24).

Bei den zwei Punkten mit dem höchsten Maximum (rot) handelt es sich um diese zwei Proben. Bei der Probe mit einer Konzentration von $0,92 \mu\text{g/l}$ sind die Varianz und das Maximum im Vergleich zu diesen zwei Proben niedriger. Allerdings war das Minimum in den drei Beprobungszeiträumen ähnlich.

Allgemein lässt sich sagen, dass ein hohes Maximum im Beprobungszeitraum nicht direkt zu einer hohen Konzentration in der entsprechenden Probe führt. Wenn man unterschiedliche Proben bei gleicher F_{emp} anschaut, kann einerseits ein höheres Maximum im Falle der zwei hellblauen Punkte über der Dauerlinie ($F_{\text{emp}} \approx 0,6$) zu einer höheren Konzentration führen, wobei die Varianz und das Minimum ähnlich sind. Andererseits zeigt sich wie zuvor erwähnt am Beispiel des Ereignisses 2001, dass ein hohes Maximum eine geringe Konzentration bei hoher F_{emp} , Varianz und Minimum zu Folge haben kann. Auffällig ist die Probe vom 07.05.2007 mit einer Konzentration von $0,6 \mu\text{g/l}$ und einem Q_{PSM} von $0,28 \text{ m}^3/\text{s}$ (Abbildung C-02-98). Obwohl der Abfluss in dem Beprobungszeitraum ausschließlich im Bereich des errechneten mittleren Basisabflusses nach dem Demuth-Verfahren von $0,32 \text{ m}^3/\text{s}$ liegt, steigt die Konzentration von $0,06$ auf $0,6 \mu\text{g/l}$ an.

Im Sommer gibt es zwischen der Konzentration [$\mu\text{g/l}$] und der F_{emp} [-] in den zwei letzten Zeiträumen signifikante Regressionen ($p = 0,003$ bzw. $p = 0,004$) (Abbildung 6-6). Beide haben eine positive Steigung.

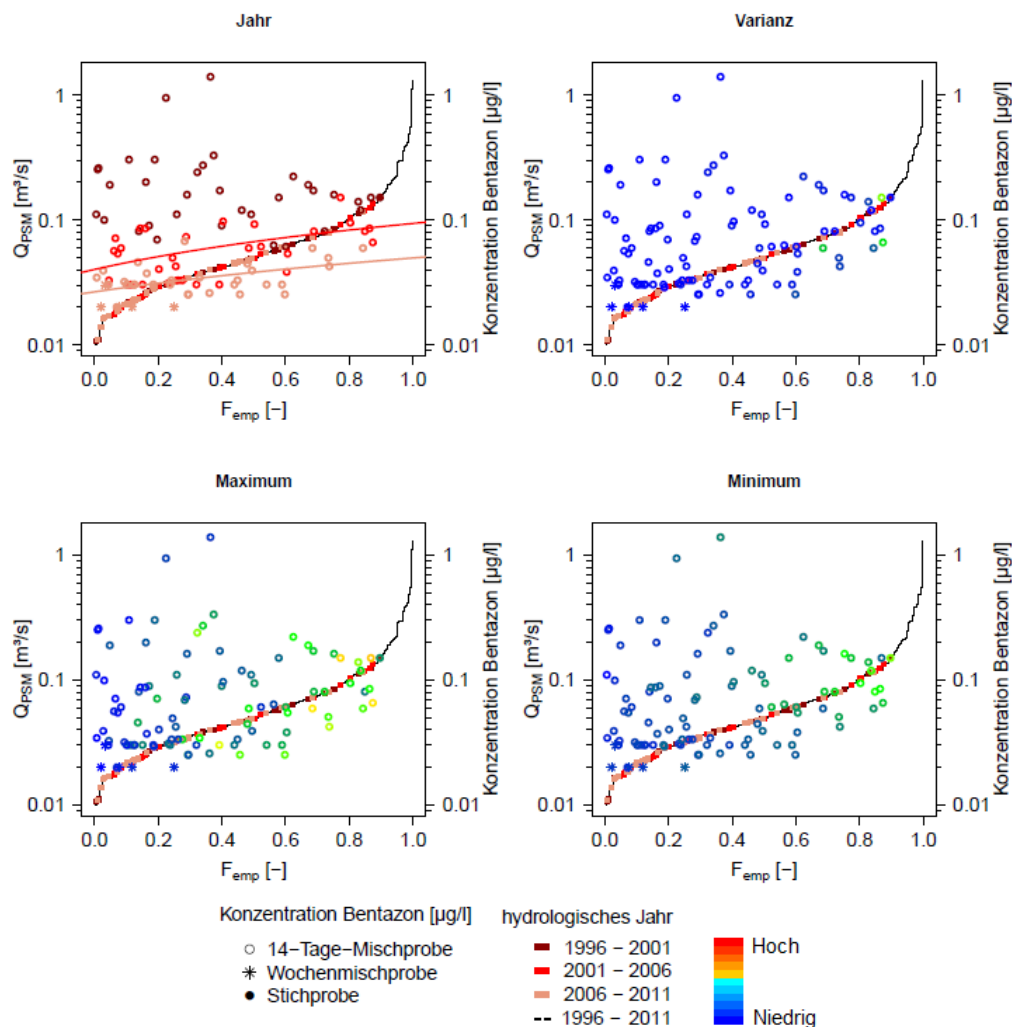


Abbildung 6-6 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Sommer (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Bentazon $[\mu\text{g/l}]$ (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz $[(\text{m}^3/\text{s})^2]$, das Minimum und das Maximum $[\text{m}^3/\text{s}]$ des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Die Konzentrationen steigen somit signifikant mit steigender F_{emp} in zwei Zeiträumen im Sommer. Dies stimmt mit dem Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} überein (vgl. Abbildung 6-3). Die Varianz und das Minimum liegen bei allen Proben im ähnlichen unteren Bereich. Bei dem Maximum führt ein höherer Wert bei ähnlicher F_{emp} sowohl zu einer höheren Konzentration, wie auch zu einer niedrigeren. Die zwei höchsten Konzentrationen wurden in der 14-Tage-Mischprobe vom 02.06.1997 und vom 27.08.2001 gemessen. Ein Zeitraum mit relativ konstantem Abfluss im Bereich des mittleren Basisabflusses geht ein Ereignis in dem Beprobungszeitraum (19.05.-02.06.1997) der ersten Probe von maximal $0,7 \text{ m}^3/\text{s}$ voraus und hinterher (Abbildung A-25). Dasselbe Ereignis wurde zudem von einer weiteren Probe (26.05.1997) erfasst. Diese weist mit $0,37 \mu\text{g/l}$ zwar eine hohe Konzentration auf, aber ist im Vergleich zu der anderen Probe vom 02.06.1997 ($0,94 \mu\text{g/l}$) mehr

als die Hälfte geringer. Die zweite Probe vom 27.08.2001 hat eine Konzentration von $1,4 \mu\text{g/l}$ (Abbildung C-02-90). Das Maximum und das Minimum dieser und der Probe vom 02.06.2001 sind annähernd gleich. Der Beprobungszeitraum der Probe vom 27.08.2001 war relativ trocken, denn der Abfluss liegt nur um die $0,4 \text{ m}^3/\text{s}$. Ein Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $0,63 \text{ m}^3/\text{s}$ kann ein Grund für diese Zunahme sein. Die Wochenmischproben weisen gegenüber 14-Tage-Mischproben mit ähnlicher Varianz, Maximum und Minimum und gleichem F_{emp} eine niedrigere Konzentration auf.

Dies ist auch im Herbst erkennbar (Abbildung C-02-12). Im Herbst sind keine Regressionen signifikant (Tabelle B-3). Tendenziell kann eine Zunahme der Konzentration mit steigender F_{emp} beobachtet werden. Die Varianz unterscheidet sich kaum. Das Maximum und Minimum bewegt sich in einem kleinen Schwankungsbereich. Die höchste Konzentration von $1,8 \mu\text{g/l}$ konnte im Beprobungszeitraum vom 27.08 bis 10.09.2001 nachgewiesen werden. Ein Ereignis am 31.08/01.09.2001 mit einem maximalen Abfluss von $2,09 \text{ m}^3/\text{s}$ konnte mit der Probe erfasst werden. Bis auf dieses Ereignis liegt der Abfluss unter $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$. Vorausgehende Probe ist die zuvor erwähnte Probe im Sommer vom 27.08.2001 mit einer Konzentration von $1,4 \mu\text{g/l}$.

Im Winter zeichnet sich ein ähnliches Bild wie im Herbst ab, allerdings im unteren Bereich der Konzentration (Abbildung C-02-13). Im Winter sind keine signifikanten Regressionen vorhanden. Der Abfluss im Beprobungszeitraum der Probe (03.01.-17.01.2000) mit der maximalen Konzentration von $1,39 \mu\text{g/l}$ lag meist bei ungefähr $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$ (Abbildung C-02-1-Ereignisse). Allerdings gibt es im Beprobungszeitraum ein kleineres Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $0,66 \text{ m}^3/\text{s}$ (10/11.01.2000). Im Vergleich dazu hat ein vorheriges Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $1,8 \text{ m}^3/\text{s}$ (26.-28.12.2000) zu einer Konzentration von nur $0,14 \mu\text{g/l}$ geführt (Probe vom 03.01.2000). Vor diesem Ereignis liegt der Abfluss im ähnlichen unteren Bereich wie bei der Probe vom 17.01.2000.

6.2 Diuron

Der zeitliche Verlauf der Konzentration von Diuron [$\mu\text{g/l}$] zeigt eine deutliche Abnahme in der Selz auf (Abbildung C-02-15). Der Schwankungsbereich der Konzentration liegt zwischen $0,02$ und $1,3 \mu\text{g/l}$ und die mittlere Konzentration beträgt $0,15 \mu\text{g/l}$. Bei dem höchsten Wert sind allerdings zwei Konzentrationen ($0,7$ und $1,3 \mu\text{g/l}$) mit gleichem Datumseintrag (19.04.2004) vorhanden. Im diesem Fall wurde der Mittelwert dieser zwei Konzentrationen ermittelt (vgl. Kap.4.1). Die maximale Konzentration liegt somit bei $1,1 \mu\text{g/l}$ am 17.04.2006. Das Verbot von PSM mit dem Wirkstoff Diuron Ende 2007 und eine Aufbrauchfrist bis 2008 sind deutlich in

der abnehmenden Konzentration in der Selz erkennbar. Die mittlere Konzentration von Diuron ist in den Monaten April bis Oktober in allen drei Zeiträumen am höchsten (Abbildung 6-7). Die Darstellung ist entsprechend der Abbildung von Bentazon zu lesen (siehe S. 35).

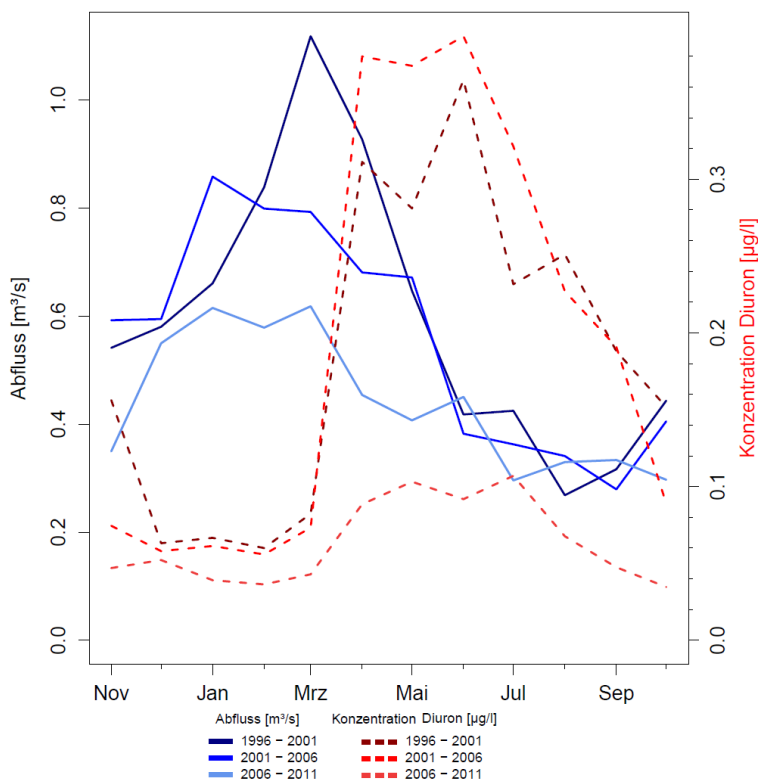


Abbildung 6-7 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) der Selz von 1996 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Diuron [$\mu g/l$] (hell bis dunkel rote, gestichelte Linie).

Eine Abnahme der mittleren Konzentration ist in diesen Monaten über die drei Zeiträume am größten. Die Konzentration von Dezember bis März ist dagegen nur leicht gesunken. Wird der erste und zweite Zeitraum mit dem letzten verglichen, haben sich die zwei Maxima der mittleren Konzentrationen zeitlich nach hinten verschoben. Es bilden sich in dem letzten Zeitraum zwei Maxima im Mai und Juli aus, zuvor sind diese im April und Juni bzw. bei dem ersten Zeitraum zusätzlich im August wiederzufinden.

Ebenfalls sind die höheren Konzentrationen [$\mu g/l$] im Frühjahr und Sommer erkennbar, wenn diese gegen die Q_{PSM} [m^3/s] gezeichnet werden (Abbildung 6-8). Die Abbildung ist wie die von Bentazon zu lesen (siehe S. 36).

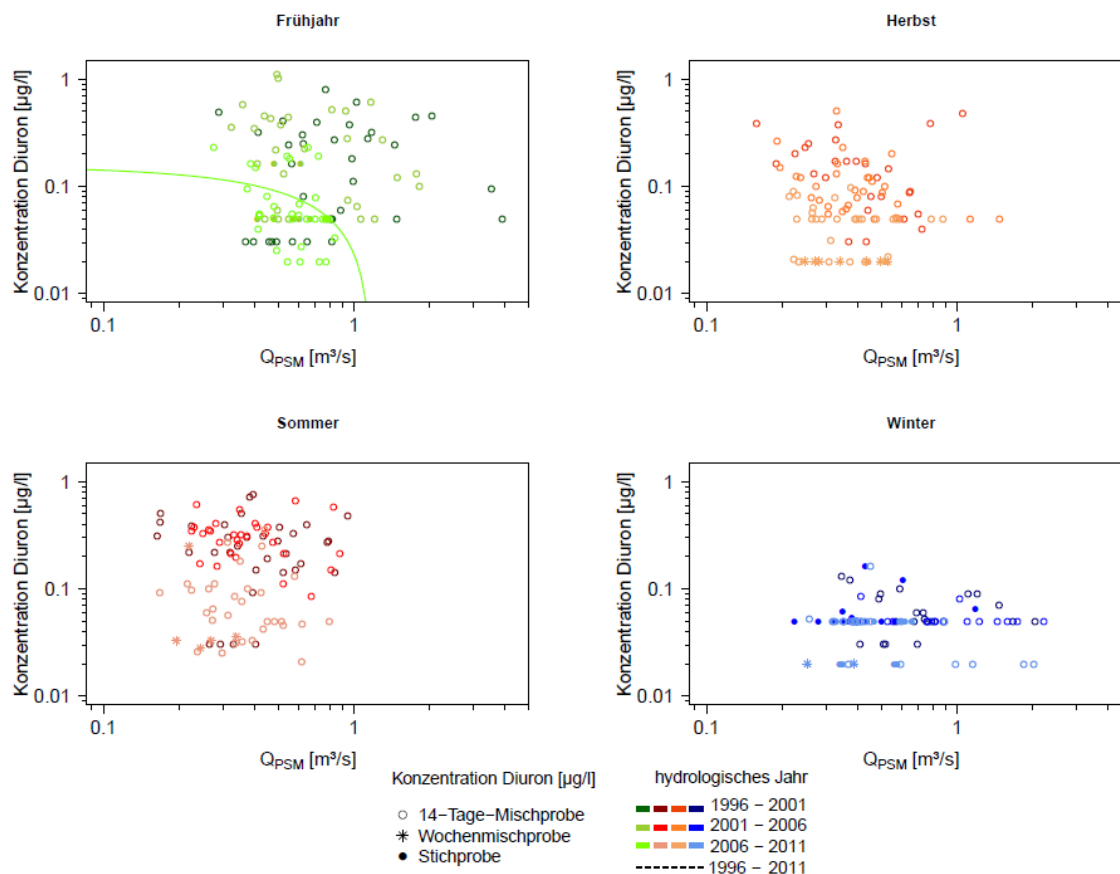


Abbildung 6-8 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m³/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von Diuron [µg/l] (differenziert nach der Probenart; log-Achse) von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

Eine Abnahme der Konzentration ist vor allem im Frühjahr und Herbst erkennbar. Die Abnahme der Konzentration kann durch das Verbot von Diuron als PSM-Wirkstoff erklärt werden, allerdings ist Diuron noch als Biozid in Verwendung. Dies zeigt sich in der Tatsache, dass es vereinzelt v.a. im Sommer noch erhöhte Konzentrationen gibt.

Eine lineare Regression im Frühjahr im letzten Zeitraum ist mit einem p-Wert von 0,08 und einer Steigung von -0,13 signifikant (Tabelle B-2). Die Konzentration im Frühjahr bewegt sich im mittleren Abflussbereich und über den gesamten Bereich der Konzentration. Die Konzentrationen von 0,05 µg/l sind vor allem im März bzw. bei Mischproben aufgrund des Beprobungszeitraums Ende Februar des jeweiligen Jahres gemessen worden (Abbildung A-6). Die höheren Konzentrationen und geringem Q_{PSM} können erst ab April bis Mai nachgewiesen werden. Ein ähnliches Muster wie im Frühjahr bildet sich ebenfalls im Sommer ab, allerdings bei niedrigerem Q_{PSM} . Es bildet sich kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} im Sommer aus ($p \geq 0,6$). Es kann eine Abnahme der Konzentration vom Juni bis August beobachtet werden (Abbildung A-6). Im Herbst kann

ebenfalls keine erkennbare Beziehung festgestellt werden. Die Konzentrationen im Winter sind niedrig und liegen meist bei 0,02 oder 0,05 µg/l unabhängig von dem Q_{PSM} und dem Zeitpunkt. Die Unterschiede der standardisierten Konzentrationen bezogen auf das Quantil des Q_{PSM} in jeder Jahreszeit wird folgend näher betrachtet (Abbildung 6-9).

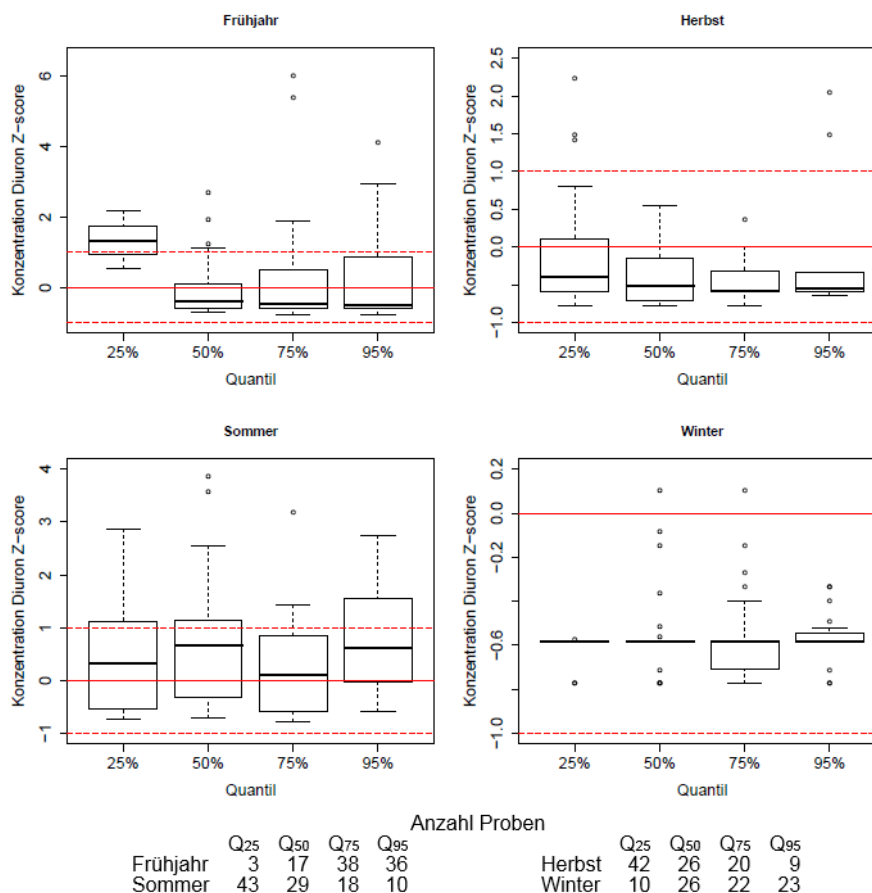


Abbildung 6-9 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Diuron (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie) und die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie).

Wie zuvor beobachtet, sind deutliche Unterschiede in der Größe der Konzentrationen zwischen den Jahreszeiten zu verzeichnen. Der Median des Q_{25} liegt im Frühjahr höher als die anderen Quantile. Dies ist schon bei Bentazon der Fall gewesen, wobei bei beiden Wirkstoffen drei Proben in diesem Quantil gemessen wurde. Daher sollte dies nicht als repräsentativ für dieses Quantil betrachtet werden. Die größte Spannweite und IQR findet sich beim Q_{95} und beim Q_{75} bei Diuron. Im Sommer ist der IQR allgemein etwas höher als im Frühjahr und bei allen Quantilen ähnlich mit Ausnahme beim Q_{75} . Der Median beim Q_{50} und Q_{95} ist gering höher als in den anderen Quantilen im Sommer. Im Herbst zeigt sich kein Unterschied beim Median der Quantile. Der IQR nimmt mit höherem Quantil und abnehmender Probenanzahl ab. Einige

Ausreißer sind im Winter zu verzeichnen, hauptsächlich durch die Tatsache, dass die Mehrheit der Proben bei 0,05 µg/l liegt (vgl. Abbildung 6-8).

Folgende Abbildung ist entsprechend der Abbildung von Bentazon zu lesen (siehe S. 40). Die Dauerlinie aller Q_{PSM} [m³/s] und die Konzentrationen von Diuron [µg/l] bzw. die Varianz, das Maximum und Minimum des Abflusses (15-min-Auflösung) im jeweiligen Beprobungszeitraum aller Proben im Frühjahr (Abbildung 6-10).

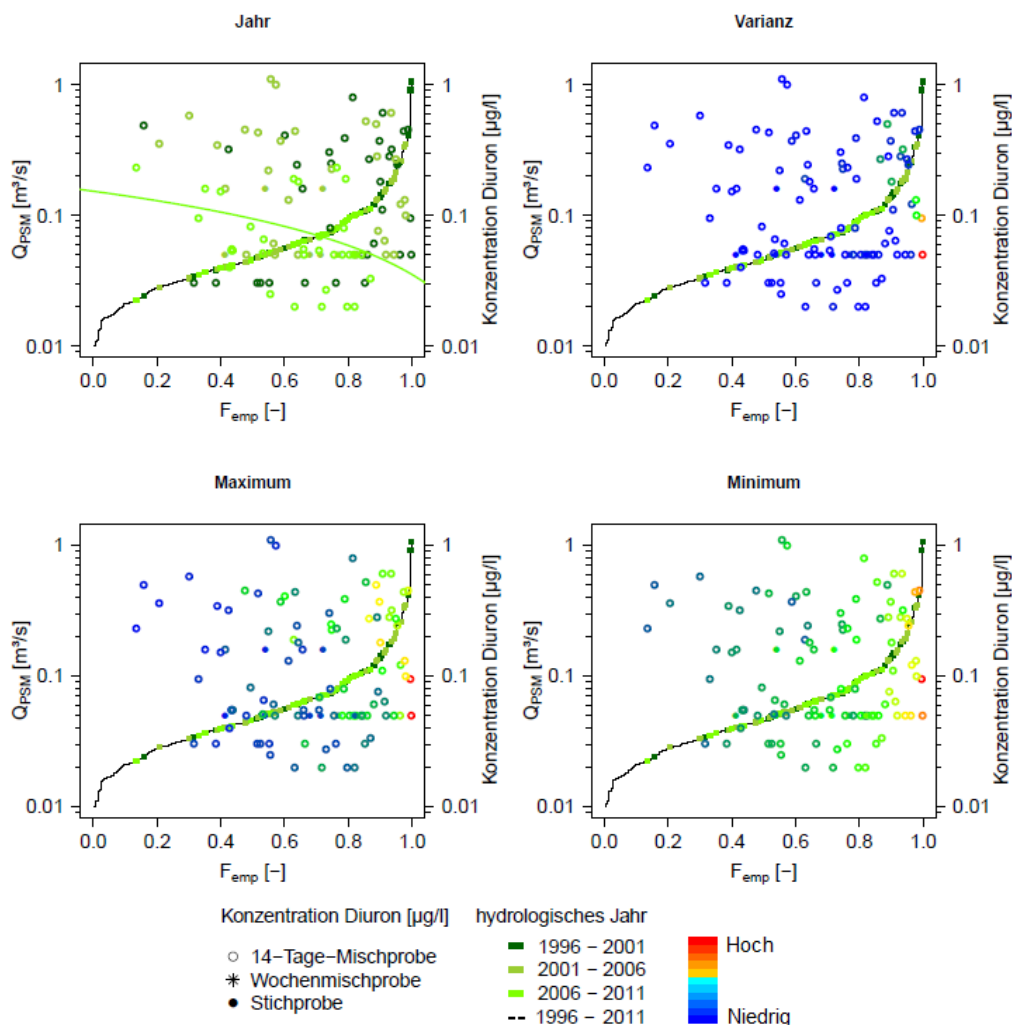


Abbildung 6-10 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Diuron [µg/l] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [(m³/s)²], das Minimum und das Maximum [m³/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Die Konzentrationen im Zeitraum 2006 bis 2011 sinken signifikant mit zunehmender F_{emp} im Frühjahr ($p = 0,05$). In den anderen Zeiträumen gibt es keine signifikanten Regressionen (Tabelle B-3). Proben mit hohem Maximum des Abflusses scheinen vereinzelt eine höhere Konzentration aufzuweisen als Proben mit gleicher F_{emp} und Beprobungsjahr. Die zwei

höchsten Werte (orange-rote Punkte) bei der Varianz, dem Maximum und dem Minimum sind die Folge des größten erfassten Ereignisses März 2001 (Abbildung A-24). Dieses hatte erst in der zweiten Probe, welche u.a. absteigenden Ast beinhaltet, eine Konzentrationsveränderung von 0,05 auf 0,09 µg/l zur Folge.

Die Beprobungszeiträume von drei 14-Tage-Mischproben mit Konzentrationen von 0,8, 1,0 und 1,1 µg/l werden folgend genauer betrachtet. Gemeinsam haben alle Proben, die Aufnahme Anfang/Mitte April eines Jahres. Im Beprobungszeitraum (10.04.-24.04.2000) der Probe mit einer Konzentration von 0,8 µg/l sind zwei kleinere Ereignisse mit einem maximalen Abfluss von 1,0 m³/s aufgetreten (Abbildung C-02-2-Ereignisse). Im vorherigen Beprobungszeitraum (27.03.-10.04.2000) ist die Konzentration von 0,08 (Probe vom 27.03.2000) auf 0,32 µg/l (Probe vom 10.04.2000) vermutlich aufgrund eines größeren Ereignisses mit einem maximalen Abfluss von 2,8 m³/s angestiegen. In dem Beprobungszeitraum der Probe vom 19.04.2004 mit einer Konzentration von 1,0 µg/l schwankt der Abfluss kaum (Abbildung C-02-2-Ereignisse). Mit Ausnahme von zwei kleinen Ereignissen mit einem maximalen Abfluss von 0,55 m³/s bleibt der Abfluss konstant bei 0,48 m³/s. Die letzte der drei Proben weist die höchste Konzentration von 1,1 µg/l im Frühjahr auf (Probe vom 03.04.-17.04.2006, Abbildung C-02-2-Ereignisse). Die zwei vorherigen Proben (vom 20.03. und 03.04.2006) haben eine Konzentration von 0,05 µg/l, obwohl in dem ersten Zeitraum ein Ereignis mit einem maximalen Abfluss von 1,9 m³/s stattfand. Der absteigende Ast des folgenden Ereignisses mit einem maximalen Abfluss von 1,1 m³/s liegt innerhalb des Beprobungszeitraums der Probe vom 17.04.2006 und mit der höchsten Konzentration. Allgemein lässt sich anhand dieser drei Proben vermuten, dass ein vorausgehendes großes Ereignis, kleinere Ereignisse innerhalb des Beprobungszeitraums und/oder eine Applikation kurz vor einem Ereignis zu den drei erhöhten Konzentrationen von Diuron im Frühjahr in der Selz führten.

Im Sommer sind in keinem untersuchten Zeitraum signifikante lineare Regressionen vorhanden (Tabelle B-3). Die Konzentrationen [µg/l] verteilen sich bei gleicher F_{emp} [-] über den gesamten Schwankungsbereich der Konzentrationen ähnlich (Abbildung C-02-21). Einen Einfluss der Varianz, des Maximums und des Minimums des Abflusses ist visuell nicht zu sehen. Es besteht zwischen der Konzentration von Diuron im Herbst von 2001 bis 2006 mit einem p-Wert von 0,09 eine signifikante Regression (Abbildung C-02-22). Die Steigung der signifikanten und nicht signifikanten Regressionen ist negativ (Tabelle B-3). Im Gegensatz zu den restlichen Proben in gleichen Zeitraum steigt bei zwei Proben die Konzentration mit zunehmender F_{emp} . Es handelt sich um zwei zeitlich aufeinanderfolgende Proben und beide treten bei einer hohen

F_{emp} auf. Die erste Probe vom 09.11.1998 hat eine Konzentration von $0,47 \mu\text{g/l}$ (Abbildung C-02-2-Ereignisse). Ein Ereignis in dem Beprobungszeitraum mit einem maximalen Abfluss von $2,96 \text{ m}^3/\text{s}$ hat wahrscheinlich diese erhöhte Konzentration zur Folge. In der folgenden zweiten Probe (vom 23.11.1998) ist die Konzentration mit $0,38 \mu\text{g/l}$ immer noch erhöht. In diesem Beprobungszeitraum finden zwei Ereignisse statt mit einem maximalen Abfluss von $1,3 \text{ m}^3/\text{s}$. Die nachfolgende Probe hat eine Konzentration von $0,1 \mu\text{g/l}$ und innerhalb des Zeitraums können ein verhältnismäßig kleines Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $0,7 \text{ m}^3/\text{s}$ gemessen werden. Als Folge eines größeren Ereignisses stieg die Konzentration direkt in der entsprechenden Probe. Zum Vergleich ist die Konzentration im Frühjahr nach verhältnismäßig kleineren Ereignissen höher (April 2000, 2004 und 2006; Abbildung C-02-2-Ereignisse). Die erhöhte Konzentration im Frühjahr wird wahrscheinlich durch die zeitnahe Applikation verursacht sein und dadurch eine höhere PSM-Menge auf bzw. im Boden vorhanden ist.

Ebenso wie im Herbst findet sich eine signifikante Regression mit negativer Steigung im ersten Winterzeitraum wieder (Abbildung C-02-23). Die Mehrheit dieser Proben liegt bei einer Konzentration von $0,05 \mu\text{g/l}$, wobei sich der Q_{PSM} , das Maximum und das Minimum des Abflusses variieren. Dadurch lässt sich schwer ein Zusammenhang finden. Fünf Proben weisen im Verhältnis zu den restlichen Proben eine erhöhte Konzentration auf. Auf diese wird im Folgenden kurz eingegangen. Die Konzentration der ersten Probe liegt bei $0,13 \mu\text{g/l}$ und im Beprobungszeitraum (24.11.-08.12.1997) schwankt der Abfluss lediglich zwischen $0,29$ und $0,412 \text{ m}^3/\text{s}$ (Abbildung C-02-2-Ereignisse). Einerseits könnte die erhöhte Konzentration die Folge des Basisabflusses. Dies entspricht etwa einer F_{emp} von $0,16$ entspricht. Andererseits findet in dem vorherigen Beprobungszeitraum ein Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $0,66 \text{ m}^3/\text{s}$ statt, wobei die entsprechende Probenkonzentration bei $0,03 \mu\text{g/l}$ liegt. Bei der Probe vom 16.02.1998 mit einer Konzentration von $0,12 \mu\text{g/l}$ gibt es ein Abflussmaximum von $0,75 \text{ m}^3/\text{s}$ (Abbildung C-02-2-Ereignisse). Zusätzlich findet ein Ereignis mit fast doppelt so großem maximalem Abfluss am 28.01.1998 statt, welches durch keine Probe direkt erfasst wurde. Bei den nächsten zwei Proben handelt es sich um Stichproben. Am 19.01.2005 liegt die Konzentration bei $0,16 \mu\text{g/l}$. Vom 10.01.2005 bis zum Vormittag des 18.01.2005 liegen der Abfluss bei $0,32 \text{ m}^3/\text{s}$ und die Konzentration bei $0,05 \mu\text{g/l}$. Am Probetag (19.01.2005) steigt der Abfluss auf maximal $0,48 \text{ m}^3/\text{s}$. Es kann eine Probenahme während diesem Ereignis vermutet werden, was die Erhöhung der Konzentration zur Folge hat. Die zweite Stichprobe (16.02.2005; $0,12 \mu\text{g/l}$) beinhaltet einen Zeitraum mit einer Abnahme des Abflusses, dieser hat am Vortag sein Maximum erreicht. Im Beprobungszeitraum (27.11.-11.12.2006) der 14-Tage-Mischprobe mit einer Konzentration von $0,16 \mu\text{g/l}$ findet ein Ereignis statt (Abbildung C-02-2-Ereignisse).

Wobei vor dem Ereignis der Abfluss im Bereich des Basisabflusses liegt. Die erhöhte Konzentration im Winter wird durch Ereignisse und/oder Perioden mit einem Abfluss im Bereich des mittleren Basisabflusses bestimmt. Dagegen gibt es Ereignisse mit höherem Maximum (gelbe und orange Punkte), welche keine Zunahme der Konzentration weder in der jeweiligen noch folgenden Probe zur Folge haben. Auffällig ist bei diesen Proben ein ebenfalls hohes Minimum über $0,7 \text{ m}^3/\text{s}$.

6.3 Isoproturon

Die Konzentrationen von Isoproturon liegen zwischen $0,02$ und $0,7 \text{ }\mu\text{g/l}$ und im Mittel bei $0,06 \text{ }\mu\text{g/l}$ (Abbildung C-02-25). Allgemein ist die Konzentration bei 279 von den 392 Proben kleiner gleich $0,04 \text{ }\mu\text{g/l}$ und allein 186 Proben weisen eine Konzentration von $0,04 \text{ }\mu\text{g/l}$ auf. Durch die Vielzahl an niedrigen Konzentrationen ist der Jahresgang bis auf ein bzw. zwei Peaks nicht ausgeprägt (Abbildung A-7). Beispielsweise im Jahr 2002 weisen 20 der 22 Proben eine Konzentration von $0,04 \text{ }\mu\text{g/l}$ auf. Bei den zwei Ausnahmen handelt es sich um Proben aus den Monaten März und April, was mit der Hauptanwendungszeit von PSM mit Isoproturon übereinstimmt. In dem ersten Zeitraum kann eine erhebliche Erhöhung der Konzentration im Sommer/Herbst festgestellt werden, welche in den anderen zwei Zeiträumen nicht vorhanden ist. Allerdings steigt die Konzentration in diesen Zeiträumen im Oktober und November an. Eine Überprüfung eines Zusammenhangs zwischen der Konzentration von Isoproturon [$\mu\text{g/l}$] und dem Q_{PSM} [m^3/s] ist durch die hohe Anzahl an Proben mit Konzentrationen kleiner gleich $0,04 \text{ }\mu\text{g/l}$ schwierig (Abbildung 6-11).

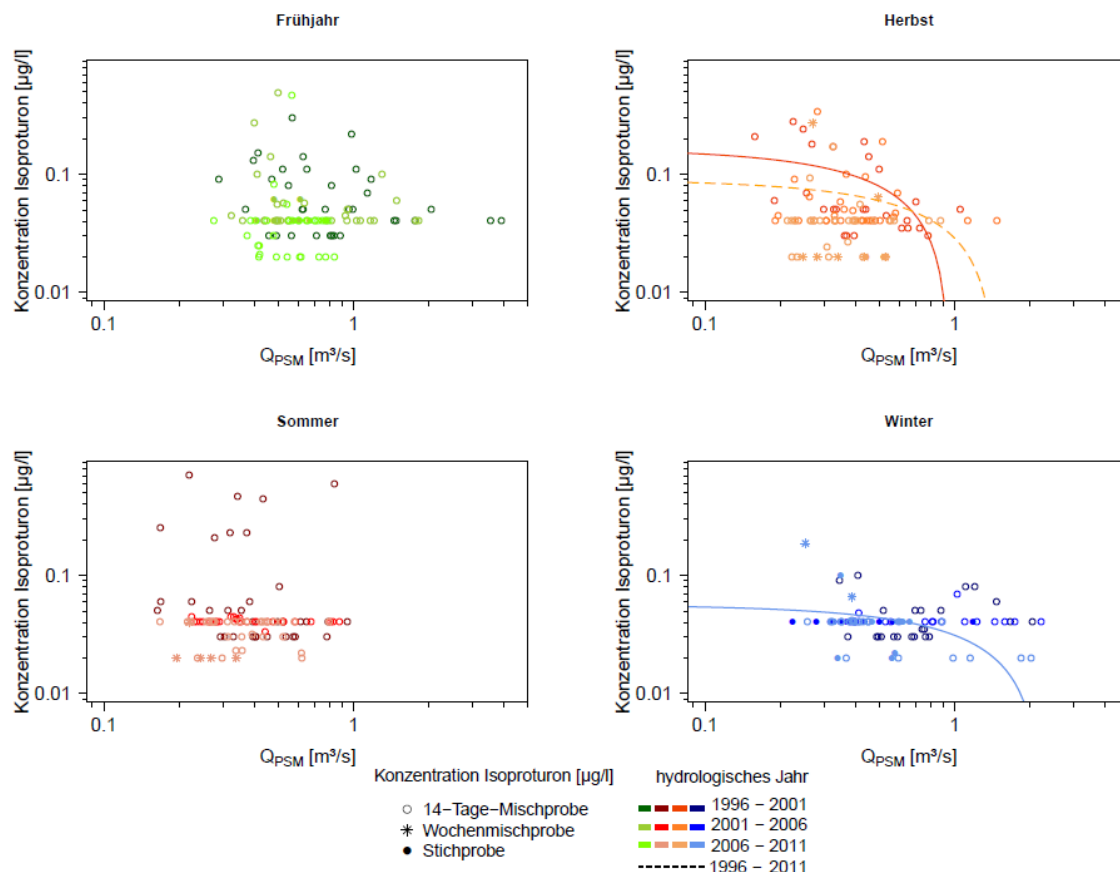


Abbildung 6-11 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m³/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von Isoproturon [µg/l] (differenziert nach der Probenart; log-Achse) von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

Eine Abnahme der Konzentration kann vor allem im Frühjahr und im Herbst festgestellt werden. Im Frühjahr gibt es keine signifikanten Regressionen, der kleinste p-Wert beträgt 0,17 im ersten Zeitraum (Tabelle B-2). Tendenziell lässt sich eine Abnahme der Konzentration mit steigendem Q_{PSM} in diesem Zeitraum beobachten. Höhere Konzentrationen gibt es Ende März und Anfang April eines Jahres (Abbildung A-8). Im Sommer sind die Mehrheit der Werte kleiner oder gleich 0,04 µg/l. Im Sommer lassen sich vereinzelt höhere Werte nachweisen, wobei der Zeitraum mit dem Maximum der mittleren Konzentration im ersten Zeitraum übereinstimmt. Die Regressionen der Herbstproben im ersten Zeitraum und im gesamten Zeitraum zeigen einen p-Wert von 0,01 bzw. 0,05 auf. Die Steigung (R^2) beträgt -0,17 (0,23) und -0,062 (0,04). Mit steigendem Q_{PSM} nimmt die Konzentration von Isoproturon im Herbst in der Selz in zwei definierten Zeiträumen ab. Die höheren Konzentrationen befinden sich im gesamten Herbst. Die einzige signifikante Regression im Winter kann im letzten Zeitraum festgestellt werden ($p = 0,06$). Die Steigung ist mit -0,03, schwach negativ. Die Mehrheit der Proben weist eine Konzentration unter bzw. gleich 0,04 µg/l auf. Ebenfalls ist die signifikante

Regression durch diese Konzentrationen stark geprägt. Betrachtet werden nun die Konzentrationen in Abhängigkeit der Q_{PSM} -Quantilen und der Jahreszeit. Es zeigen sich einige Ausreißer bei allen Q_{PSM} -Quantilen und Jahreszeiten (Abbildung A-9). Der IQR ist bei allen Quantilen und Jahreszeiten relativ gering. Ebenso ist der Median bei allen Quantilen und Jahreszeiten etwa ähnlich, allerdings ist dies wahrscheinlich durch die Vielzahl an Konzentrationen von $0,04 \mu\text{g/l}$ (vgl. Abbildung 6-11) bestimmt. Der Median bei dem Q_{75} im Frühjahr ist im Vergleich zu den anderen Quantilen und Jahreszeiten größer. Extreme Ausreißer finden sich v.a. Sommer und Frühjahr. Im Folgenden wird ein möglicher Zusammenhang zwischen der F_{emp} [-] und der Konzentration von Isoproturon [$\mu\text{g/l}$] in jeder Jahreszeit und innerhalb von drei Zeiträumen untersucht. Dabei wird wieder die Varianz, das Maximum und Minimum des Abflusses (15-min-Auflösung) im Beprobungszeitraum betrachtet. Begonnen wird mit den Proben im Frühjahr (Abbildung 6-12). Es kann keine signifikante Regression im Frühjahr festgestellt werden (Tabelle B-3).

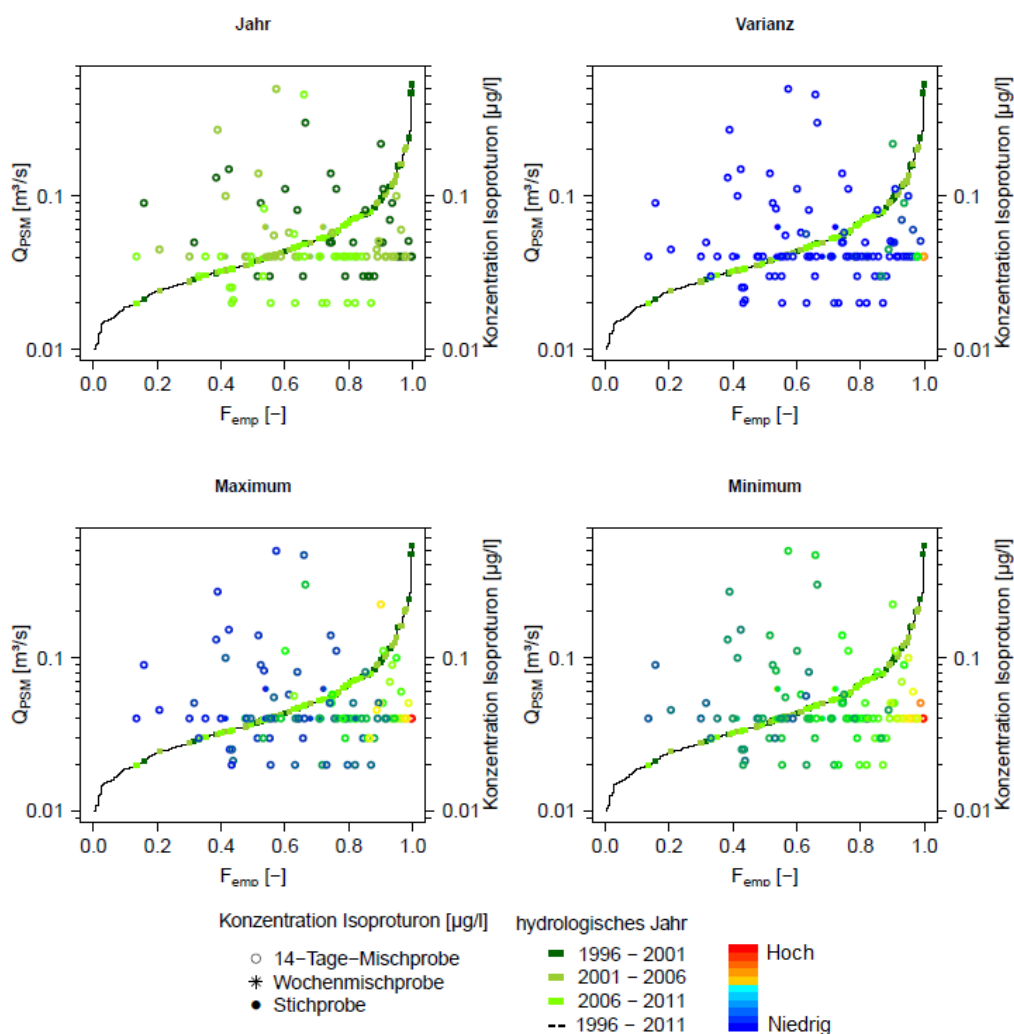


Abbildung 6-12 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression

($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Isoproturon [$\mu\text{g/l}$] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [$(\text{m}^3/\text{s})^2$], das Minimum und das Maximum [m^3/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Die Konzentrationen bewegen sich hauptsächlich zwischen einer F_{emp} von 0,4 und 1, wobei die Konzentrationen zwischen 0,02 und 0,5 $\mu\text{g/l}$ relativ gleichmäßig schwanken. Die Varianz ist in allen Zeiträumen im Frühjahr niedrig. Bei den Proben mit der höchsten Varianz, Maximum und Minimum des Abflusses im Beprobungszeitraum handelt es sich um das Ereignis März 2001, welches zu keiner Veränderung der Konzentration führt. Die zwei Beprobungszeiträume der 14-Tage-Mischproben mit den höchsten Konzentrationen werden folgend genauer betrachtet. Die Probe vom 19.04.2004 weist eine Konzentration von knapp 0,5 $\mu\text{g/l}$ auf und hat eine niedrige Varianz und Maximum (Abbildung C-02-3-Ereignisse). Im Beprobungszeitraum liegt der Abfluss mit zwei kleinen Ereignissen (0,52 m^3/s) bei 0,48 m^3/s . Ebenfalls im März/April liegt die Konzentration einer Probe im Jahr 2010 (22.03.-05.04.2010) relativ hoch bei 0,46 $\mu\text{g/l}$ (Abbildung C-02-3-Ereignisse). Ein Zusammenspiel aus der vorausgehenden Periode mit niedrigem Abfluss, Ereignisse im Beprobungszeitraum und einer Applikation der PSM führt vermutlich zu den erhöhten Konzentrationen in diesen Proben.

Wie schon im Frühjahr, liegt die Mehrheit der Konzentrationen im Sommer unter 0,04 $\mu\text{g/l}$ (Abbildung 6-13). Eine signifikante lineare Regression kann in keinem Zeitraum im Sommer festgestellt werden (Tabelle B-3).

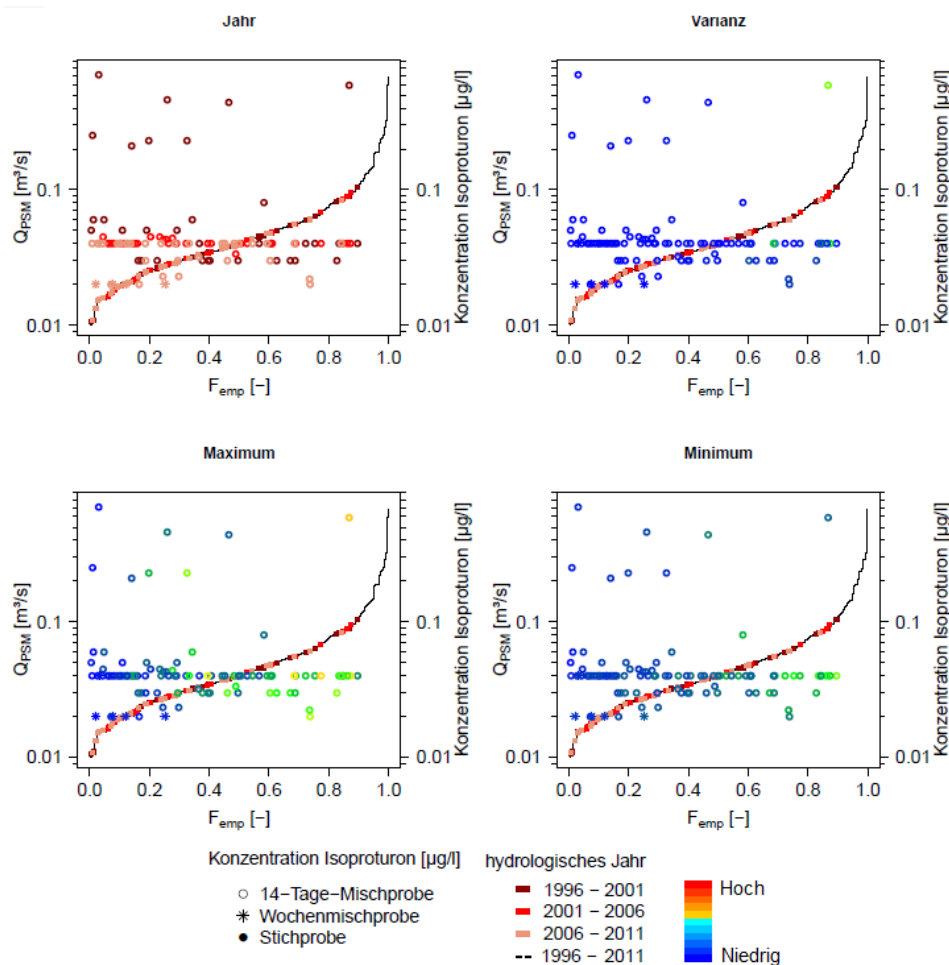


Abbildung 6-13 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Sommer (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Isoproturon [$\mu g/l$] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [$(m^3/s)^2$], das Minimum und das Maximum [m^3/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Im zweiten und dritten Zeitraum haben die Mehrheit der Proben eine Konzentration kleiner gleich $0,04 \mu g/l$. Auffallend sind die acht 14-Tage-Mischproben aus dem 1999, welche die höchsten Konzentrationen aufweisen (Abbildung A-10). Das erste Ereignis nach ca. einer Woche mit einem Abfluss um $0,4 m^3/s$ hat eine geringfügige Erhöhung der Konzentration um $0,03 \mu g/l$ verursacht (07.06.1999; $0,08 \mu g/l$). Allerdings steigt die Konzentration bei der nächsten Probe (21.06.1999) von $0,08$ auf $0,44 \mu g/l$ an. Innerhalb des Beprobungszeitraums folgt auf ein ähnlich großes Ereignis eine Periode mit einem Abfluss im Bereich des mittleren Basisabflusses. Die Konzentration in den folgenden Proben (05.07.1999 und 19.07.1999) beträgt maximal $0,59 \mu g/l$. Zwei weitere Ereignisse in den Zeiträumen mit einem maximalen Abfluss von $1,1$ (27.06.1999) und $4,4 m^3/s$ (07.07.1999) führen vermutlich zu dieser Zunahme. Die maximale Konzentration von $0,7 \mu g/l$ kann jedoch in der Probe vom 02.08.1999 festgestellt werden. Die Probe weist einen maximalen Abfluss von $0,29 m^3/s$, d.h. die meiste Zeit lag der

Abfluss bei oder unter dem mittleren Basisabfluss. Zusätzlich findet in dem vorherigen Beprobungszeitraum das Ereignis mit einem Maximum von 4,4 m³/s statt. Allerdings weisen viele Proben trotz ähnlichem Probedatum und unterschiedlichen Ereignissen keine Veränderung der Konzentration auf. Nun werden die Proben im Herbst genauer betrachtet (Abbildung C-02-32). Im Herbst zeigen sich zwei signifikante Regressionen. Jedoch beeinflussen die Proben mit einer niedrigen Konzentration dieses Ergebnis. Im ersten Zeitraum liegt der p-Wert bei 0,004, das R² bei 0,28 und es wurden allerdings nur 27 Proben genommen. Wird der gesamte Zeitraum mit 98 Proben betrachtet, liegen der p-Wert bei 0,02 und das R² bei 0,05. Die Steigung ist jeweils negativ. Unter Ausschluss der Konzentrationen kleiner gleich 0,04 µg/l, würden die Regressionen zwar immer noch signifikant sein, allerdings bei einer Probenanzahl von 18 im ersten bzw. 38 im gesamten Zeitraum. Gemeinsam haben einige Proben mit erhöhten Konzentrationen einen niedrigen Abfluss um die 0,1 bis 0,2 m³/s und ein bis mehrere Ereignisse. Diese Ereignisse haben jedoch einen maximalen Abfluss zwischen 0,4 und 0,5 m³/s. In zwei Fällen geht ein höheres Ereignis mit einem maximalen Abfluss um die 1,4 m³/s voraus. Der Abfluss im Beprobungszeitraum der Wochenmischprobe vom 30.11.2009 schwankt zwischen 0,24 und 0,32 und liegt im Bereich des Basisabflusses (Abbildung C-02-102). Die Probe weist trotzdem eine Zunahme der Konzentration von 0,06 (Wochenmischprobe vom 23.11.2009) auf 0,27 µg/l. Allerdings hat sechs Tage vor der Probeaufnahme ein größeres Ereignis stattgefunden, welches bei der entsprechenden Probe (vom 23.11.2009) nur eine geringfügige Erhöhung um 0,04 µg/l zur Folge hatte.

Wie schon im Herbst liegt auch im Winter die Mehrheit der Proben kleiner gleich 0,04 µg/l (Abbildung C-02-33). Allerdings weisen im Winter 15 der 90 Proben eine Konzentration größer 0,04 µg/l auf. Dies lässt keine eindeutige Aussage zu. Es finden sich signifikante Regressionen im letzten Zeitraum (p = 0,01; R² = 0,22; n = 32) und über den gesamten Zeitraum (p = 0,04; R² = 0,05; n = 90). Beide Steigungen sind schwach negativ (Tabelle B-3).

6.4 MCPA

Der Schwankungsbereich der Konzentrationen von MCPA liegt zwischen 0,02 und 1,78 µg/l und im Mittel bei 0,15 µg/l in dem untersuchten Zeitraum (Abbildung C-02-35). Ab dem Jahr 2005 kann eine Abnahme der Konzentration vermutet werden. Die mittlere Konzentration von MCPA weist zwei Maxima im Jahr auf (Abbildung A-11). Eine Abnahme der Konzentration über die Zeit ist größtenteils bei diesen zwei Maxima im April und von Juli bis September erkennbar. Der Zeitraum erhöhter Konzentration hat sich im Verlauf der untersuchten Zeitreihe

verkleinert. Besonders zwischen dem ersten und zweiten Zeitraum ist dies erkennbar. Im Januar gibt es eine erhöhte mittlere Konzentration im zweiten Zeitraum. Wird allerdings dieser Zeitpunkt genauer betrachtet, ist es eine Probe mit einer Konzentration von $0,48 \mu\text{g/l}$ (26.01.2004), welche den Mittelwert erhöht und somit den Peak hervorruft (Abbildung A-12). Im Beprobungszeitraum dieser Probe ist ein größeres Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $1,6 \text{ m}^3/\text{s}$ (13.01.2004) gemessen worden. Die Beziehung zwischen dem $Q_{\text{PSM}} [\text{m}^3/\text{s}]$ und der Konzentration von MCPA $[\mu\text{g/l}]$ in den Jahreszeiten wird nun genauer betrachtet (Abbildung 6-14).

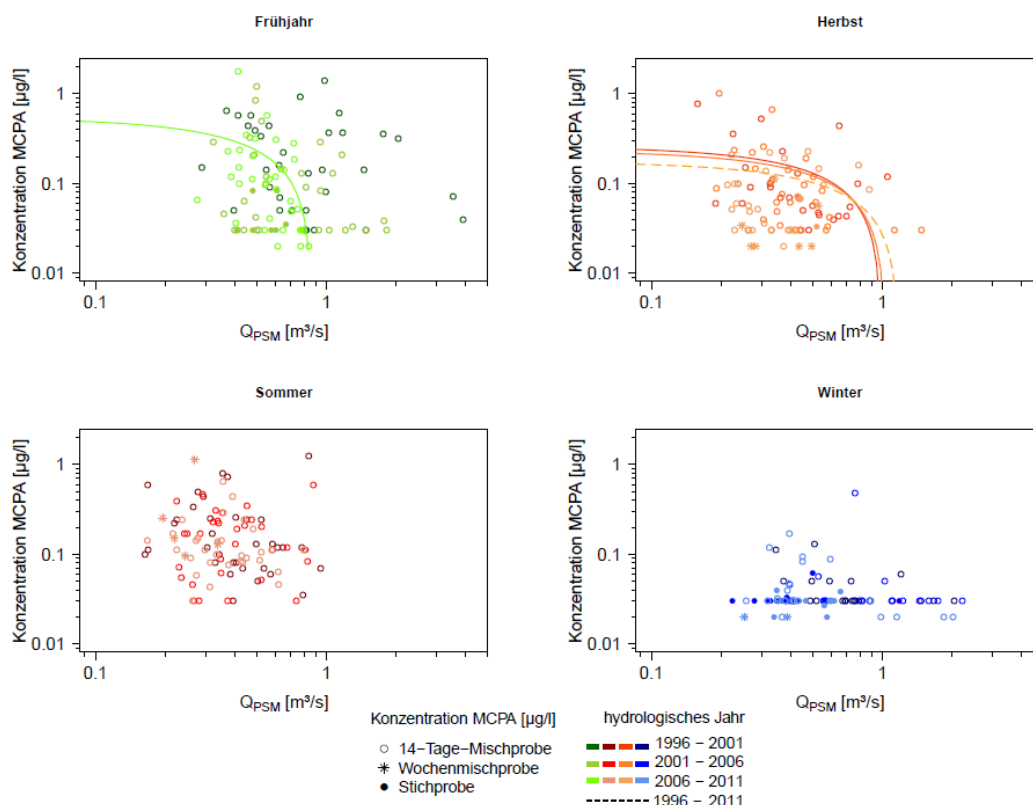


Abbildung 6-14 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum $Q_{\text{PSM}} [\text{m}^3/\text{s}]$ (log-Achse) von MCPA $[\mu\text{g/l}]$ (differenziert nach der Probenart; log-Achse) von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

Werden die Jahreszeiten betrachtet, ist keine Veränderung der Konzentration in dem untersuchten Zeitraum erkennbar. Die lineare Regression zwischen den zwei Variablen ist im letzten Zeitraum im Frühjahr mit einem p-Wert von 0,09 signifikant (Tabelle B-2). Die Steigung dieser Regression ist negativ. Im Sommer sowie im Winter sind keine signifikanten Regressionen vorzufinden. Werden die zwei Ausreißer im Sommer bei einem Q_{PSM} um die $1,0 \text{ m}^3/\text{s}$ nicht beachtet, scheint die Konzentration tendenziell mit zunehmenden Q_{PSM} zu sinken. Im Winter liegt die Mehrheit der Konzentrationen bei $0,03 \mu\text{g/l}$. Wird der gesamte Zeitraum im Herbst betrachtet, gibt es eine signifikante Regression mit einem p-Wert von 0,05 und einer

negativen Steigung. Die Regressionen im ersten und zweiten Zeitraum liegen bei einem p-Wert von 0,1. Für einen Vergleich der Konzentrationen bezüglich der Abflussquantile wurden die Konzentrationen standardisiert und in die vier Jahreszeiten aufgeteilt (Abbildung 6-15).

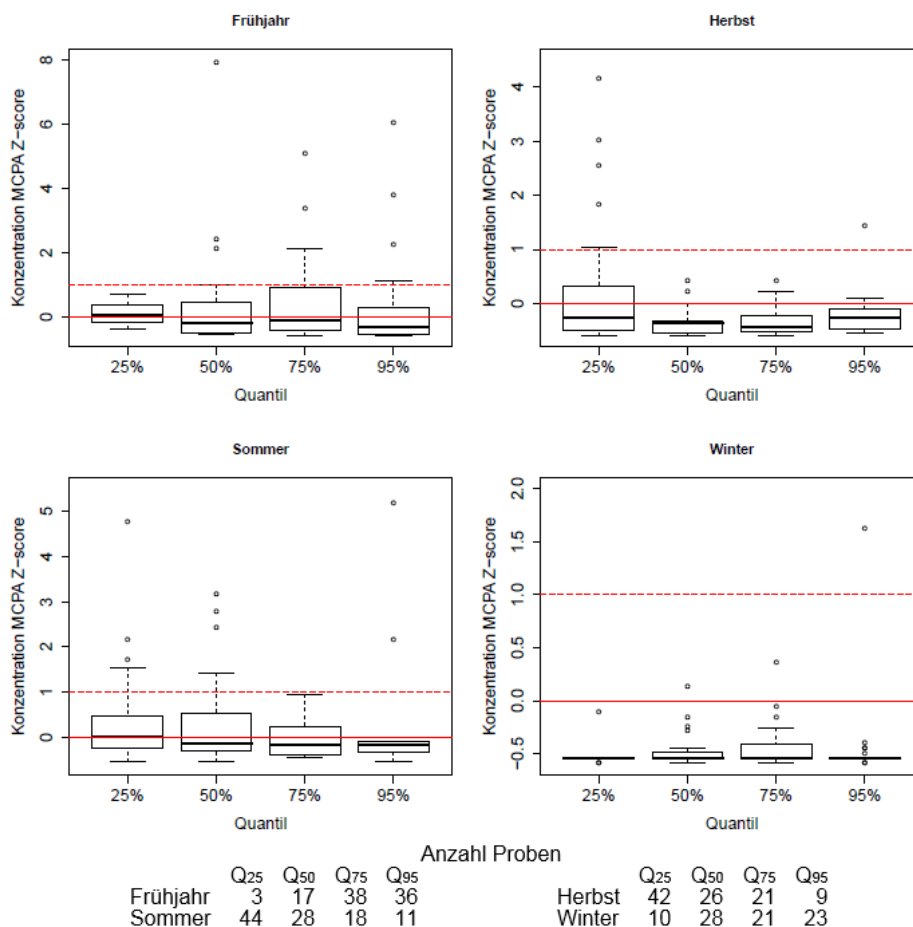


Abbildung 6-15 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von MCPA (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie) und die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie).

In allen Jahreszeiten und Quantilen sind Ausreißer relativ gleichmäßig verteilt. Die Spannweite ist im Frühjahr und im Sommer am größten, wobei die Quantile im Winter mit Abstand die kleinsten Spannweiten aufweisen. Der Median im Frühjahr liegt unter Ausschluss des Q_{25} bei dem Q_{75} und Q_{50} am höchsten. Der IQR ist bei dem Q_{75} am größten. Im Sommer sinkt der IQR vom Q_{25} bis Q_{95} mit paralleler Abnahme der Probenanzahl. Im Herbst liegt der Median beim Q_{25} und Q_{95} gering höher als bei den anderen zwei Quantilen. Der Median im Winter ist bei allen Quantilen ähnlich und der IQR ist beim Q_{75} am höchsten. Aufgrund der Vielzahl an niedrigen Konzentrationen lässt sich im Winter keine weitere Aussage machen.

Zur Überprüfung eines möglichen Zusammenhangs zwischen der F_{emp} und der Konzentration u.a. in Abhängigkeit der Jahreszeit, werden zunächst die Proben im Frühjahr genauer betrachtet.

Abbildung 6-16 zeigt die Dauerlinie aus allen Q_{PSM} [m^3/s] und die entsprechende Konzentration von MCPA [$\mu g/l$] in Abhängigkeit des Aufnahmejahres, der Varianz, des Maximums und Minimums des Abflusses im Beprobungszeitraum.

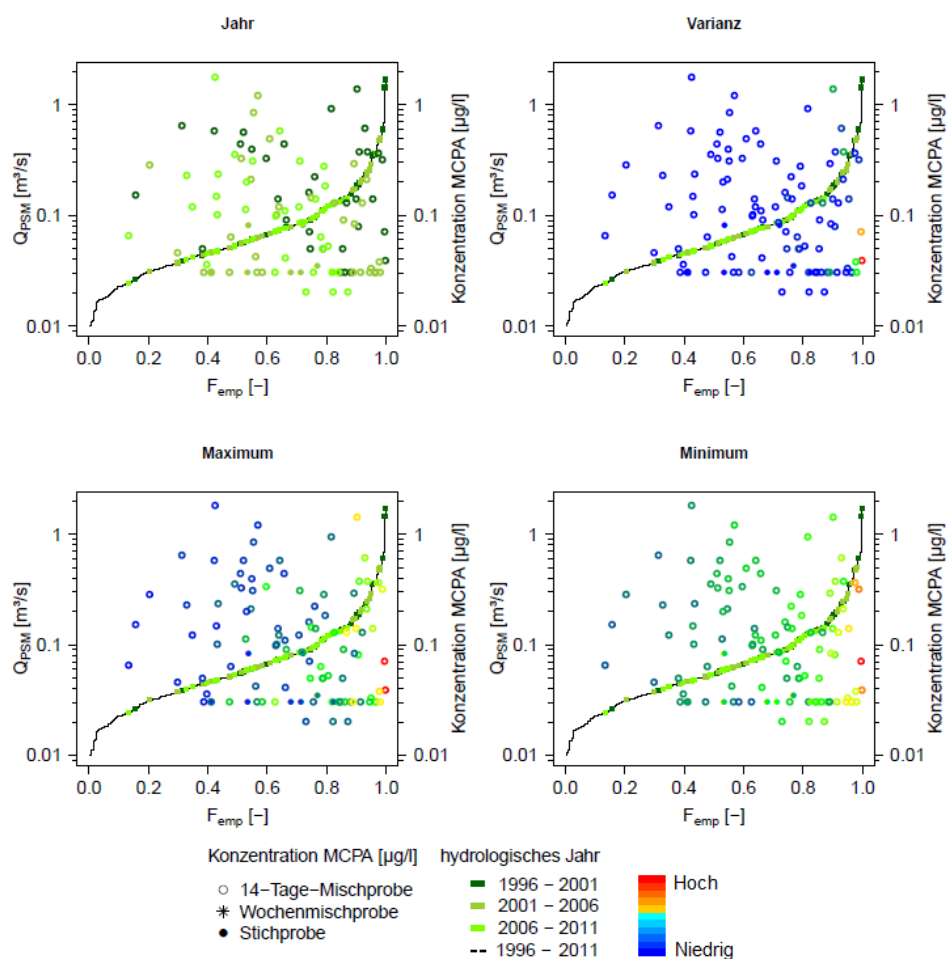


Abbildung 6-16 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von MCPA [$\mu g/l$] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [$(m^3/s)^2$], das Minimum und das Maximum [m^3/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Es gibt keine signifikante lineare Regression in keinem untersuchten Zeitraum im Frühjahr (Tabelle B-3). Im Vergleich dazu gibt es eine signifikante Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} , allerdings liegt der p-Wert bei 0,09 (Abbildung 6-14). Die Konzentration zeigt keine eindeutige Abhängigkeit von der Varianz, dem Maximum oder dem Minimum. Bei den zwei Proben (vom 26.03 und 09.04.2001) mit den zwei höchsten Maxima (rote Punkte) handelt es sich um das Ereignis im März 2001 (Abbildung A-24). Bei der ersten Probe kann keine nennenswerte Erhöhung der Konzentration festgestellt werden. Die Konzentration in der zweiten Probe (09.04.2001), wobei in dem Beprobungszeitraum die zweite Hälfte des Ereignisses liegt, beträgt $0,07 \mu g/l$. Dies ist zwar doppelt so hoch wie bei der vorherigen Probe,

nichtdestotrotz relativ gering. Die höchste Konzentration von $1,78 \mu\text{g/l}$ (06.04.2009) hat eine zugehörige mittlere F_{emp} und eine niedrige Varianz und Maximum (Abbildung C-02-4-Ereignisse). Wird der Beprobungszeitraum genauer betrachtet, können zwei kleinere Ereignisse mit je einem Maximum von $0,52 \text{ m}^3/\text{s}$ festgestellt werden. Zum Beispiel hat die Probe vom 19.04.2004 aufgrund ähnlicher Abflüsse im Beprobungszeitraum eine erhöhte Konzentration von $1,2 \mu\text{g/l}$ aufzuweisen. Ein Ereignis am 07.03.2009 mit einem maximalen Abfluss von $1,3 \text{ m}^3/\text{s}$ hat in der entsprechenden Probe (09.03.2009) zu keiner Konzentrationsveränderung gegenüber der vorherigen Probe geführt. In dieser Zeit fand vermutlich keine Applikation statt. Jedoch gibt es auch Proben mit einem hohen Maximum, welche eine direkte Zunahme der Konzentration zur Folge haben. Beispielsweise weist die Probe vom 29.03.1999 eine Konzentration von $1,4 \mu\text{g/l}$ auf (Abbildung C-02-4-Ereignisse). Auf eine längere Phase mit MQ während der vermutlichen Applikationszeit folgt ein kurzes Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $3,9 \text{ m}^3/\text{s}$. Obwohl es keine signifikanten linearen Regressionen im Sommer gibt, scheint die Konzentration tendenziell mit steigender F_{emp} zu sinken (Abbildung 6-17). Dies entspricht dem Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} .

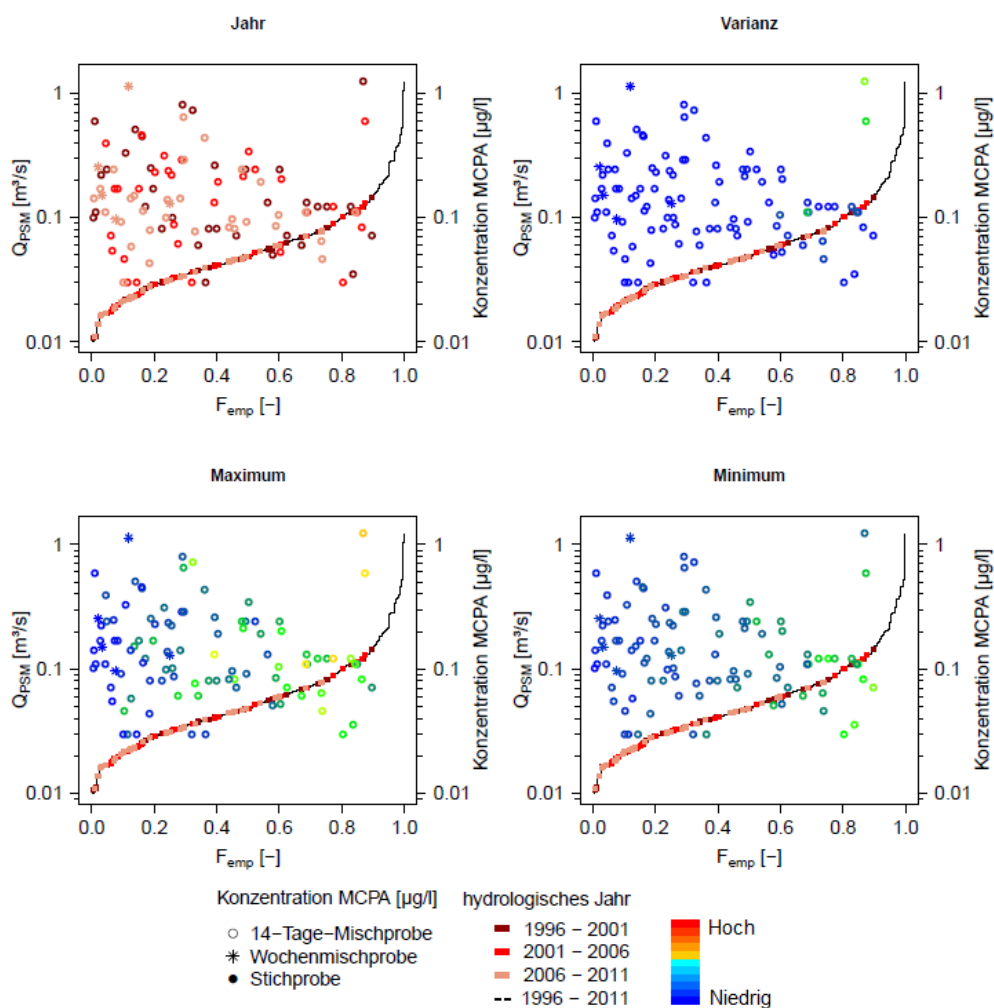


Abbildung 6-17 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Sommer (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von MCPA [$\mu\text{g/l}$] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [$(\text{m}^3/\text{s})^2$], das Minimum und das Maximum [m^3/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Vereinzelt zeigen Proben aus dem gleichen Zeitraum mit höherem Maximum eine höhere Konzentration hauptsächlich im unteren und mittleren Bereich der F_{emp} auf. Auffallend sind zwei Proben mit hoher Konzentration, Maximum und bei hoher F_{emp} . Ein Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $4,4 \text{ m}^3/\text{s}$ im Beprobungszeitraum und einer Varianz von 0,9 führen zu einer Konzentration von $1,22 \mu\text{g/l}$ (Probe vom 19.07.1999; Abbildung C-02-4-Ereignisse). Ebenfalls ein größeres Ereignis findet während dem Beprobungszeitraum der Probe vom 29.07.2002, wobei die Konzentration $0,59 \mu\text{g/l}$ ist, statt. Die darauffolgende Probe hat trotz etwas höherem Maximum eine kleinere Konzentration von $0,12 \mu\text{g/l}$ (gelber Punkt bei F_{emp} ca. 0,8). Zwei Ereignisse im Zusammenhang mit einer vorangehenden längeren Phase eines Abflusses im Bereich des errechneten mittleren Basisabflusses führen vermutlich zur der erhöhten Konzentration in der Wochenmischprobe vom 17.08.2009 (Abbildung C-02-4-Ereignisse). Allerdings kann schon während der Phase des Basisabflusses eine Erhöhung der Konzentration von $0,096 \mu\text{g/l}$ auf $0,25 \mu\text{g/l}$ festgestellt werden (Wochenmischproben vom 03.08. und 10.08.2009).

Ebenfalls im Herbst zeigt sich eine Abnahme der Konzentration mit zunehmender F_{emp} . In drei Zeiträumen sind die Regressionen signifikant (Abbildung 6-18).

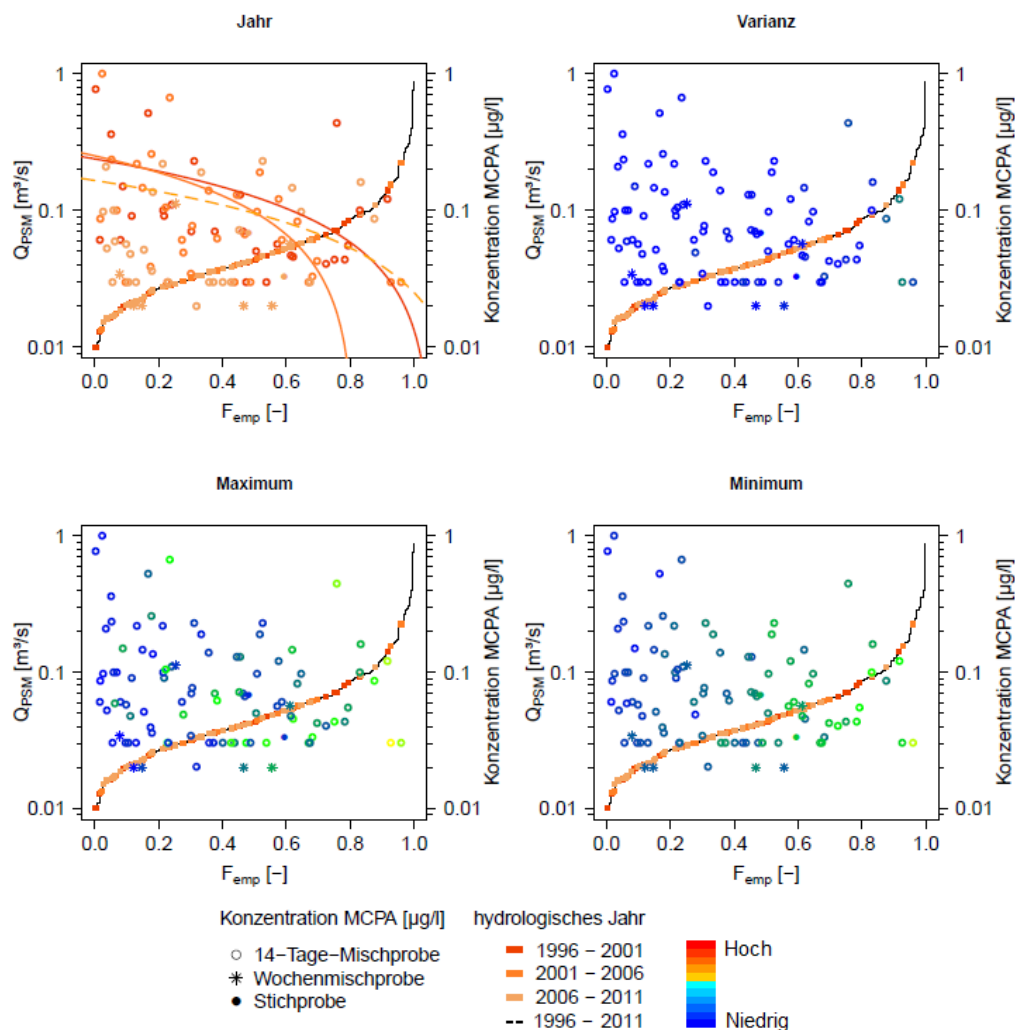


Abbildung 6-18 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Herbst (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von MCPA [$\mu g/l$] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [$(m^3/s)^2$], das Minimum und das Maximum [m^3/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Wie schon die Regressionen zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} , zeigen diese signifikanten Regressionen eine negative Steigung (Tabelle B-3). Die Regression im ersten ($p = 0,06$; $R^2 = 0,13$; $n = 28$), zweiten ($p = 0,03$; $R^2 = 0,15$; $n = 32$) und im gesamten Zeitraum ($p = 0,02$; $R^2 = 0,05$; $n = 99$) sind dargestellt. Mehr als die Hälfte der Proben haben eine Varianz des Abflusses unter $0,1 (m^3/s)^2$. Das Maximum schwankt über alle Konzentrationen. Im Beprobungszeitraum der Probe (vom 01.09.1997) mit der zweit höchsten Konzentration von $0,77 \mu g/l$ ist das Maximum des Abflusses mit $0,4 m^3/s$ relativ niedrig (Abbildung A-26). Allerdings ist zuvor der Abfluss längere Zeit gering mit einem Minimum von $0,085 m^3/s$. Ebenfalls kann die höchste Konzentration von $1,01 \mu g/l$ im Herbst (20.09.2004) mit einem niedrigen Q_{PSM} von $0,19 m^3/s$ und einem Maximum von $0,35 m^3/s$ gemessen werden (Abbildung C-02-4-Ereignisse). In beiden Beprobungszeiträumen liegt der Abfluss unter oder

knapp über dem Basisabfluss und es finden Ereignisse mit einem relativ geringen Maximum statt. Im Bereich höherer F_{emp} gibt es beinahe nur Proben, welche ein hohes Maximum, Minimum und eine erhöhte Konzentration haben. Zwei Proben haben allerdings in diesem Bereich dennoch eine Konzentration von $0,03 \mu\text{g/l}$ (4. und 18.11.2002). Auffallend ist dass, in den jeweiligen Beprobungszeiträumen einige höhere Ereignisse stattfinden und der Abfluss meistens über dem MQ von $0,7 \text{ m}^3/\text{s}$ liegt. Allerdings bleibt die Konzentration mit zwei Ausnahmen von September bis Ende des Jahres 2002 bei $0,03 \mu\text{g/l}$. Die zwei Ausnahmen haben im Vergleich zu den restlichen Herbstproben im Jahr 2002 ein geringes Minimum und ein hohes Maximum.

Im Winter findet sich eine signifikante Regression im ersten Zeitraum mit einem p-Wert von 0,02 und einem R^2 von 0,22 mit einer geringen Datengrundlage von 23 Proben (Abbildung C-02-43). Wie schon bei anderen Wirkstoffen weist eine Vielzahl an Proben eine geringe Konzentration auf. Die Varianz, das Maximum und Minimum zeigen keine Auffälligkeiten bezüglich der Konzentration.

6.5 Mecoprop

Obwohl der Schwankungsbereich der Konzentration von Mecoprop mit $0,02$ bis $5,2 \mu\text{g/l}$ relativ groß ist, liegt die mittlere Konzentration bei $0,15 \mu\text{g/l}$ (Abbildung C-02-45). Die Mehrheit der Proben weist eine niedrige Konzentration von Mecoprop auf. Von den 395 Proben haben 106 eine Konzentration kleiner oder gleich $0,03 \mu\text{g/l}$. Die mittlere Konzentration [$\mu\text{g/l}$] in jedem Monat veranschaulicht eine Zunahme im April bis Mai, vermutlich hervorgerufen durch die Hauptanwendungszeit der PSM mit diesem Wirkstoff (Abbildung 6-19).

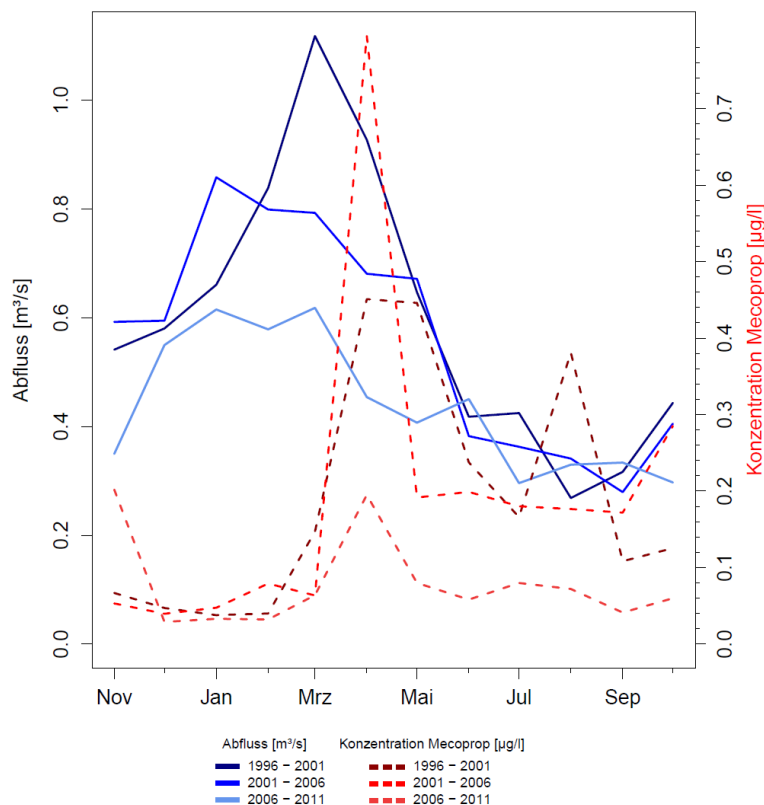


Abbildung 6-19 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) der Selz von 1996 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Mecoprop [$\mu g/l$] (hell bis dunkel rote, gestichelte Linie).

Im ersten Zeitraum sind im April bis Mai und im August erhöhte Konzentrationen zu finden. Der Peak im August wird v.a. durch eine Konzentration vom 13.08.2001 mit $1,31 \mu g/l$ bestimmt. Ohne diese Konzentration würde die mittlere Konzentration bei $0,28 \mu g/l$ liegen und wäre trotzdem höher als in den zwei anderen Zeiträumen. In diesen Zeiträumen gibt es keine deutliche Zunahme der Konzentration im August. Der Peak im April des zweiten Zeitraums wird durch die maximale Konzentration von $5,2 \mu g/l$ beeinflusst. Ohne diesen Wert würde die mittlere Konzentration im August in diesem Zeitraum bei $0,31 \mu g/l$ liegen. Dies würde für eine Abnahme der mittleren Konzentration im August neben der Abnahme in anderen Monaten über den gesamten untersuchten Zeitraum führen.

Werden nun die linearen Regressionen zwischen dem Q_{PSM} [m^3/s] und der Konzentration von Mecoprop [$\mu g/l$] in den unterschiedlichen Jahreszeiten betrachtet, sind im Frühjahr, Herbst und im Winter signifikante Regressionen ($p \leq 0,1$) in unterschiedlichen Zeiträumen vorhanden (Abbildung 6-20).

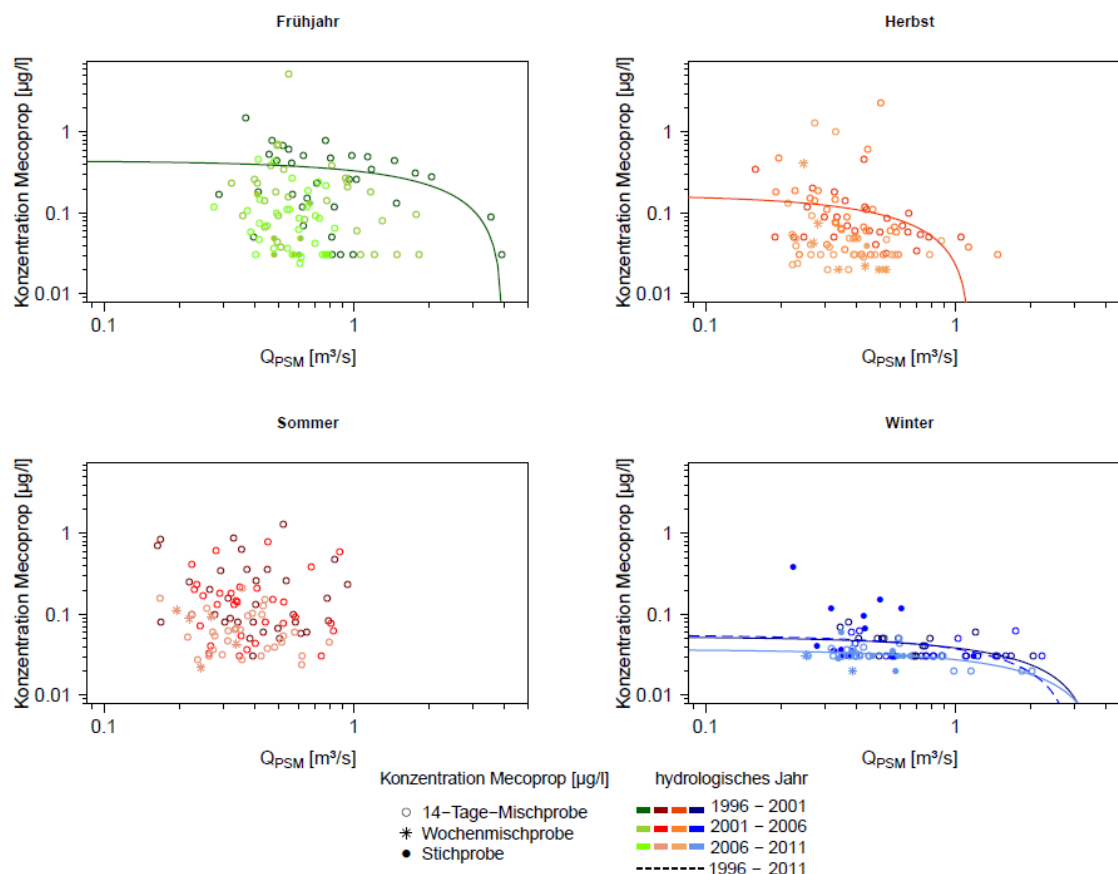


Abbildung 6-20 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m^3/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von Mecoprop [$\mu g/l$] (differenziert nach der Probenart; log-Achse) von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

Gemeinsam haben diese drei Monate eine signifikante Regression in dem ersten Zeitraum (Tabelle B-2). Im Frühjahr sinkt die Konzentration mit steigendem Q_{PSM} , dabei liegt der p-Wert bei 0,09. Die zwei Konzentrationen bei den zwei höchsten Q_{PSM} berücksichtigen das Ereignis 2001. Ohne diese zwei Punkte würde der p-Wert bei 0,3 liegen. Die Proben im Sommer ergeben eine Punktwolke in dem unteren Bereich der Q_{PSM} und der Konzentrationen. Vereinzelt gibt es im Sommer erhöhte Konzentrationen (Abbildung A-13). Im Herbst kann eine signifikante Regression im ersten Zeitraum ($p = 0,04$) und eine negative Steigung festgestellt werden. Im ersten, letzten und gesamten Zeitraum zeigen sich im Winter signifikante Regressionen mit einem p-Wert von 0,04, 0,01 bzw. 0,07 und jeweils negativer Steigung. Im Allgemeinen sind die Konzentrationen in dieser Jahreszeit niedrig und weisen einen verhältnismäßig kleinen Schwankungsbereich auf.

Die Konzentrationen im Herbst und im Winter liegen deutlich unter dem Mittelwert, wohingegen sich die restlichen Jahreszeiten in dieser Sicht geringer unterscheiden (Abbildung A-14). Im Frühjahr zeigen sich die wenigsten Ausreißer im Vergleich zu den anderen

Jahreszeiten. Der Median ist bei allen Quantilen innerhalb einer Jahreszeit ähnlich groß. Die jeweiligen Quantile mit dem größten IQR unterscheiden sich in jeder Jahreszeit, wobei im Winter diese bei allen Quantilen verhältnismäßig gering ist. Die größte Spannweite findet sich im Frühjahr wieder. Nun wird der Zusammenhang zwischen der Konzentration und der F_{emp} , der Varianz, dem Maximum und dem Minimum des Abflusses im Beprobungszeitraum betrachtet. Im Frühjahr ist eine signifikante lineare Regression im ersten Zeitraum festzustellen (Abbildung 6-21).

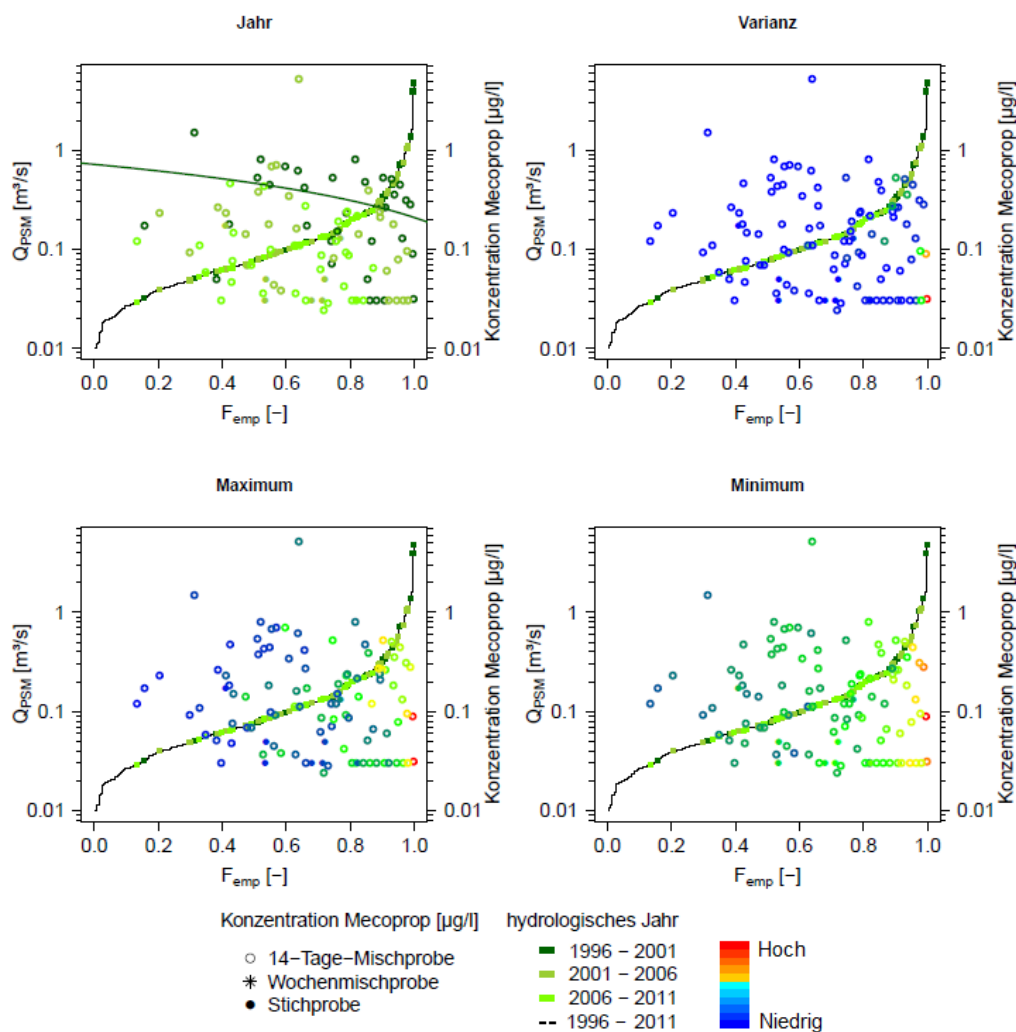


Abbildung 6-21 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz) (log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Frühjahr (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Mecoprop [$\mu\text{g}/\text{l}$] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [$(\text{m}^3/\text{s})^2$], das Minimum und das Maximum [m^3/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Der p-Wert liegt bei 0,04, das R^2 bei 0,13 und es sind 34 Proben. Die Steigung ist in allen drei Zeiträumen und im gesamten Zeitraum negativ (Tabelle B-3). Auffallend sind die Konzentrationen von 0,03 $\mu\text{g}/\text{l}$, welche sich hauptsächlich im Bereich höherer F_{emp}

wiederfinden. Bei den zwei größten Maxima (rote Punkte) handelt sich wiederum um das Ereignis im März 2001 (Abbildung A-24). Die Probe vom 03.04.2006 weist mit einer Konzentration von $5,2 \mu\text{g/l}$ die maximal gemessene Konzentration auf (Abbildung C-02-5-Ereignisse). Ein Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $1,88 \text{ m}^3/\text{s}$ hat zu einer Zunahme der Konzentration von $0,07$ auf $0,14 \mu\text{g/l}$ geführt (Probe vom 20.03.2006). Ein kleineres Ereignis und ein folgendes Ereignis mit einem maximalen Abfluss von $1,1 \text{ m}^3/\text{s}$ finden sich im Beprobungszeitraum der Probe (03.04.2006) mit der maximalen Konzentration wieder. Vermutlich hat eine Applikation kurz vor den Ereignissen zu dieser Konzentration geführt, wobei unsachgemäßes Handeln mit PSM bei dieser hohen Konzentration nicht auszuschließen ist. Ab der Probe vom 31.03.1997 steigt die Konzentration von $0,15 \mu\text{g/l}$ stetig auf die zweit höchste Konzentration von $1,5 \mu\text{g/l}$ (26.05.1997) an (Abbildung C-02-5-Ereignisse). Vor und nach dem Ereignis im Beprobungszeitraum lag der Abfluss in Höhe des mittleren Basisabflusses von $0,3 \text{ m}^3/\text{s}$.

Folgend wird geschaut, ob auch im Sommer vermehrt erhöhte Konzentrationen auftreten, wenn im Beprobungszeitraum längere Zeit der Abfluss im Bereich des Basisabflusses liegt. Im Sommer sind zunächst keine signifikanten Regressionen in den untersuchten Zeiträumen vorhanden (Abbildung C-02-51). Wie zuvor schon in Hinblick auf Q_{PSM} , liegen die Konzentrationen relativ gleichmäßig über die F_{emp} verteilt. Im Bereich einer F_{emp} bis $0,16$, also wenn der Q_{PSM} etwa dem mittleren Basisabfluss entspricht, lassen sich tendenziell vermehrt mittlere Konzentrationen feststellen. Beispielsweise beträgt die Konzentration der Probe vom 17.08.1997 $0,84 \mu\text{g/l}$, obwohl der Abfluss in dieser Zeit zwischen $0,12$ und $0,29 \text{ m}^3/\text{s}$ im Bereich des mittleren Basisabflusses schwankt (Abbildung A-26). Ähnliche Gegebenheiten führen zu der Konzentration von $0,61 \mu\text{g/l}$ in der Probe vom 13.06.2005, wobei auch hier der Q_{PSM} mit $0,28 \text{ m}^3/\text{s}$ relativ gering ist (Abbildung C-02-94). Im Gegensatz dazu gibt es vereinzelt Proben mit einer erhöhten Konzentration, welche auch ein höheres Maximum im jeweiligen Beprobungszeitraum haben, wobei bei allen das Minimum im unteren oder mittleren Bereich liegt.

Im Vergleich zum Sommer, schwanken die Konzentrationen von Mecoprop im Herbst stärker (Abbildung C-02-52). Es ist keine lineare Regression im Herbst signifikant (Tabelle B-3), allerdings zeichnet sich im Herbst unter Betrachtung des gesamten Zeitraums eine Tendenz zur Abnahme der Konzentration mit steigender F_{emp} ab. Ausnahmen bilden hierbei fünf Proben. Diese weisen vergleichsweise kleine Unterschiede bezüglich der Varianz, dem Maximum und dem Minimum auf. Drei der fünf Proben sind von Ende September Anfang Oktober 1998 und

2002, die anderen zwei Proben sind von Ende Oktober - Anfang November 2007 (Abbildung C-02-5-Ereignisse). Gemeinsam haben alle fünf Proben eine vorausgehende Phase unterschiedlicher Längen mit einem Abfluss um die $0,3 \text{ m}^3/\text{s}$. Zusätzlich finden in den jeweiligen Beprobungszeiträumen ein bis mehrere Ereignisse mit einem maximalen Abfluss zwischen $0,38$ und $1,11 \text{ m}^3/\text{s}$ statt. Allerdings führen ähnliche Umstände beispielsweise Ende Oktober - Anfang November 2003 und 2008 zu keiner direkten Zunahme der Konzentration. Möglicherweise ist hierfür die Überschneidung der Applikation und der Ereignisse für die Zunahme der Konzentration verantwortlich.

Im Winter findet sich in allen vier untersuchten Zeiträumen je eine signifikante lineare Regression (Abbildung C-02-53). Die Steigung der Regression im ersten Zeitraum ($p = 0,0004$; $R^2 = 0,46$; $n = 23$), im zweiten ($p = 0,03$; $R^2 = 0,13$; $n = 34$), im dritten ($p = 0,06$; $R^2 = 0,11$; $n = 32$) und im gesamten Zeitraum ($p = 0,01$; $R^2 = 0,08$; $n = 91$) ist negativ. Zudem bewegen sich die Steigungen zwischen $0,01$ und $0,08$. Wie bei den anderen Wirkstoffen, ist die Konzentration im Winter recht gering und es sind einige Proben mit einer Konzentration von $0,03 \text{ }\mu\text{g/l}$ vorhanden. Dies beeinflusst die lineare Regression. Auffällig ist, dass die höchsten Konzentrationen in Stichproben gemessen wurden. Proben mit höherer Konzentration (oberhalb der Dauerlinie) haben ein niedriges Maximum im Vergleich zu den anderen Proben. Das Minimum befindet sich bei allen Proben im mittleren bis oberen Bereich.

6.6 Tebuconazol

Die mittlere Konzentration von Tebuconazol in der beobachteten Zeitreihe beträgt $0,16 \text{ }\mu\text{g/l}$, wobei die Konzentration zwischen $0,02$ und $4,7 \text{ }\mu\text{g/l}$ schwankt (Abbildung C-02-55). Einige Proben haben eine Konzentration im unteren Bereich, allerdings gibt es auch ein paar Proben mit höheren Konzentrationen. Ein Jahresgang ist deutlich in der ersten Hälfte der Zeitreihe erkennbar. Aufgrund einer Konzentration von $4,7 \text{ }\mu\text{g/l}$ (Probe vom 30.07.2001) zeigt die mittlere Konzentration im ersten Zeitraum eine starke Zunahme auf $1,1 \text{ }\mu\text{g/l}$ (Abbildung A-15). Ohne diese Probe würde die mittlere Konzentration bei $0,78 \text{ }\mu\text{g/l}$ liegen. Die erhöhte mittlere Konzentration im August desselben Zeitraums wird durch vier Proben mit hoher Konzentration bestimmt. Der Peak im Dezember des zweiten Zeitraums wird ebenfalls durch eine Konzentration von $3,4 \text{ }\mu\text{g/l}$ bestimmt.

Nachstehend wird der Zusammenhang zwischen der Konzentration [$\mu\text{g/l}$] und dem Q_{PSM} [m^3/s] genauer betrachtet (Abbildung 6-22). Wieder wird nach der Jahreszeit unterschieden.

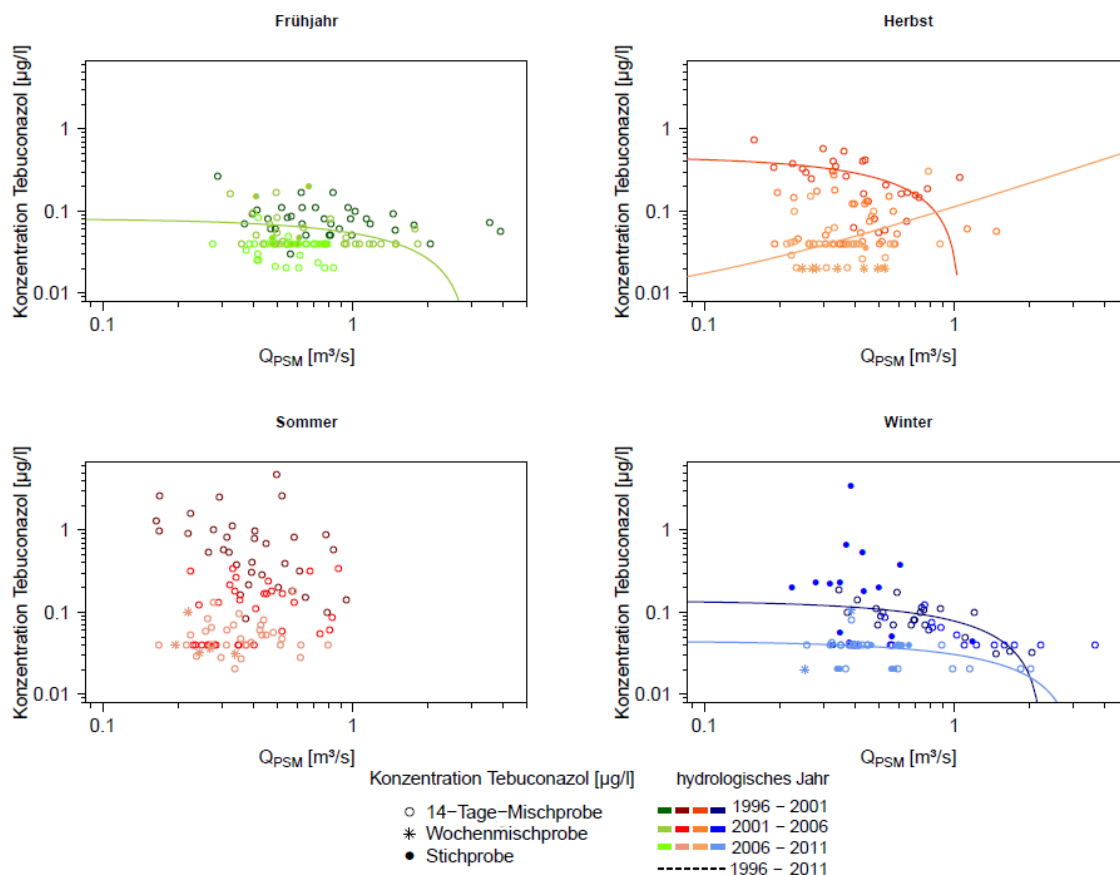


Abbildung 6-22 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m³/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von Tebuconazol [µg/l] (differenziert nach der Probenart; log-Achse) von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

Die Konzentrationen von Tebuconazol im Frühjahr und Winter sind im Vergleich zu den anderen Jahreszeiten niedrig. Es kann unabhängig davon eine Abnahme der Konzentration in dem betrachteten Zeitraum festgestellt werden. Obwohl die Mehrheit der Konzentrationen im Frühjahr bei 0,04 µg/l liegt, beträgt der p-Wert der Regression im zweiten Zeitraum im Frühjahr 0,1. Die Konzentration im ersten Zeitraum im Sommer scheint mit zunehmendem Q_{PSM} zu sinken, allerdings liegt der p-Wert bei 0,17 (Tabelle B-2). Wohingegen in dem ersten Zeitraum einige höhere Konzentrationen gemessen wurden, sind sie in den anderen zwei Zeiträumen verhältnismäßig niedrig (Abbildung A-16). Zwei Regressionen im Herbst sind signifikant. Die Regression im ersten Zeitraum ($p = 0,003$) hat eine negative Steigung, wohingegen die Regression im letzten Zeitraum eine positive Steigung hat ($p = 0,05$). Die zwei Konzentrationen bei einem Q_{PSM} über 0,7 m³/s beeinflussen den Zusammenhang stark. Ohne diese zwei Punkte würde die Steigung schwach negativ und der p-Wert bei 0,35 liegen. Die zwei signifikanten Regressionen im Winter haben eine schwach negative Steigung. Abbildung 6-23 zeigt die Konzentrationen entsprechend der Q_{PSM} -Quantile in jeder Jahreszeit.

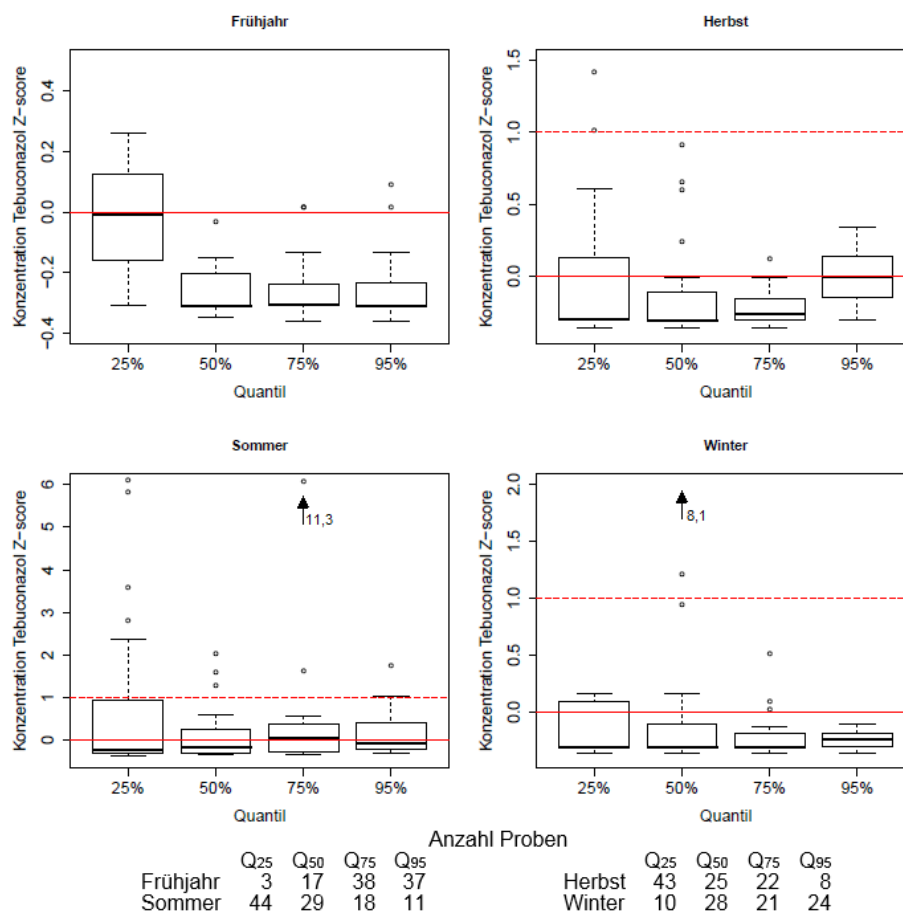


Abbildung 6-23 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Tebuconazol (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie), die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie) und extreme Ausreißer (Pfeil mit zugehörigem Wert).

Bei allen Jahreszeiten sind Ausreißer zu verzeichnen. Im Frühjahr liegen die Mediane der Quantile mit Ausnahme des Q_{25} in gleicher Höhe. Ebenso zeigen sich ein ähnlicher IQR und eine ähnliche Spannweite zwischen den drei Quantilen. Im Sommer befinden sich die höchsten Konzentrationen und Ausreißer. Der größte IQR kann beim Q_{25} beobachtet werden. Der Median ist beim Q_{75} am höchsten, gefolgt vom Median beim Q_{95} und Q_{50} . Im Herbst ist der Median beim Q_{95} am höchsten, wobei dies nur acht Proben sind. Die drei anderen Medianen liegen auf ähnlicher Höhe. Die größte Spannweite kann wiederum beim Q_{25} beobachtet werden. Im Winter zeigt sich ein gering erhöhter Median beim Q_{95} und die IQR ist bei den Quantilen mit Ausnahme beim Q_{25} relativ gering.

In drei untersuchten Zeiträumen finden sich signifikante Regressionen zwischen der Konzentration im Frühjahr [$\mu\text{g/l}$] und der F_{emp} [-] (Abbildung C-02-60). Die Legende des Farbverlaufs von blau nach rot unterscheidet sich aufgrund der größeren Probenanzahl geringfügig von den anderen Wirkstoffen. Die Varianz schwankt zwischen 0 und $3,9 \text{ (m}^3/\text{s)}^2$,

das Maximum zwischen 0,26 und 8,09 m³/s und das Minimum liegt im gleichen Wertebereich wie bei den anderen Stoffen zwischen 0,06 und 2,02 m³/s (vgl. S. 40). Die Regressionen im ersten, zweiten und gesamten Zeitraum sind mit einer negativen Steigung signifikant (Tabelle B-3). Im Gegensatz dazu finden sich nur eine signifikante Regression zwischen der Konzentration im Frühjahr und dem Q_{PSM} (vgl. Abbildung 6-22). Die Varianz scheint keinen Einfluss auf die Konzentration zu haben, denn diese liegt größtenteils bei allen Konzentrationen im unteren Wertebereich. Ein höheres Maximum führt mitunter zu erhöhten Konzentrationen ab einer F_{emp} von 0,6. Das Minimum scheint ebenso wie die Varianz keinen Einfluss auf die Konzentration zu haben. Im Sommer sind mehr erhöhte Konzentrationen zu finden als im Frühjahr (Abbildung 6-24). Es finden sich keine signifikante Regressionen in den untersuchten Zeiträumen zwischen der Konzentration [µg/l] und der F_{emp}.

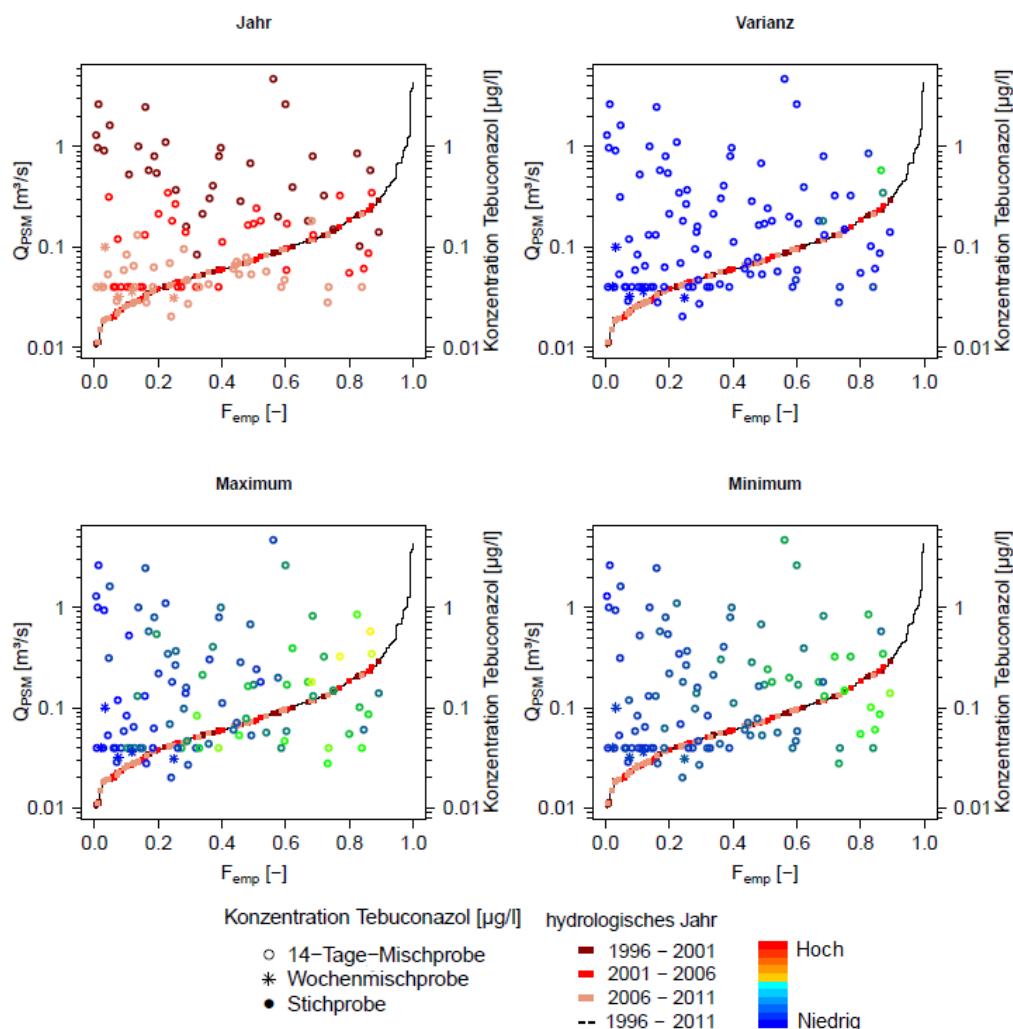


Abbildung 6-24 Dauerlinie aus allen Q_{PSM} (schwarz; log-Achse) und Q_{PSM} der Selz im Sommer (Rechtecke auf Linie) und entsprechend der drei Zeiträume (dunkel nach hell) markiert, signifikante lineare Regression ($p \leq 0,1$) zwischen F_{emp} und der Konzentrationen von Tebuconazol [µg/l] (Punkteform nach Probenart; log-Achse), die Varianz [(m³/s)²], das Minimum und das Maximum [m³/s] des Abflusses (15-min-Auflösung) in

dem Beprobungszeitraum ist in den drei weiteren Abbildungen im Farbverlauf blau-grün-rot (niedrig-hoch) dargestellt.

Im zweiten und dritten Zeitraum ist die Steigung positiv, im ersten und im gesamten Zeitraum hingegen ist die Steigung negativ. Der p-Wert liegt bei allen über 0,2. Vor allem im unteren bis mittleren Bereich der F_{emp} finden sich die Konzentration gleich oder kleiner $0,04 \mu\text{g/l}$. Die Mehrheit dieser Proben befindet sich im Bereich unter $0,16$, was dem mittleren Basisabfluss entspricht. Ein höheres Maximum hat in manchen Fällen in unterschiedlichen Zeiträumen eine höhere Konzentration bei ähnlicher Varianz und Minimum im oberen Bereich der F_{emp} zur Folge. Vier Proben mit einer Konzentration zwischen $1,3$ und $2,6 \mu\text{g/l}$ und einem Q_{PSM} zwischen $0,16$ und $0,29 \text{ m}^3/\text{s}$ sind aufeinanderfolgende Proben von Ende Juni bis August 1998 (Abbildung C-02-6-Ereignisse). Gemeinsam haben die ersten zwei Proben ($1,6$ und $2,5 \mu\text{g/l}$) ein gleiches Maximum ($0,83 \text{ m}^3/\text{s}$) und Minimum ($0,16 \text{ m}^3/\text{s}$). Bei der ersten Probe vom 06.07.1998 sinkt der Abfluss nach dem Maximum und bleibt relativ konstant bis zum Probenende. Drei aufeinanderfolgende Ereignisse im Beprobungszeitraum der zweiten Probe (20.07.1998) haben vermutlich zu der Zunahme der Konzentration auf $2,5 \mu\text{g/l}$ geführt. Obwohl das Maximum mit $0,35 \text{ m}^3/\text{s}$ niedriger ist, weist die nächste Probe (03.08.1998) eine ähnliche Konzentration von $2,6 \mu\text{g/l}$ auf. Allerdings steigt der Abfluss von $0,14$ auf $0,35 \text{ m}^3/\text{s}$ von einem Messzeitschritt (15-min) auf den nächsten, wobei der Abfluss anschließend langsam sinkt. Vor einer Zunahme des Abflusses innerhalb des Beprobungszeitraums der vierten Probe (31.08.1998; $1,3 \text{ m}^3/\text{s}$) geht etwa eine zwei wöchige extreme Niedrigwasserphase mit einem Abfluss unter $0,07 \text{ m}^3/\text{s}$ voraus. Diese Probe weist mit $0,16 \text{ m}^3/\text{s}$ den zweit niedrigsten Q_{PSM} aller Proben mit Tebuconazol auf. Die maximale Konzentration von Tebuconazol findet sich wiederum im ähnlichen Zeitraum im Jahr 2001 wieder (30.07.2001; $4,7 \mu\text{g/l}$; Abbildung C-02-6-Ereignisse). In diesem Beprobungszeitraum schwankt der Abfluss recht häufig, allerdings zwischen $0,38$ und $0,75 \text{ m}^3/\text{s}$. Im vorherigen Zeitraum finden Ereignisse mit höherem Maximum ($1,6 \text{ m}^3/\text{s}$) statt und die Konzentration ist zu der Probe zuvor nur um $0,15 \mu\text{g/l}$ gestiegen. Die Konzentration in der nächsten Probe vom 13.08.2001 ist ebenfalls mit $2,6 \mu\text{g/l}$ verhältnismäßig hoch. Der Q_{PSM} ist mit etwa $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$ bei beiden Proben ähnlich. Hingegen ist das Maximum fast doppelt so hoch in der Probe vom 13.08.2001 und es liegt ein längerer Zeitraum mit einem Abfluss um die $0,4 \text{ m}^3/\text{s}$ vor dem Maximum. Eine mögliche Applikation kurz vor einem Ereignis und/oder unsachgemäßes Handeln mit PSM könnte zu der Konzentration von $4,7 \mu\text{g/l}$ geführt haben.

Ebenfalls befindet sich im Herbst die Mehrheit der Proben gleich oder kleiner als $0,04 \mu\text{g/l}$ im unteren bis mittleren Bereich der F_{emp} (Abbildung C-02-62). Zudem weisen die

Wochenmischproben die niedrigsten Konzentrationen auf, wobei sich Varianz, Maximum und Minimum mit den entsprechenden 14-Tage-Mischproben vergleichbar ist. Die Regression zwischen der Konzentration und der F_{emp} im Herbst des ersten Zeitraums ist signifikant und hat eine negative Steigung ($p = 0,0003$; $R^2 = 0,40$). Jedoch ist die geringe Probenanzahl von 28 zu beachten. Die höchste Konzentration von $0,73 \mu\text{g/l}$ ist in der Probe vom 01.09.1997 gemessen worden und der Q_{PSM} liegt bei $0,158 \text{ m}^3/\text{s}$, wobei der Beprobungszeitraum Ende August ist (Abbildung A-26). Demnach wurde die maximale Konzentration von $0,57 \mu\text{g/l}$ in der Herbstprobe vom 14.09.1998 gemessen. Die vier vorherigen Sommerproben haben eine relativ hohe Konzentration und wurden zuvor genauer besprochen (siehe S.72). Im Beprobungszeitraum der Septemberprobe steigt der Abfluss von $0,08$ auf $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$ an. Vermutlich hat entweder dieses Ereignis zu der höchsten Konzentration im Herbst geführt.

Im Winter findet sich ebenfalls eine signifikante Regression zwischen der Konzentration [$\mu\text{g/l}$] und der F_{emp} [-] im ersten Zeitraum mit einer negativen Steigung ($p = 0,001$; $R^2 = 0,43$) (Abbildung C-02-63). Allerdings stehen nur 23 Proben als Datengrundlage zur Verfügung. Im ersten Zeitraum haben drei der 23 Proben eine Konzentration kleiner $0,04 \mu\text{g/l}$. Im Gegensatz dazu haben 15 der 35 Proben im zweiten Zeitraum und 29 der 32 Proben im dritten Zeitraum eine Konzentration gleich oder kleiner $0,04 \mu\text{g/l}$. Dadurch ist eine Aussage über den Zusammenhang zwischen der Konzentration und der F_{emp} , der Varianz, dem Maximum und dem Minimum im Winter nicht möglich.

6.7 Nitrat-N und P-Orthophosphat

Nitrat-N und P-Orthophosphat zeigen keinen eindeutigen Trend in der untersuchten Zeitreihe. Beide Stoffe weisen eine signifikante Lineare Regression zwischen der Konzentration [mg/l] und dem Q_{PSM} [m³/s] in unterschiedlichen Zeiträumen auf (Abbildung 6-25).

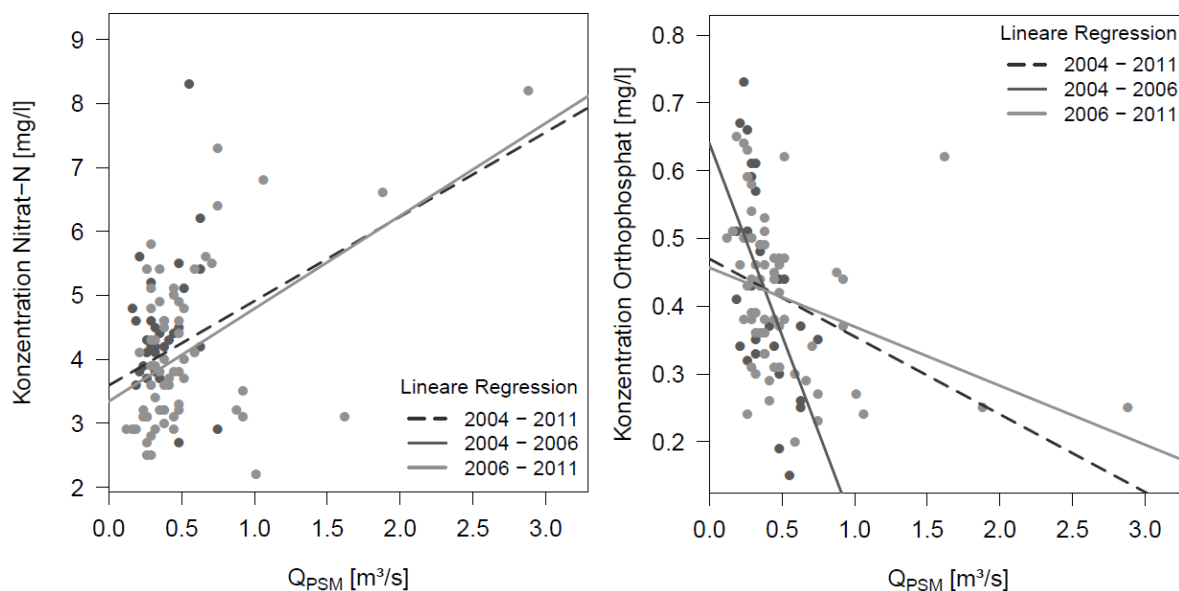


Abbildung 6-25 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m³/s] gegen die Konzentration von Nitrat-N (links) und P-Orthophosphat (rechts) [mg/l] von 2004 bis 2011 (gestrichelt), von 2006 bis 2006 (dunkelgrau) und von 2006 bis 2011 (hellgrau); dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

Nitrat-N weist durchgehend eine positive Steigung der Linearen Regression auf und P-Orthophosphat eine negative Steigung. Das heißt Nitrat-N und P-Orthophosphat verhalten sich gegensätzlich gegenüber dem Abfluss (Abbildung A-17). Es findet sich eine signifikante Lineare Regression mit negativer Steigung zwischen Nitrat-N und P-Orthophosphat ($p = 5,7 \cdot 10^{-7}$; $R^2 = 0,23$). Ebenfalls zeigen beide Stoffe jahreszeitliche Unterschiede bei der Beziehung zum Q_{PSM} . Die Konzentration von Nitrat-N steigt mit zunehmenden Q_{PSM} im Frühjahr und Herbst und sinkt im Herbst und im Sommer (Abbildung A-18; Tabelle B-2). Allerdings wird dieses Ergebnis durch je einen Ausreißer im Herbst und im Sommer stark beeinflusst. Ohne diese zwei Proben hätten die Regressionen zwar noch eine negative Steigung aber diese wären nicht signifikant¹⁸. Die mittlere Konzentration ist von Januar bis März höher als in den anderen Monaten (Abbildung A-19). Die Linearen Regressionen zwischen dem Q_{PSM} und der Konzentration von P-Orthophosphat haben alle eine negative Steigung (Abbildung A-21). Von Mai bis September hat die mittlere Konzentration von P-Orthophosphat ihr Maximum

¹⁸ Sommer 2004-2006: $p = 0,26$ / $R^2 = 0,16$

Herbst 2004-2011: $p = 0,12$ / $R^2 = 0,11$

(Abbildung A-20). Zusätzlich lassen sich deutliche Unterschiede bei der Betrachtung der Konzentrationen dieser Stoffe in Abhängigkeit der Quantile¹⁹ in jeder Jahreszeit beobachten (Abbildung 6-26 & Abbildung A-22).

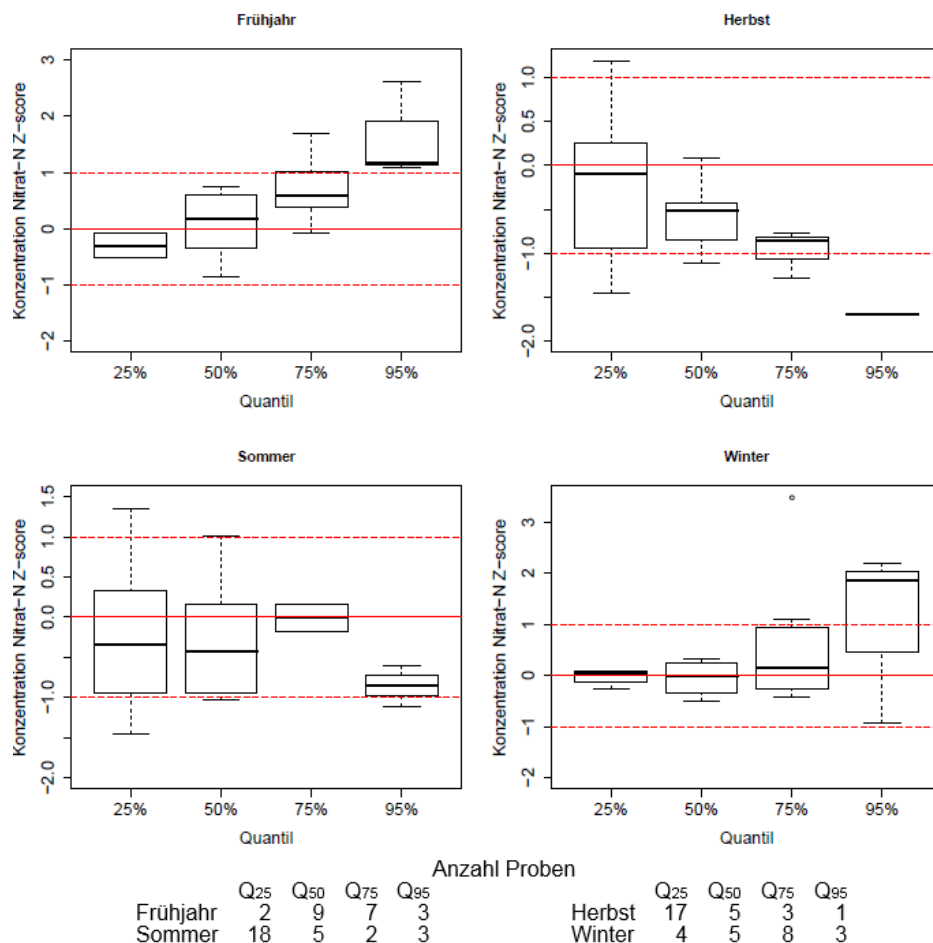


Abbildung 6-26 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Nitrat-N (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM}^{20} und nach den vier meteorologischen Jahreszeit, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie) und die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie).

Im Frühjahr und Winter zeigt sich deutlich ein gegenläufiges Bild wie im Herbst, wobei der Median vom Q₂₅ bis Q₉₅ im Frühjahr und Winter deutlicher steigt. Im Gegensatz stinkt der Median bei P-Orthophosphat im Frühjahr vom Q₂₀ bis Q₇₅. Im Herbst zeichnet sich das gleiche Muster wie bei Nitrat-N ab. Es lassen sich deutliche Unterschiede zwischen der Beziehung von Nitrat-N und P-Orthophosphat zu dem Q_{PSM} in Abhängigkeit der Jahreszeit und Quantile beobachten.

¹⁹ Zum Vergleich mit den PSM-Wirkstoffen wurden die der Q_{PSM} der Wirkstoffe verwendet, wobei sich kaum Unterschiede zwischen den Quantilen andeuten.

²⁰ Zum Vergleich mit den PSM-Wirkstoffen wurden die Quantile der Q_{PSM} der Wirkstoffe verwendet, wobei sich kaum Unterschiede zwischen den Quantilen andeuten.

7 Vergleich der Stoffe

7.1 Abfluss

Vor dem Hintergrund eines stark signifikanten abnehmenden Trends des MQ_{Jahr} der Selz zeigt sich ebenfalls eine zeitliche Veränderung bei einigen Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe (Abbildung A-23). Die Jahresmittelwerte nehmen bei allen untersuchten Wirkstoffen außer bei Isoproturon signifikant von 1997 bis 2011 ab ($p \leq 0,05$) (Tabelle B-5). Bei Bentazon und Tebuconazol ist in allen Jahreszeiten eine Abnahme in unterschiedlichem Grad zu verzeichnen. Bei Diuron, Isoproturon und Mecoprop wiederum in zwei Jahreszeiten, wobei die Abnahme bei Mecoprop relativ gering ist (Diuron: Frühjahr, Herbst; Isoproturon: Frühjahr, Sommer; Mecoprop: Sommer, Herbst). Wobei die Abnahme bei Diuron und Isoproturon im Frühjahr und/oder Sommer aufgrund des Anwendungsverbotes als PSM-Wirkstoff und/oder Biozid erklärt werden kann. Nitrat-N und P-Orthophosphat zeigen keine zeitliche Veränderung der Konzentrationen.

Die Durchführung einer Linearen Regression zwischen der Konzentration [$\mu\text{g/l}$] und dem Q_{PSM} [m^3/s] in jedem hydrologischen Jahr zeigt kein eindeutiges Bild bei einem PSM-Wirkstoff (Tabelle C-04-01). Es gibt zwischen ein und sechs Jahre, welche eine signifikante Lineare Regression aufzeigen. Bei allen Stoffen außer bei Bentazon und Nitrat-N hat die Mehrheit der Regressionen eine negative Steigung. Um zu schauen, ob zwischen dieser Steigung und der Abflussjahressumme [m^3] ein Zusammenhang besteht, wurde die Korrelation nach Pearson (Pearson's r) durchgeführt (Tabelle C-04-01). Bei Bentazon, Isoproturon und Mecoprop ist r negativ, bei den anderen drei positiv. Allerdings sind alle Korrelationen nicht signifikant. Ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Steigung der Linearen Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} und der Abflussjahressumme konnte mittels dieser Methoden bei den untersuchten Wirkstoffen in der Selz nicht gefunden werden. Unter Betrachtung aller Proben besteht zwischen der Konzentration von Tebuconazol bzw. MCPA und dem Q_{PSM} eine signifikante lineare Regression (Tabelle B-4). Allerdings ist das R^2 bei beiden relativ niedrig. Die Steigungen aller Regressionen sind mit Ausnahme von Bentazon negativ und ähnlich groß. Die Steigung von der signifikanten Regression von P-Orthophosphat ist ebenfalls negativ und etwas größer als die der PSM-Wirkstoffe. Es findet sich eine signifikante Regression zwischen der Konzentration von Bentazon, Isoproturon, MCPA bzw. Tebuconazol und dem Minimum des Abflusses (15-min-Auflösung) im Beprobungszeitraum mit negativer Steigung (Tabelle C-04-01). Die Steigungen bei Isoproturon und MCPA sind ähnlich, wohingegen diese bei

Tebuconazol viel höher ist. Bei Bentazon ist die Steigung positiv. Zwischen der Konzentration von Bentazon bzw. Diuron und dem Maximum zeigt sich ein linearer signifikanter Zusammenhang. Die Steigung ist jeweils positiv. Folgend werden die Jahreszeiten einzeln betrachtet (Abbildung C-02-Weitere Abbildungen -für jeden Wirkstoff-). Bei Bentazon und Diuron kann mit steigendem Minimum und Maximum eine Zunahme im Sommer beobachtet werden. Allerdings ist die Variabilität der Konzentrationen etwa unter $0,3 \text{ m}^3/\text{s}$ relativ hoch. Bei MCPA, Mecoprop und Tebuconazol kann im Sommer und/oder Herbst eine zunehmende Konzentration mit abnehmenden Minimum festgestellt werden. Die Zusammenhänge dieser drei Wirkstoffe sind gering ausgeprägt. Bei Isoproturon ist kein Zusammenhang erkennbar.

Zum Schluss wird kurz auf die Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten der Konzentrationen der sechs Wirkstoffe in Abhängigkeit der Abflussquantile pro Jahreszeit eingegangen. In allen Jahreszeiten liegt der Median v.a. im Q_{25} und/oder Q_{95} höher als in den zwei mittleren Quantilen. Bei Mecoprop und Isoproturon gibt es kaum Unterschiede zwischen den Medianen innerhalb einer Jahreszeit. Bei einigen Wirkstoffen ist der Median bei den Quantilen im Winter gleich. Im Frühjahr und im Sommer zeigen sich die größten Spannweiten und/oder IQR. Das heißt v.a. in diesen Jahreszeiten gibt es Faktoren die zu einer sehr hohen oder niedrigen Konzentration führen können.

7.2 Exemplarische Abflussereignisse

An vier Tagen im Winter 2005, 2006 und 2009 wurden am selben Tag Stichproben von allen Stoffen entnommen (Abbildung C-02-93 & C-02-96 & C-02-100). Bei zwei Proben weisen P-Orthophosphat und Tebuconazol die höchsten Konzentrationen auf. Allerdings lässt sich anhand dieser Proben keine sichere Aussage machen über ein ähnliches Verhalten, welches bei allen Proben sichtbar wäre.

Das Ereignis mit dem höchsten MQ von $7,8 \text{ m}^3/\text{s}$ am 04.01.2003 ist in keinem Beprobungszeitraum enthalten, wodurch diese Konzentration nicht erfasst werden konnte. Bei dem Ereignis im Jahre 2001 beträgt der höchste Abfluss $6,7 \text{ m}^3/\text{s}$ (25.03.2001) (Abbildung A-24). Die zweite Hälfte des Ereignisses befindet sich in dem Beprobungszeitraum der folgenden Beprobung (09.04.2001). Alle Konzentrationen in der Probe vom 26.03.2001 zeigen in Bezug auf die vorherige Probe entweder keine Veränderung, eine Abnahme (Mecoprop) oder nur eine geringfügige Zunahme um ungefähr $0,01 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$ (Bentazon, MCPA). Bei der zweiten Probe vom 09.04.2001, welche die zweite Hälfte dieses Ereignisses erfassen konnte, kann außer bei Isoproturon eine Zunahme der Konzentration festgestellt werden. In dem Beprobungszeitraum

der folgenden Probe (23.04.2001) führen vermutlich zwei kleinere Ereignisse mit einem maximalen Abfluss von 3,3 m³/s zu einer größeren Zunahme der Konzentration. Eine Ausnahme bildet hierbei Tebuconazol. Tebuconazol hat als Fungizid eine spätere Hauptanwendungszeit als die Herbizide. Ein Grund für die größere Zunahme kann eine Applikation kurz vor diesen zwei Ereignissen sein. Die Proben aus dem Frühjahr 2000 und Sommer 2009 weisen ebenfalls auf diesen Grund hin, worauf im Folgenden kurz eingegangen wird. Im Frühjahr 2000 können in jedem Beprobungszeitraum relativ hohe Ereignisse festgestellt werden (Abbildung C-02-88). Die Konzentrationen aller Wirkstoffe sind in diesem Zeitraum erhöht. Die maximale Konzentration vom Isoproturon kann Ende April gemessen werden und sinkt langsam bis Anfang Mai. Zum gleichen Zeitpunkt steigt die Konzentration von Tebuconazol. Die restlichen Herbizide weisen teilweise noch eine erhöhte Konzentration auf. Der Abfluss im Beprobungszeitraum der Wochenmischprobe vom 10.08.2009 schwankt zwischen 0,16 und 0,26 m³/s (Abbildung C-02-101). Nachfolgende Beprobungszeiträume enthalten Ereignisse mit einem maximalen Abfluss von ca. 0,5 m³/s. Die Konzentrationen von MCPA und Mecoprop sind in allen Proben im Vergleich zu den anderen Wirkstoffen erhöht. Ein Grund könnte der Einsatz in Haus- und Kleingärten im Sommer sein. Ein ähnliches Verhalten der Konzentration von MCPA und Mecoprop kann wiederum in anderen Zeiträumen, wie beispielsweise 05/1997, 05/1999 oder 07/2001²¹ beobachtet werden. Dies würde für ein ähnliches Verhalten aufgrund des Anwendungsgebietes und möglicherweise aufgrund der ähnlichen Eigenschaften sprechen.

Obwohl im Beprobungszeitraum der Abfluss im Bereich des mittleren Basisabflusses liegt, können in einigen Proben im Vergleich zu der vorherigen Probe erhöhte Konzentrationen von teilweise allen sechs PSM-Wirkstoffen festgestellt werden (Bsp. 07/1997, Winter 97/98, Frühjahr 2007)²². Bei anderen Proben mit erhöhter Konzentration und Abfluss im Bereich des mittleren Basisabflusses kann mindestens ein größeres Ereignis in dem vorherigen Zeitraum festgestellt werden (Bsp. 04/2004, 03/2006, 06/2008)²³. In Abbildung A-27 können im Gegensatz zu den anderen beispielhaften Zeiträumen Unterschiede zwischen dem Zeitpunkt der maximalen Konzentration festgestellt werden. Im Zeitraum der Probe vom 19.07.1999 findet ein Ereignis mit einem maximalen Abfluss von 4,4 m³/s statt. Im folgenden Beprobungszeitraum (Probe vom 02.08.1999) liegt der Abfluss im unteren Bereich zwischen

²¹ Abbildung C-02-85, C-02-87 und Abbildung C-02-90 auf der DVD.

²² Abbildung A-26 und Abbildung C-02-84 & C-02-98 auf der DVD.

²³ Abbildung C-02-92, C-02-97 und Abbildung C-02-99 auf der DVD.

0,14 und 0,29 m³/s. Werden die Konzentrationen dieser zwei Proben verglichen, können bei Bentazon Mecoprop und MCPA eine Abnahme und bei Diuron, Isoproturon und Tebuconazol eine Zunahme festgestellt werden. Das heißt die drei Wirkstoffe, welche eine hohe Mobilität und Löslichkeit haben (Bentazon, Mecoprop, MCPA) haben in der Probe vermutlich aufgrund dieses Ereignisses eine höhere Konzentration im Vergleich zu der folgenden Probe. Wirkstoffe mit einer höheren Konzentration in der Probe, welche in einer Phase des Niedrigwassers bzw. im Bereich des mittleren Basisabflusses genommen wurden, haben im Gegensatz eine niedrige Löslichkeit und hohen K_{OC} . Dies kann in den anderen untersuchten Zeiträumen nicht beobachtet werden.

7.3 Probenart

Stichproben sind bei allen PSM-Wirkstoffen zwischen dem Jahr 2003 und 2010 vorhanden. Allerdings wurden diese nur in den Monaten Oktober und Dezember bis März entnommen, d.h. es kann nur ein Vergleich der Probenart Stichprobe - Mischprobe (14- & 7-Tage-Mischproben) in diesen Monaten stattfinden. Es werden sechs Zeiträume genauer betrachtet, in welchen die Konzentrationen in Abhängigkeit der Probenart analysiert werden (Abbildungen C-02-78 bis C-02-83²⁴). Die Q_{PSM} der zwei Probenarten unterscheiden sich mit zwei Ausnahmen (01/2004 & 10/2009) kaum.

Die Konzentrationen von Bentazon, Diuron und Isoproturon sind in allen Zeiträumen in Stichproben sowie Mischproben gleich bis ähnlich ($\pm 0,02 \mu\text{g/l}$). Die Konzentrationen von MCPA, Mecoprop und Tebuconazol unterscheiden sich in vier Zeiträumen im Hinblick auf die Probenart. In drei Zeiträumen (01/2004; 03/2004; 10/2009) sind die Konzentrationen dieser drei PSM-Wirkstoffe in der 14-Tage-Mischprobe größer als in der Stichprobe im gleichen Zeitraum (Abbildung C-02-78, C-02-79, C-02-82). Die Abweichungen der Konzentrationen liegen zwischen +0,08 und +0,45 $\mu\text{g/l}$. In zwei Zeiträumen (01/2004; 10/2009) ist der Q_{PSM} der Mischproben kleiner als der der Stichprobe und die Konzentration in der Mischprobe ist größer als in der Stichprobe. Ein Grund für die erhöhten Konzentrationen in den Mischproben, könnte die nicht erfassten Ereignisse in dem Beprobungszeitraum durch die Stichprobe sein.

Es gibt einen Zeitraum (02/2005), indem die Konzentration von Mecoprop und Tebuconazol der Stichproben größer sind als die der Mischproben (Abbildung C-02-80). Die Abweichung liegt bei +0,04 und +0,13 $\mu\text{g/l}$ (MCPA) und bei +0,12 $\mu\text{g/l}$ (Tebuconazol).

²⁴ Die längeren Striche auf der x-Achse kennzeichnen den Anfang eines Beprobungszeitraums einer Mischprobe.

Werden die Konzentrationen der unterschiedlichen Probenarten bei ähnlichem Q_{PSM} bzw. F_{emp} angeschaut, zeigt sich für Diuron und Isoproturon kein sichtbarer Unterschied (Bsp. Abbildung 6-8 & Abbildung 6-10). Im Frühjahr sind die Konzentrationen von Bentazon, MCPA und Mecoprop in Stichproben leicht niedriger. Allerdings zeigt sich dies bei Bentazon in den oben untersuchten Zeiträumen nicht. Im Winter sind die Konzentrationen von Mecoprop und Tebuconazol in den Stichproben höher. Es zeigen sich zudem Unterschiede zwischen den 14-Tage-Mischproben und den Wochenmischproben. Die Wochenmischproben im Sommer bis Winter haben eine vergleichsweise geringe Konzentration von Bentazon, Diuron, Isoproturon und Tebuconazol als 14-Tage-Mischproben bei ähnlichem Q_{PSM} oder/und Zeitpunkt (Bsp. Abbildung 6-3 & Abbildung 6-11). Die Beziehung zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} scheint ebenfalls von der Probenart abhängig zu sein. Zusätzlich deutet sich eine unterschiedliche Abhängigkeit von der Probenart je nach Jahreszeit an.

7.4 Vergleich der Wirkstoffe pro Jahreszeit

Das globale Signifikanzniveau α' nach der Bonferroni-Korrektur beträgt 0,006, aufgrund des α von 0,1 und 15 Tests pro Jahreszeit. In keiner Jahreszeit ergibt der MWU-Test einen signifikanten Unterschied zwischen allen sechs Wirkstoffen (Tabelle B-6). Dies wäre der Fall, wenn alle Vergleiche ein α kleiner als das α' hätten. Alle Wirkstoff-Vergleiche sind zwischen einer und allen Jahreszeiten signifikant. 38 Vergleiche zeigen einen signifikanten Unterschied innerhalb einer Jahreszeit. Zwölf dieser signifikanten Vergleiche findet sich im Winter wieder. Dabei sind eine Vielzahl von Konzentrationen kleiner gleich 0,05 $\mu\text{g/l}$ v.a. bei Diuron, Isoproturon, MCPA und Mecoprop. Aufgrund der Lage nahe der Bestimmungsgrenze sollte das Ergebnis im Winter kritisch betrachtet werden. Allgemein weisen alle sechs Wirkstoffe ähnlich viele signifikante Unterschiede in einem Vergleich auf, obwohl Tebuconazol das einzige Fungizid ist. Werden alle Jahreszeiten betrachtet, haben Diuron und Tebuconazol die niedrigsten und Bentazon und Mecoprop die höchsten Mediane im Frühjahr (Abbildung 7-1).

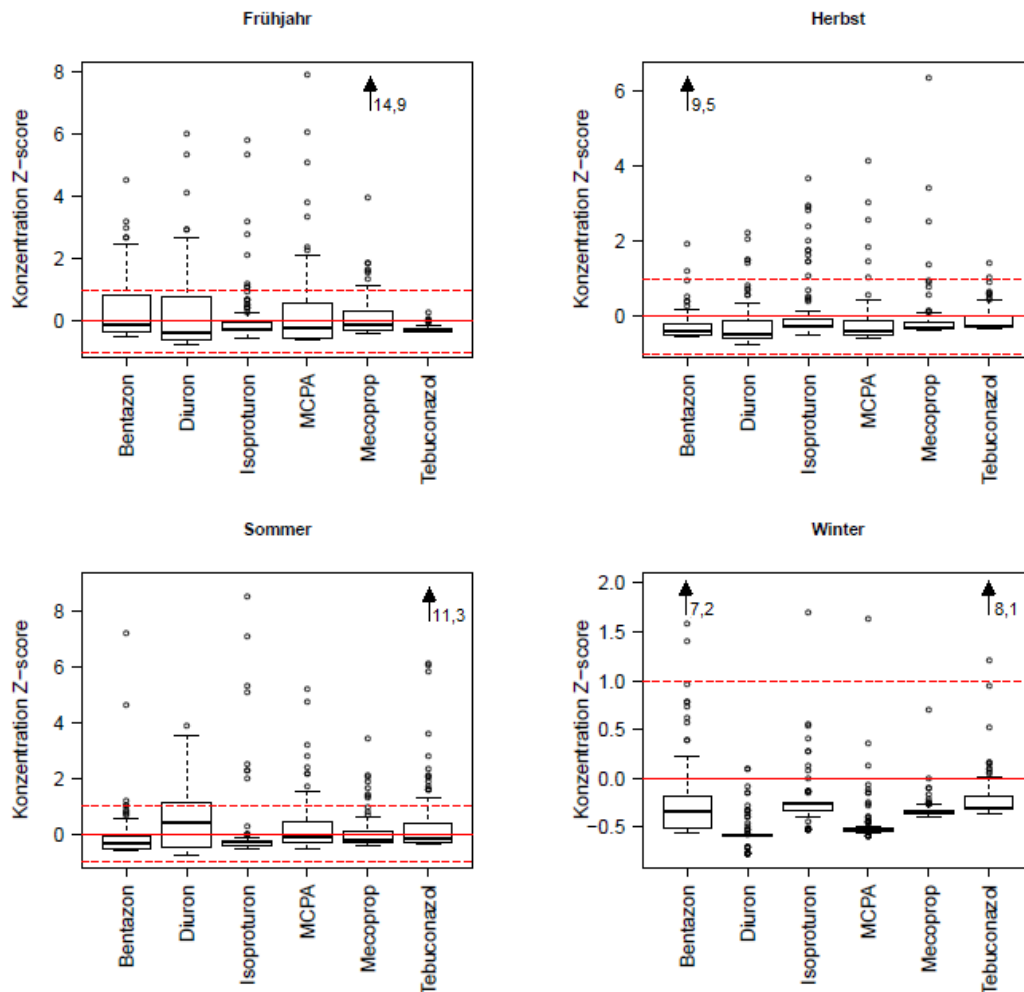


Abbildung 7-1 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Bentazon, Diuron, Isoproturon, MCPA, Mecoprop und Tebuconazol (Z-score) in der Selz aufgeteilt in die meteorologischen Jahreszeiten, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie), die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie) und extreme Ausreißer (Pfeil mit zugehörigem Wert).

Im Sommer haben Bentazon und Isoproturon die niedrigsten Mediane. Diuron und MCPA haben vergleichsweise die niedrigsten Mediane im Herbst und im Winter. Der Median von Diuron und MCPA ist im Sommer am höchsten. Dies kann u.a. durch die hohen Werte von Diuron im Sommer vor dem Anwendungsverbot erklärt werden. Die hohen Konzentrationen von MCPA im Sommer stammen vermutlich aus dem Einsatz in Haus- und Kleingärten. Zunächst werden die Vergleiche von zwei Wirkstoffen angeschaut, welche in mindestens drei Jahreszeiten signifikante Unterschiede aufweisen. Es wird betrachtet, inwieweit sich das Verhalten zum Abfluss (Bsp. Ergebnis der Linearen Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM}), das Anwendungsgebiet und die spezifischen Eigenschaften der Wirkstoffe ähneln bzw. unterscheiden. Zu beachten ist allerdings, dass die Henry-Konstante bei allen PSM-Wirkstoffen niedrig ist und deswegen die Unterschiede geringer sind als bei anderen Eigenschaften. Bei dem Vergleich zwischen Isoproturon & MCPA bzw. Mecoprop zeigen sich

in je drei Jahreszeiten signifikante Unterschiede. Zwar finden alle drei ihre Anwendung bei Getreide und im Haus- und Kleingarten, allerdings sind die spezifischen Eigenschaften der Wirkstoffe mit Ausnahme der DT_{50} im Boden sehr unterschiedlich. Zusätzlich weisen Isoproturon und Mecoprop ähnliche Parameter bei der Linearen Regression im ersten Zeitraum im Herbst auf. Dies würde mit dem nicht signifikanten Ergebnis des MWU-Tests im Herbst übereinstimmen. Bei Mecoprop & Diuron und Bentazon & MCPA ergibt der MWU-Test ebenfalls in je drei Jahreszeiten einen signifikanten Unterschied. Wie zuvor gibt es ein jeweils gemeinsames Anwendungsgebiet, jedoch unterscheiden sich die Eigenschaften mit Ausnahme einer stark. Zudem zeigt MCPA im Gegensatz zu Diuron keinen Trend der Konzentration. In allen Jahreszeiten unterscheiden sich Bentazon & Tebuconazol und Bentazon & Diuron signifikant, vermutlich aufgrund der sehr unterschiedlichen Eigenschaften. Zwei gemeinsame Anwendungsgebiete finden sich bei Bentazon & Tebuconazol, wobei sich der Hauptanwendungszeitraum des Fungizids von dem des Herbizids unterscheidet. Bentazon & Diuron weisen kein gemeinsames untersuchtes Anwendungsgebiet auf. Obwohl Diuron & Isoproturon zur gleichen Wirkstoffgruppe gehören, zeigen diese in drei Jahreszeiten signifikante Unterschiede. Zwar werden beide im Haus- und Kleingarten verwendet, aber die Eigenschaften mit Ausnahme des $\log K_{ow}$ unterscheiden sich.

Folgend wird auf die Vergleiche eingegangen, welche in weniger oder gleich zwei Jahreszeiten signifikante Unterschiede aufweisen. Bentazon & Isoproturon unterscheiden sich nach dem MWU-Test nur im Herbst signifikant. Diese zeigen im Sommer und Frühjahr einen abnehmenden Trend der Konzentrationen im untersuchten Zeitraum. Werden die spezifischen Eigenschaften betrachtet, ähneln sich die DT_{50} . Bentazon hat im Vergleich zu Isoproturon eine hohe Löslichkeit und Mobilität. Ebenso zeigt das Ergebnis der signifikanten Regressionen keine Übereinstimmung. Gemeinsam haben beide die Anwendung bei Winter- und Sommergetreide. Die Vergleiche Diuron & MCPA, Isoproturon & Tebuconazol, MCPA & Tebuconazol und Mecoprop & Tebuconazol haben zwischen einer bis fünf ähnliche Eigenschaften und weisen in je zwei Jahreszeiten signifikante Unterschiede auf. Allerdings haben alle je zwei übereinstimmende Anwendungsgebiete. Bentazon & Mecoprop und Diuron & Tebuconazol haben je drei vergleichsweise ähnliche Eigenschaften und zwei gemeinsame Anwendungsgebiete. Beide Wirkstoffe des ersten Vergleichs zeigen ähnliche Gleichungen der signifikanten Regression im Frühjahr, in dieser Jahreszeit ergibt der MWU-Test kein signifikantes Ergebnis. Auffallend ist, dass Bentazon und Mecoprop im Verhältnis zu den anderen Wirkstoffen einer der niedrigsten K_{oc} und höchsten Löslichkeit aufweisen. Im Gegensatz dazu bilden Diuron und Tebuconazol jeweils die gegensätzliche Grenze bei diesen

Eigenschaften. MCPA & Mecoprop zeigen v.a. signifikante Unterschiede im Winter, im Herbst ist das α relativ nahe am α' . Beide Wirkstoffe sind Vertreter der Wirkstoffgruppe der Carbonsäurederivaten und weisen ähnliche Eigenschaften auf. Gemeinsam ist die Nutzung bei Winter- und Sommergetreide und als Rasenunkrautvernichter in Haus- und Kleingärten. Bei dem Trend der Konzentration in den Jahreszeiten sowie das Ergebnis der Linearen Regression zeigen Übereinstimmungen. MCPA, Mecoprop und Tebuconazol haben bei der Untersuchung der Konzentrationen in den Stich- und Mischproben einen deutlichen Unterschied in den ausgewählten Zeiträumen gezeigt. Alle Vergleiche zwischen diesen drei Wirkstoffen weisen in zwei Jahreszeiten signifikante Ergebnisse beim MWU-Test auf.

Es zeigt sich, dass Vergleiche zwischen zwei Wirkstoffen, welche in mindestens drei Jahreszeiten signifikante Unterschiede aufweisen, häufiger stark unterschiedliche betrachtete Eigenschaften haben. Mehr Übereinstimmungen hinsichtlich der Anwendungsgebiete finden sich bei den Vergleichen, welche vergleichsweise weniger signifikante Unterschiede aufweisen. Tendenziell, lässt sich sagen, dass je weniger signifikante Unterschiede es sind, desto häufiger ähneln sich v.a. vier Eigenschaften. Dies ist der log K_{ow}, der K_{oc}, die Löslichkeit und die Henry-Konstante. Vergleiche zwischen zwei Wirkstoffen, welche beide in Haus- und Kleingärten zugelassen sind, weisen vermehrt keine signifikanten Unterschiede im Frühjahr und Sommer auf.

8 Diskussion

Zeitliche Dynamik hydrologischer Regime

Zunächst wird sich auf den ersten Teil der Ergebnisse, also der Trendanalyse und die zeitliche Dynamik hydrologischer Regime bezogen. Folgend werden die zwei Methoden zur Trendanalyse verglichen. Es ergibt sich kein Unterschied bei der Steigung bei den zwei Methoden. Die p-Werte der Linearen Regression und des MK-Tests weichen kaum voneinander ab, allerdings weisen vier Messstationen aufgrund des Signifikanzniveaus auf unterschiedliche Klassen hin (vgl. Tabelle 5-1). Die größte Differenz zwischen den p-Werten kann bei Monsheim/Pfrimm ($p_{MK} = 0,62$; $p_{LR} = 0,18$) festgestellt werden. Werden die Abweichungen der p-Werte der restlichen sieben Stationen, welche den gleichen Datenzeitraum haben, angeschaut, ist die Differenz mit zwei Ausnahmen immer negativ. Das heißt der p-Wert der Linearen Regression ist bei diesen Stationen kleiner als von dem MK-Test. Zu beachten ist bei der Methodenwahl zudem die Mittelung der Abflüsse über unterschiedlich lange Zeiträume. Dies diente zur übersichtlichen Darstellung der langjährigen Veränderung der hydrologischen Regime (Bsp. Abbildung 5-3). Allerdings basieren die meisten folgenden Aussagen, welche anhand dieser Abbildungen gemacht werden können, auf den über bestimmte Jahre gemittelten Werten.

Die Mehrheit der Messstationen weisen niedrigere MQ_{Monat} zwischen 1969 und 1975 auf (Bsp. Abbildung A-1). Vorausgehend sind ab ungefähr 1964 meistens höhere MQ_{Monat} zu verzeichnen. Der Zeitraum schließt Jahre mit vergleichsweise niedrigen mittleren Niederschlagshöhen in Rheinland-Pfalz ein (LUWG, 2007).

Sieben der acht Messstationen, welche den Beginn der Datenreihe im Jahr 1957 haben, weisen keinen signifikanten Trend der MQ_{Jahr} auf (vgl. Tabelle B-1). Die vier Stationen mit einem Startjahr in den 70er Jahren und einer Datenreihenlänge zwischen 33 und 40 Jahren weisen einen negativen signifikanten Trend der MQ_{Jahr} auf. Allerdings weist Flomersheim/Isenach mit einem Startjahr von 1969 einen positiven stark signifikanten Trend auf. Wird diese Datenreihe beginnend mit dem Jahr 1972 (erstes Startjahr in den 70er Jahren) gekürzt, findet sich trotzdem ein positiver signifikanter Trend mit geringfügiger Änderung des Sen's Slope. Bei Flomersheim/Isenach kann als einzige Station eine stark signifikante Zunahme des MQ_{Jahr} u.a. bedingt durch die Zunahme der Abflüsse im Sommerhalbjahr beobachtet werden. Möglicherweise hat u.a. ab dem Jahr 2008 und 2012 die begonnenen Renaturierung der Isenach

bei Bad Dürkheim und bei Lamsheim dazu geführt (SGD SÜD, o.J.; STADTVERWALTUNG BAD DÜRKHEIM, o.J.).

Bei der Mehrheit der untersuchten Stationen in Rheinland-Pfalz kann mittels der verwendeten Methoden kein signifikanter Trend des MQ_{Jahr} nachgewiesen werden. Bei dem vorliegenden Datensatz kann keine eindeutige Richtung bezüglich einer Zu- oder Abnahme des MQ_{Jahr} unabhängig der Signifikanz festgestellt werden. Ebenso WESTMACOTT & BURN (1997) wiesen bei mehr als der Hälfte der untersuchten Stationen in Kanada mittels dem MK-Test keinen signifikanten Trend des MQ_{Jahr} auf, wobei α bei 10% liegt.

Folgend wird genauer auf Studien, welche Messstationen in Europa betrachten, eingegangen. Eine Abnahme des MQ_{Jahr} dominiert in den südlichen und östlichen Gebieten Europas und eine Zunahme in den nördlichen Regionen. Anhand der Karte mit dem dargestellten Trend bzw. Sen's Slope von STAHL ET AL. (2010) lässt sich für Rheinland-Pfalz Stationen von schwach negativen und positiven Sen's Slope und keinem Trend bezüglich des MQ_{Jahr} herauslesen. Mit Ausnahme der Elbe zeigen alle von BORMANN (2010) untersuchten größeren Flüsse in Deutschland eine positive Steigung der MQ_{Jahr} unter Durchführung einer Linearen Regression. Unter anderem wurden die Station Mainz/Rhein und Cochem/Mosel mit einer kürzeren Datenreihe bzw. die Station Grolsheim/Nahe mit einem früheren Beginn der Datenreihe untersucht. Alle drei Stationen zeigen, wie auch bei der vorliegenden Arbeit, eine positive Steigung.

Mittels der Auswertung von Niederschlagsstationen in Rheinland-Pfalz (1951-2000) konnte festgestellt werden, dass im Frühjahr, Herbst und Winter eine lineare Zunahme der mittleren Niederschlagshöhen in vielen Gebieten stattfand (LUWG, 2007). Im Gegensatz dazu kann eine Abnahme der aufsummierten Niederschlagshöhen über den Sommer beobachtet werden. Dies erklärt u.a. die folgenden Beobachtungen hinsichtlich des Abflusses. Bei einigen Messstationen weisen die zeitlich jüngeren Regime eine Abnahme der Pardé-Koeffizienten und/oder der MQ_{Monat} im Sommerhalbjahr relativ zum mittleren Regime und eine Zunahme im Winterhalbjahr relativ zum mittleren Regime auf. Mit anderen Worten steigt die Amplitude dieser Regime mit der Zeit und es deutet auf eine veränderte saisonale Verteilung des Abflusses hin. Ebenfalls WESTMACOTT & BURN (1997) und ZHANG ET AL. (2001) stellten dies in ähnlichen Monaten bei kanadischen Flüssen fest. Eine Zunahme der Abflüsse im Winterhalbjahr zeigen Flüsse in der Schweiz (BIRSAN ET AL., 2005), in den Nordischen Ländern (WILSON ET AL., 2010) und im Vereinigten Königreich (HANNAFORD & BUYS, 2012). Eine Abnahme der Abflüsse im Sommer konnte ZHANG ET AL. (2001) und DÉRY ET AL. (2008) in Kanada beobachten. Des

Weiteren stellten KRASOVSKAIA & GOTTSCHALK (2002) bei den untersuchten Flüssen in den Nordischen Ländern Europas eine Zunahme der Häufigkeit eines Regimetyps in einzelnen Jahren fest. Dieses Regime ist gekennzeichnet durch Niedrigwasser im Sommer und Hochwasser im Winter und Anfang Frühjahr. STAHL ET AL. (2010) fand heraus, dass für Stationen in Rheinland-Pfalz ein steigender Trend des MQ_{Monat} von Oktober bis März und ein abnehmender Trend von April bis September dominieren. Es ist im Verhältnis zu den anderen Gebieten in Europa v.a. ein schwacher Trend. Zudem gibt es Monate in denen kein Trend erkennbar ist. Ebenso mittels eines multi-temporal Ansatzes HANNAFORD ET AL. (2013) zeigt sich ein sehr gemischtes Ergebnis über die Zeit und meist ist der Trend schwach ausgeprägt in Gebieten in Süd-Deutschland, der Schweiz und Österreich. Die Vielfalt der Trends bzw. keine eindeutige Richtung zeigt ebenso das Ergebnis der vorliegenden Arbeit. Zusätzlich findet sich bei einigen Messstationen eine vergleichbare Veränderung der MQ_{Monat} und/oder der Pardé-Koeffizienten. Bei den Stationen Mainz/Rhein, Grolsheim/Nahe, Leun/Lahn und Cochem/Mosel kann BORMANN (2010) u.a. eine Zunahme (Abnahme) der Pardé-Koeffizienten im Winter (Sommer) beobachten. Bei der vorliegenden Arbeit und den Abbildungen kann außer bei der Station an der Nahe dies entweder kaum oder überhaupt nicht beobachtet werden. Zu beachten sind die Unterschiede bei der Länge der untersuchten Datenreihen und bei der Methodik u.a. wurden die Regime in anderen Zeiträumen gemittelt.

Des Weiteren berichten eine Vielzahl an Studien von einer früher auftretenden Schneeschmelze im Frühjahr (e.g. WESTMACOTT & BURN, 1997; ZHANG ET AL., 2001; STEWART ET AL., 2005; CHANGCHUN ET AL., 2010; WILSON ET AL., 2010). Dies kann anhand der Abbildungen bei sechs Messstationen in Rheinland-Pfalz vermutet werden. In unterschiedlichem Grad hat sich der Zeitpunkt des maximalen Pardé-Koeffizienten im Laufe der untersuchten Zeitreihe nach vorne verschoben. Zusätzlich zeigen sich größere Unterschiede bei dem Zeitpunkt und der Höhe des Maximums zwischen den Jahren bei den zeitlich früheren Regimen. Wohingegen die zeitlich jüngeren Regime einen ähnlichen Verlauf haben.

Für ein Vergleich mit geographisch näher liegenden Flüssen kann die Analyse des Langzeitverhaltens der mittleren Abflüsse in Baden-Württemberg und Bayern vom Arbeitskreis KLIWA (2003) herangezogen werden. Ein Vergleich der prozentualen Abweichung der MQ_{Monat} vor und nach 1964, weist auf eine Zunahme dieser mit der Zeit hin. Das Jahr 1964 wurde als Trennjahr benutzt, da anhand einer Bruchpunktanalyse der häufigste Bruchpunkt zwischen 1960 und 1965 lag. Die MQ_{Monat} im Winterhalbjahr zeigen dabei die entscheidende Zunahme auf. Knapp 77% der 160 Messstationen weisen keinen signifikanten Trend des MQ_{Jahr}

mittels dem MK-Test auf ($\alpha > 20\%$), wobei die Steigung recht unterschiedlich ist. Etwa bei 5% der Stationen kann bei einem α von 10% ein signifikanter Trend festgestellt werden. Zusätzlich wiesen, wie in Kap. 1.2 schon erwähnt vor allem Messstationen mit kurzer Zeitreihe kleinere Signifikanzniveaus auf. Dies deutet sich auch bei den vorliegenden Messstationen an. Im Vergleich zu den restlichen Stationen haben fünf von sechs mindestens signifikanten Stationen mittels Linearer Regression eine kurze Datenlänge (vgl. Tabelle B-1). Weitere Studien berichten von dem Einfluss der Zeitreihe (e.g. HISDAL ET AL., 2001; BIRSAN ET AL., 2005; WILSON ET AL., 2010, HANNAFORD & BUYS, 2012). In Abhängigkeit der analysierten Zeitreihe, zeigte sich bei der Messstation an der Vils in Bayern ein positiver oder negativer signifikanter Trend (MK-Test; $\alpha = 5\%$). In einer kurzen Zeitreihe kann eine multidekadische Schwankung als Trend erscheinen (KAHYA & KALAYCI, 2004). Der seriellen Korrelation wurde bei der vorliegenden Arbeit nicht durch ein entsprechendes Verfahren (*pre-whitening*) entgegengewirkt. Dies stellt ein Unsicherheitsfaktor bei den Ergebnissen v.a. bei kurzen Datenlängen (z.B. ≤ 30 -50 Jahren) dar (YUE & WANG, 2002; KHALIQ ET AL., 2009).

Eine Zunahme der mittleren jährlichen Temperatur von 1931 - 2010 in Baden-Württemberg, Bayern und Rheinland-Pfalz brachte die Analyse von rund 400 Messstationen. Im Mittel war der Temperaturanstieg im Winterhalbjahr höher als im Sommerhalbjahr (KLIWA, 2012). Dies bedingt u.a. der sinkende Prozentanteil des Niederschlages als Schnee im Winter, was wiederum bei schneegeprägten Einzugsgebieten zu einem verringerten Abfluss im Frühjahr und/oder Sommer aufgrund des kleineren Schneespeichers führen kann (BÁRDOSSY & CASPARY, 1990; KLIWA, o.J., BARNETT ET AL., 2005). Zusätzlich kam es zur Zunahme des Niederschlages im Winterhalbjahr und im Sommer tendenziell zu einer leichten Abnahme (KLIWA, 2012; KLIWA, o.J.). In Rheinland-Pfalz zeigt sich eine schwache Zunahme des Niederschlages im Sommerhalbjahr bei KLIWA (2012) (Datenreihe 1932 - 2010) und eine abnehmende Tendenz der aufsummierten Niederschlagshöhen im Sommer (Juni - August) bei LUWG (2007) (Datenreihe 1951 - 2000). Die tendenzielle Zunahme des Abflusses im Winter und die Abnahme im Sommer kann einerseits durch die saisonale Veränderung der Niederschlagsverteilung erklärt werden. Aufgrund der höheren Lufttemperatur im Winter und/oder im Frühjahr hat sich die Schneeschmelze verschoben (BARNETT ET AL., 2005; DÉRY ET AL., 2008).

Trend PSM-Wirkstoffe und saisonale Schwankungen der Konzentrationen

Der MQ_{Jahr} der Selz weist in dem untersuchten Zeitraum eine signifikante Abnahme auf. Zudem ist eine Abnahme der MQ_{Monat} der zeitlich jüngeren Regime im Sommerhalbjahr relativ zum mittleren Regime ersichtlich. Ein Grund für die Veränderung des hydrologischen Regimes kann sich vermutlich zudem bei den Renaturierungsmaßnahmen in den letzten Jahren wiederfinden. Der Bau des Hochwasserrückhaltebeckens mit Dauerstau oberhalb Alzey (am Oberlauf der Selz) im Jahr 1982 führte zu keiner ersichtlichen abrupten Veränderung der MQ_{Jahr} und MQ_{Monat} . Im Gegensatz zu den Konzentrationen von Nitrat-N und P-Orthophosphat weisen die PSM-Wirkstoffe erkennbare Veränderungen auf. Parallel zur Abnahme des MQ_{Jahr} kann mit Ausnahme bei Isoproturon eine Abnahme der mittleren jährlichen Konzentration der PSM-Wirkstoffe festgestellt werden. Das heißt der Zusammenhang zwischen dem Q_{PSM} und der Konzentration der Wirkstoffe kann ebenfalls durch diese Tatsache beeinflusst sein. Wie schon bei der Trendanalyse erwähnt, kann der Einfluss von Ausreißer bei der Linearen Regression relativ groß sein, dies zeigte sich beispielsweise bei Mecoprop und Nitrat-N. Ein möglicher Grund für die teils nicht eindeutigen Ergebnisse dieser Arbeit kann in der Entfernung zwischen den zwei Messstationen liegen. Im Teileinzugsgebiet der ca. 1,8 km zusätzlichen Fließstrecke befinden sich v.a. der Ort Ingelheim und kleine Flächen mit Weinanbau (Stand 2006). Trotzdem ähneln sich manche Ergebnisse, wie zum Beispiel bei Nitrat-N und P-Orthophosphat, mit dem Ergebnis anderer Studien. Dies wird im Folgenden aufgezeigt.

Die mittleren monatlichen Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe in der Selz zeigen Parallelitäten zu den Hauptanwendungszeiten und teils zur Bewässerungsphase in der Landwirtschaft und im urbanen Raum. Die saisonalen Schwankungen sind vergleichbar mit denen in Fließgewässern in den USA (LARSON ET AL., 1999), in der Schweiz (MUNZ ET AL., 2012) und in Baden-Württemberg (LUBW, 2007). Ferner stimmen die saisonalen Schwankungen der Konzentration von Diuron, Bentazon und Isoproturon in der Selz mit Messstationen im Rhein, in der Nahe und der Mosel in Rheinland-Pfalz überein (LUWG, 2006b, 2011b). Die saisonale Variation der mittleren Konzentration von Nitrat-N, welche in dieser Arbeit herausgefunden wurde, ist vergleichbar mit dem Ergebnis der Studie von BETTON ET AL. (1991), WRIEDT ET AL. (2007) oder AUBERT ET AL. (2013). Die saisonale Bodenauswaschung spielt eine wichtige Rolle bei der Konzentration von Nitrat im Fließgewässer (MOLENAT ET AL., 2008). Das Maximum der Konzentration von Dezember bis März wird durch die Auswaschung von im Boden gespeichertem Nitrat, welches u.a. durch Düngung hineingebracht wurde, bestimmt. Die Konzentrationsabnahme von Mai/Juni bis August kann u.a. durch die erhöhte Denitrifikation und die erhöhte Pflanzenaufnahme während

der Vegetationsperiode (v.a. Frühjahr), wodurch weniger ausgewaschen werden kann, erklärt werden (BETTON ET AL., 1991, GÜCKER & PUSCH, 2006). Gegenläufig zu der Konzentration von Nitrat-N ist diese von P-Orthophosphat, welche von Mai bis Juli erhöht ist. Dies stimmt mit dem Ergebnis der Studie von GÜCKER & PUSCH (2006) überein.

Beziehung zwischen Konzentration und Q_{PSM} in Abhängigkeit der Jahreszeit

Mit Ausnahme von MCPA und Tebuconazol ist kein signifikanter Zusammenhang zwischen der jeweiligen Konzentration und dem Q_{PSM} feststellbar. Ebenso MEYER ET AL. (2011) fand keinen deutlichen Zusammenhang zwischen dem Abfluss und der Konzentration von Herbiziden (u.a. Isoproturon und Diuron) in Luxemburg. RABIET ET AL. (2010) fanden allerdings eine positive Regression zwischen der gesamten gelösten Konzentration an PSM in wöchentlichen Stichproben und dem Abfluss. Die lineare Regression ist signifikant ($p < 0,0001$; $R^2 = 0,78$) für 28 Stichproben aus sieben Monaten. Ein Grund für keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Abfluss und der Konzentration liegt vermutlich in der Tatsache, dass es sich bei dem vorliegenden Datensatz um Mischproben handelt und nicht der exakte Abfluss verwendet werden konnte. Wird der Datensatz in die Jahreszeiten aufgeteilt, finden sich mehr signifikante Regressionen zwischen der Konzentration der PSM-Wirkstoffe und dem Q_{PSM} bzw. F_{emp} . Hierbei ist zu beachten, dass im Falle von Mischproben die Unterteilung in Jahreszeiten aufgrund des Datums des Probeendes stattfand, wodurch es zu Verzerrungen kommen konnte. Die Steigung ist mit Ausnahme von drei Regressionen stets negativ. Eine negative Steigung deutet auf einen Verdünnungseffekt hin (BETTON ET AL., 1991). Alle signifikanten Regressionen mit negativer Steigung finden sich im Frühjahr, Herbst und Winter wieder. Dies würde mit dem Niederschlagsregime und den höheren F_{emp} im Frühjahr und Herbst übereinstimmen. Vor allem von Mai bis Juli (Rheingraben, Worms) bzw. zusätzlich im November und Dezember (Hunsrück, Ruppertsecken) sind die höchsten mittleren Niederschlagshöhen (1961-1990) zu verzeichnen (LUWG, 2007b). MÜLLER ET AL. (2006) konnte die niedrige Konzentration von 2,4-D im Herbst durch die Verdünnung erklären. Ähnlich wie bei den PSM-Wirkstoffen haben die signifikanten Regressionen von P-Orthophosphat eine negative Steigung in allen Jahreszeiten und für den gesamten Datensatz. Zwei signifikanten Regressionen im Sommer weist Bentazon auf, wobei diese positiv sind. Zudem zeigt Tebuconazol im Herbst im dritten Zeitraum eine positive Steigung. Ebenso wird die Konzentration von Nitrat-N wenig durch Verdünnungseffekte beeinflusst, allerdings kann es im Falle von höheren Abflüssen zu Verdünnungseffekten kommen (GÜCKER & PUSCH, 2006, WRIEDT ET AL., 2007, HILLEBRAND ET AL., 2014). Dies wird bestätigt, indem diese

Konzentration mit zunehmendem Q_{PSM} signifikant steigt. Allerdings ist dies deutlicher bei der Betrachtung der einzelnen Jahreszeiten sichtbar als bei dem gesamten Datensatz. Ohne die Ausreißer im Sommer und Herbst wären die zwei einzigen Regressionen mit negativer Steigung nicht signifikant. Zum Vergleich stellten WRIEDT ET AL. (2007) im Herbst, Winter und Frühjahr einen eindeutigen positiven Zusammenhang zwischen der Konzentration von Nitrat-N in einem Gewässer in Sachsen-Anhalt und dem Abfluss fest. BETTON ET AL. (1991) fand für die meisten Messstationen anhand der Stichproben aus Gewässern im Vereinigten Königreich eine positive signifikante Beziehung ($p \leq 0,05$). Ebenfalls zeigten sich negative signifikante und keine signifikante Beziehungen zwischen der Konzentration von Nitrat-N und dem Abfluss.

Die Probe vom 25.03.2001 erfasste zwei kleinere Peaks gefolgt von dem Ereignis 2001 bzw. deren Anstieg bis zum maximalen Abfluss (Abbildung A-24). PHILLIPS & BODE (2004) haben die maximale Konzentration zum Beginn eines Peaks mit der Auswaschung von PSM durch den Eintrag von unsachgemäßem Handeln auf versiegelter Fläche oder mit einer hohen Austragsmenge in dem Einzugsgebiet in Verbindung gebracht. Ein zeitlich verzögertes Konzentrationsmaximum eines Stoffes (zum Ende eines Ereignisses) deutet auf den Einsatz der PSM in weniger versiegelten Flächen, auf eine größere Entfernung zwischen Ausbringungsfläche und Messstation oder eine Grundwasserkomponente hin (PHILLIPS & BODE, 2004; Meyer et al., 2011). Dies könnte die erhöhten Konzentrationen in der Probe, welche die zweite Hälfte des Ereignisses 2001 erfasst hat, erklären. Eine Ausnahme bildet hierbei Isoproturon. Im Beprobungszeitraum der folgenden Probe (23.04.2001) können zwei kleinere Ereignisse gemessen werden. Diese hat mit Ausnahme von Tebuconazol eine erhöhte Konzentration zur Folge. Ein Grund wäre eine Applikation der Herbizide kurz vor den Ereignissen. Tebuconazol hat als Fungizid sein Hauptanwendungszeitraum im Sommer/Herbst, was die erhöhten mittleren Konzentrationen in diesen Monaten bestätigen. Bei Ereignissen im Frühjahr, welche bei den Herbiziden eine Veränderung der Konzentration zur Folge hat, bleibt die Konzentration von Tebuconazol nahezu unverändert (Bsp. Frühjahr 2000, 05/2005, 03/2006, Frühjahr 2007)²⁵. Die untersuchten Ereignisse bekräftigten den Zusammenhang zwischen der Applikation und den Abflussereignissen. Zusätzlich lassen sich teilweise höhere Konzentrationen aufweisen, wenn eine vorausgehende Periode mit geringem Abfluss gemessen wurde. Dies stimmt mit dem Ergebnis der Studie von DOPPLER ET AL. (2014) überein. Einen

²⁵ Abbildungen C-02-88, C-02-94, C-02-97 und Abbildung C-02-98 auf der DVD.

hohen Verlust von Herbiziden konnten die Autoren feststellen, wenn einige Niederschlagsereignisse nach der Applikation erfolgten. Dies konnten zuvor u.a. WAUCHOPE (1978), SCHULZ ET AL. (2001) und LEU ET AL. (2004) feststellen. Die Unterteilung der Konzentration entsprechend den Abflussquantilen deuten auf die größte Spannweite und/oder größten IQR im Frühjahr und Sommer hin. Je nach Zeitpunkt eines Ereignisses und Applikation in diesen Jahreszeiten, kommt es zu einem hohen oder niedrigen Verlust der PSM. Hierbei spielt vermutlich der abnehmende Trend der Konzentration mancher Wirkstoffe eine zusätzliche Rolle.

Im Winter und Herbst sind die Konzentrationen niedriger. Vor allem im Winter führt ein erhöhter Q_{PSM} selten zur einer erhöhten Konzentration. Der Zusammenhang zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} in diesem Monat wird durch die geringe Verfügbarkeit der PSM im Boden beeinflusst. Ebenso zeigt eine Stichprobe der Studie von RABIET ET AL. (2010) trotz hohem Abfluss eine geringe Konzentration auf, was aus diesem Grund erklärt werden kann. Denn diese Probe wurde während einem größeren Ereignis am Ende des Sommers, also nach der Applikation entnommen. Dies würde teilweise das Ergebnis aus der Betrachtung des Maximums des Abflusses im Beprobungszeitraum erklären. Denn nicht immer führte ein hohes Maximum in einer Jahreszeit zu einer erhöhten Konzentration, was sich ebenfalls bei PHILLIPS & BODE (2004) in den USA zeigte. Unter Betrachtung aller Proben kann bei Bentazon und Diuron eine signifikante Regression zwischen der Konzentration und dem Maximum des Abflusses im Beprobungszeitraum festgestellt werden. Die Steigung ist positiv allerdings ist das R^2 niedrig. Die Wichtigkeit dieser Variable wurde mittels Random Forest bei allen PSM-Wirkstoffen gering eingeschätzt. Allerdings beträgt die maximal erklärte Varianz mittels Random Forest 22,3%. Unter den wichtigsten Variablen zeigt sich vielmehr das Jahr, Q_{PSM} und die Varianz des Abflusses im Beprobungszeitraum. Die Variable Probenart ist bei allen Wirkstoffen an letzter Stelle. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass es zusätzlich zu den betrachteten Variablen andere Einflussfaktoren auf die Konzentration gibt. Das Beprobungsjahr scheint eine entscheidende Variable zu sein. Dies kann beispielsweise durch die unterschiedliche Auftragsmenge in Abhängigkeit der klimatischen Bedingungen in einem Jahr oder durch eine Umstellung der Landwirtschaft bzw. PSM bedingt sein.

Spezifische Eigenschaften

Die Anwendungstechnik aller PSM, welche einer der sechs Wirkstoffe enthalten, ist das Spritzen (BVL, 2014b). Somit kann dieser Einflussfaktor bei der alleinigen Betrachtung der PSM vernachlässigt werden. Isoproturon weist im Vergleich zu den anderen Wirkstoffen eine Vielzahl an Konzentrationen kleiner gleich $0,04 \mu\text{g/l}$ auf und hat die niedrigste mittlere Konzentration. Isoproturon (als PSM-Wirkstoff) hat deutschlandweit, die größte Absatzmenge von den sechs untersuchten Wirkstoffen, welche sich seit 2002 nicht änderte (je $>1000 \text{ t}$, BVL, 2014c). Ein Grund für die niedrige Konzentration trotz hohem Eintrag könnte die geringe DT_{50} im Boden sein, da Isoproturon relativ schnell abgebaut wird. Die Mobilität und Löslichkeit liegt im mittleren Bereich. Für eine Erklärung der niedrigen Konzentrationen würde eine genaue Auftragsmenge in dem Einzugsgebiet der Selz weiterhelfen, welche nicht bekannt ist. Die Fracht von Isoproturon war im Vergleich zu den anderen Wirkstoffen im Ablauf der Kläranlage Hahnheim, welche direkt in die Selz einleitet, gering (LUWG, 2006c). Dabei wird der geringe Einsatz von Isoproturon als Grund erklärt. Dies würden die niedrigen Konzentrationen von Isoproturon in der Selz im untersuchten Zeitraum erklären und somit vermutlich nicht aufgrund der spezifischen Eigenschaften von Isoproturon. Von einem Zusammenhang zwischen den Auftragsmenge und der Konzentration berichteten einige Studien (e.g. LARSON ET AL., 1999; KONSTANTINOOU ET AL., 2006). Das Ergebnis der zwei Studien von KREUGER & TÖRNQVIST (1998) und NEUMANN ET AL. (2002) war, dass die Auftragsmenge in einem Einzugsgebiet einen größeren Einfluss auf die Fracht von allen Pestizidklassen im Fließgewässer hat als der K_{OW} .

Werden die Unterschiede bei den Konzentrationen im Hinblick auf die Quantile der Q_{PSM} untersucht, lassen sich folgende Erkenntnisse gewinnen. Die Unterschiede der Einteilung der Quantile wurde in Abhängigkeit der Q_{PSM} des jeweiligen Wirkstoffes durchgeführt. Der Median der Konzentrationen ist auffallend bei Q_{25} und Q_{95} am höchsten. Bentazon hat in allen Jahreszeiten bei Q_{95} den höchsten Median, bzw. zweit höchsten im Frühjahr nach dem Q_{25} ($n = 3$). Ebenso steigt der Median bei Nitrat-N im Frühjahr vom Q_{25} bis Q_{95} an. Hier deuten sich ähnliche Verhaltensmuster bei Nitrat-N und Bentazon an. Dies zeigt sich ebenso in der gemeinsamen positiven Steigung der Linearen Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} . Die Steigungen der signifikanten Regressionen in unterschiedlichen betrachteten Zeiträumen und Jahreszeiten zeigen keine erkennbaren Unterschiede zwischen den PSM-Wirkstoffen bzw. aufgrund der spezifischen Eigenschaften.

Wirkstoffe, wie Tebuconazol oder Diuron, adsorbieren aufgrund ihrer Eigenschaften tendenziell eher am Boden oder an Sedimenten im Gewässer. In der Hauptanwendungszeit

(Frühjahr und Sommer) unterscheiden sich die zwei Wirkstoffe mittels MWU-Test nicht signifikant voneinander. Beide haben die niedrigsten Mediane im Frühjahr. Im Gegensatz dazu zeigen Bentazon und Mecoprop die höchsten Mediane im Frühjahr. Dies kann vermutlich durch die höhere Löslichkeit, Mobilität und höhere Verfügbarkeit im Boden während der Hauptanwendungszeit erklärt werden. REVITT ET AL. (2002) konnte einen größeren berechneten Verlust der Auftragsmenge von Diuron als von Simazin berechnen, wobei hier Diuron eine höhere Löslichkeit besitzt. Bentazon und Isoproturon haben die niedrigsten Mediane im Sommer, beide haben eine kleine DT_{50} im Boden.

Bei dem MWU-Test wird der Abfluss als Einflussfaktor nicht beachtet. Ein weiteres Problem stellt die große Spannweite der Werte aufgrund der Einflussfaktoren der gegebenen Bedingungen am Messstandort (z.B. Bodeneigenschaften) dar (RIISE ET AL., 2004). Es wurden neben den Eigenschaften der PSM-Wirkstoffe die gemeinsamen Anwendungsgebiete verglichen. Im Falle eines gleichen Anwendungsgebiets können annähernd ähnliche Standortbedingungen bezüglich der Bodeneigenschaften und Topographie vermutet werden (Bsp. Weinanbau auf höheren Hanglagen). Allerdings ist das konkrete Anwendungsgebiet und die Auftragsmenge dieser Wirkstoffe in dem Einzugsgebiet der Selz nicht bekannt. Nichtsdestotrotz, kann anhand der Auswertung der Ereignisse und des MWU-Test folgende Aussage unter Betrachtung der vorliegenden Daten und verwendeten Methodik formuliert werden: Je höher die Vergleichbarkeit der spezifischen Eigenschaften und Anwendungsgebiete ist, desto ähnlicher ist das Verhalten dieser bezüglich des Q_{PSM} bzw. je geringer sind die Unterschiede bei den Konzentrationen in einer Jahreszeit (Bsp. Abbildung A-27, MCPA & Mecoprop). Andererseits deuten andere Ereignisse und Vergleiche zwischen zwei Wirkstoffen daraufhin, dass neben den Eigenschaften zusätzliche Faktoren die Konzentration und deren Beziehung zum Q_{PSM} beeinflussen (Bsp. 05/1997²⁶). DOPPLER ET AL. (2012) konnte eine starke Korrelation der Konzentrationsdynamik zwischen den aufgetragenen Wirkstoffen auf einem Testfeld und eine fehlende Korrelation dieser auf unterschiedlichen Testfeldern in der Schweiz feststellen. Die Autoren schließen daraus, dass die Konzentrationsdynamik im Wesentlichen durch den räumlichen Auftragungsort und der Fließwege und weniger durch die spezifischen Eigenschaften bestimmt wird. Dies wäre ein möglicher Grund für die vorliegenden Ergebnisse. Es deuten sich teilweise Abhängigkeiten von den spezifischen Eigenschaften im Hinblick auf

²⁶ Abbildung C-02-85 auf der DVD

die Konzentration, das Verhalten bei den untersuchten Abflussereignissen und auf die Abflussquantile an.

Eintragswege der Stoffe ins Gewässer

Sowohl die PSM-Wirkstoffe als auch Nitrat-N und Orthophosphat können über die Kläranlage punktuell ins Gewässer gelangen. Bis zu 60% der Abflussmenge an der Messstation Oberingelheim/Selz kann der Anteil von Abwasser aus den Kläranlagen bei Niedrigwasser sein (BJÖRNSSEN BERATENDE INGENIEURE GMBH, 2006). Hohe maximale Konzentrationen von Nitrat befinden sich von 1983 bis 2005 größtenteils in der Nähe der größeren Kläranlagen im Einzugsgebiet der Selz (LUWG, 2005). Der Eintrag von PSM-Wirkstoffen über die Kläranlage in die Selz, kann durch die Untersuchung des Ablaufs der Kläranlage Hahnheim, welche direkt in die Selz einleitet, bestätigt werden (LUWG, 2006a, 2006c). In dem untersuchten Zeitraum von März bis Juni 2003 waren alle fünf hier untersuchte Wirkstoffe (Ausnahme: Diuron) in allen Proben nachweisbar. In mindestens 50% der Proben war wiederum Diuron nachweisbar. Dies kann durch die Vielzahl an Anschlüssen landwirtschaftlicher Betriebe an die Kanalisation erklärt werden (Stand 2006, BJÖRNSSEN BERATENDE INGENIEURE GMBH, 2006). Bei der Reinigung der Geräte, unsachgemäßer Entsorgung oder Entlastungen der Regenüberläufe gelangen die PSM in die Kläranlagen. Somit stellen die Kläranlagen einen gemeinsamen wichtigen punktuellen Eintragspfad von den PSM-Wirkstoffen, Nitrat-N und Orthophosphat in die Selz dar.

Folgend werden die diffusen Eintragswege der Stoffe in ein Gewässer verglichen und mit den Ergebnissen dieser Arbeit verknüpft. Die atmosphärische Deposition nach der Verflüchtigung der untersuchten PSM-Wirkstoffe vom Boden in die Atmosphäre ist vermutlich aufgrund der spezifischen Eigenschaften (Henry-Konstante, Dampfdruck) kein bedeutender Eintragspfad in das Gewässer (CAPEL ET AL., 2001, PPDB, 2014). Der geogene Nitratreintrag kann in Rheinland-Pfalz aufgrund der vorhandenen Gesteine und die atmosphärische Deposition in Rheinhessen vernachlässigt werden (WASSERWIRTSCHAFTSVERWALTUNG RLP, o.J.).

In der Studie von AUBERT ET AL. (2013) wurden Stichproben in täglicher Auflösung über zehn hydrologische Jahre in einem intensiv landwirtschaftlich geprägten Gebiet in Frankreich untersucht. AUBERT ET AL. (2013) kommen zu dem Entschluss, dass die Konzentration von Nitrat-N im Gewässer von der Verbindung mit dem flachem Grundwasser in den höheren Lagen des Gebietes abhängig ist. In der Phase der Konzentrationsabnahme ist der Anteil dieser Komponente geringer, wodurch die Kapazität des Nitrattransportes reduziert ist (MOLENAT ET AL., 2008). Die hohen Konzentrationen von Nitrat-N im Winter können u.a. mit dem meist

höheren Abfluss und Grundwasserstand im Vergleich zum Sommer erklärt werden (WRIEDT ET AL., 2007). Dies spricht ebenfalls für den Austragungsweg von Nitrat-N über das Grundwasser in ein Gewässer. Die Studien von PIONKE ET AL. (2000) und MOLENAT ET AL. (2008) bestätigen die Bedeutung des unterirdischen Fließweges von Nitrat in den Boden bzw. in das Grundwasser. Es lassen sich visuell nicht vermehrt hohe Konzentrationen von Nitrat-N bei einem Q_{PSM} im Bereich des mittleren berechneten Basisabflusses der Selz aufweisen, wodurch man auf Nitrat-N aus dem Grundwasser schließen könnte (Abbildung A-29, GREEN ET AL., 2014). Einige Mischproben, bei denen Q_{PSM} im Bereich des mittleren Basisabflusses liegt, haben erhöhte Konzentrationen von PSM-Wirkstoffen (Abbildung A-28). Allerdings ist dies bei Stichproben mit entsprechendem Q_{PSM} nicht visuell zu erkennen (Abbildung A-29). Die Regression zwischen der Konzentration von Isoproturon, MCPA und Tebuconazol und dem Minimum ist negativ, d.h. die Konzentration steigt tendenziell wenn im Zeitraum der Abfluss gering ist. Bei Bentazon deutet sich ein gegensätzliches Verhalten an. Die Regressionen sind zwar signifikant ($p \leq 0,5$), allerdings ist das R^2 sehr gering. PSM-Wirkstoffe im Basisabfluss haben meist eine lange Persistenz und deuten auf eine Auswaschung dieser durch die Infiltration hin und können sowie Nitrat-N in das Grundwasser gelangen (REVITT ET AL., 2002, BERTUZZO ET AL., 2013). An den meisten Grundwassermessstellen im Gebiet der Selz von 1995 bis 2004 lag die Konzentration von PSM unter der Bestimmungsgrenze (LUWG, 2005). Allerdings lagen die Konzentrationen vereinzelt zwischen 0,05 und über 0,1 $\mu\text{g/l}$. Bei 25% der Proben aus dem Grundwasser und Uferfiltrat in Rheinland-Pfalz konnte Bentazon nachgewiesen werden (549 Proben, WASSERWIRTSCHAFTSVERWALTUNG RLP, o.J.). Im Vergleich war Diuron, Isoproturon, MCPA und Mecoprop zwischen 81 und 99,7% der Proben nicht nachweisbar (Anzahl der Proben zwischen 166 und 580). Die Nitratkonzentrationen im Grundwasser in Rheinhessen gehören zu den höchsten in Rheinland-Pfalz im Zeitraum 1996 bis 2006 (LUWG, 2006a, 2007a). Das Gebiet ist geologisch gesehen eher gering durchlässig bis durchlässig. In einer Karte des hydrologischen Atlases von Rheinland-Pfalz wird die Schutzwirkung der Grundwasserüberdeckung²⁷ als mittel bis günstig angegeben. Die hydraulische Leitfähigkeit liegt bei unter 10^{-5} m/s und wird dabei als gering bis äußerst gering eingestuft (WASSERWIRTSCHAFTSVERWALTUNG RLP, 2013). Dies deutet auf eine hohe bis wechselnde Mächtigkeit und eine geringe bis mittlere Durchlässigkeit des oberen Grundwasserleiters im Einzugsgebiet der Selz hin. Dagegen bieten die Lössbedeckungen und

²⁷ Bewertung wird anhand der Art und Mächtigkeit der Boden- und Gesteinskörper über dem oberen Grundwasserleiter abgeleitet.

das flache Relief in Rheinhessen laterale Fließwege ins Gewässer (LUWG, 2007a). Zusammenfassend lässt sich formulieren, dass der laterale Fließweg bei den untersuchten Stoffen in diesem Gebiet vermutlich eine entscheidende Rolle spielt. Allerdings stellt die Auswaschung durch Infiltration in das Grundwasser u.a. aufgrund von Klüften einen weiteren Exportweg dar.

Aufgrund meist fehlender Gewässerrandstreifen oder Saumstreifen²⁸ kann der Eintrag von PSM und Düngemittel von den umliegenden landwirtschaftlich genutzten Feldern in die Selz hoch sein (Stand 2006, DABROWSKI ET AL., 2002a). Allerdings wurden im Zuge von Renaturierungsmaßnahmen an der Selz teilweise Gewässerrandstreifen angelegt (Baubeginn 2011, BJÖRNSSEN BERATENDE INGENIEURE GMBH, 2006). Zusätzlich ist das Einzugsgebiet der Selz von Weinbau geprägt. Diese Landnutzung ist durch die geringe Bodenbedeckung, welche anfällig für Oberflächenabfluss und Erosion ist, charakterisiert. Die unnatürliche Verschlammung der Sohle der Selz kann durch diese Prozesse erklärt werden. Auch Wirkstoffe mit hoher Sorption und geringer Löslichkeit, wie Tebuconazol, können mit erodiertem Material in das Gewässer gelangen (DABROWSKI ET AL. 2002b). PSM-Wirkstoffe mit einer höheren Löslichkeit und K_{OC} werden vorwiegend über Oberflächenabfluss transportiert (GOUY ET AL., 1999, DOPPLER ET AL., 2012). GOUY ET AL. (1999) konnte feststellen, dass u.a. Diuron und Isoproturon vorwiegend über diesen Weg ausgetragen wurde und Wirkstoffe mit einer niedrigeren Löslichkeit und K_{OC} als Tebuconazol adsorbierten zu 90% an erodiertem Material. Als dominanter Exportpfad von Phosphor in Gewässer in landwirtschaftlichen Gebieten scheint ebenso der Oberflächenabfluss, genauer der Sättigungsoberflächenabfluss, zu sein (LYON ET AL., 2006; EASTON ET AL., 2008).

Probenart

Einen Unterschied zwischen den Konzentrationen in Stich- und Mischproben kann in vier der sechs analysierten Zeiträumen festgestellt werden (Kap. 7.3). In Mischproben werden im Gegensatz zu einer Stichprobe alle Niederschlagsereignisse erfasst, wobei dies auch von der Art der Probenahme abhängig ist. Die Konzentrationen in Mischproben waren meist höher als in den Stichproben, wobei sich saisonale Unterschiede zeigten. Ebenso MUNZ ET AL. (2012) und RABIET ET AL. (2010) fanden heraus, dass Stichproben die Konzentration in Gewässern unterschätzen. In 35 Wochenmischproben aus zwei Gewässern konnten höhere

²⁸ Gewässerrandstreifen: >5 m ab Böschungsoberkante

Saumstreifen: 2-5 m ab Böschungsoberkante

Konzentrationen vorgefunden werden als in den acht Stichproben pro Monat (SINNIGER & NIEDERHAUSER, 2012). Der Q_{PSM} der Stichproben wurde aufgrund der „fehlenden“ Uhrzeit (siehe Kap. 4) anhand des mittleren Tagesabflusses berechnet. Von Vorteil bei der Untersuchung der Konzentrationsunterschiede hinsichtlich der Probenart, wären sicherlich die entsprechenden Abflüsse in 15-min-Auflösung als Q_{PSM} für die Stichproben zu verwenden. Allerdings liegen die Messstationen für Abfluss und Wasserqualität etwas entfernt, wobei fraglich ist ob somit höher aufgelöste Daten ein eindeutigeres Ergebnis liefern könnten. Zudem liegen zu wenige Zeiträume für eine allgemeine Aussage vor, in denen sich die Beprobungszeiträume der Stichproben und Mischproben überschneiden. Bei der Bewertung eines Gewässers hinsichtlich der Konzentrationen spielt es somit eine Rolle auf welche Art die Proben entnommen wurden. Stichproben geben hierbei ein kurzzeitiges Abbild der Wasserqualität wieder, wohingegen Mischproben eher ein Gesamtbild wieder spiegeln. Dagegen scheint es, dass Stichproben besser geeignet sind um eine Beziehung zwischen der Konzentration und dem Abfluss herstellen zu können. Dies zeigte sich bei Nitrat-N und P-Orthophosphat. Zusammenfassend deutet sich eine Abhängigkeit der Beziehung zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} von der Probenart an.

Vergleich mit vorhandenen Berichten der LUWG

Im Folgenden wird kurz auf die Berichte der LUWG, welche ebenfalls die vorliegenden Daten der Selz und anderer Messstationen benutzten, eingegangen bzw. die Erkenntnisse aus diesen mit der vorliegenden Arbeit verglichen. Zunächst beziehen sich diese Berichte meist auf einen kürzeren Untersuchungszeitraum und werten Daten von verschiedenen Messstationen in Rheinland-Pfalz aus. Der Schwerpunkt der Berichte der LUWG liegt bei der Bewertung der Wasserkörper in Rheinland-Pfalz nach der EG-WRRL bzw. die Einhaltung oder Überschreitung der Qualitätsnormen (LUWG, 2006a; LUWG, 2006b; LUWG, 2009; LUWG, 2011a; LUWG, 2012). Die Qualitätsnormen des chemische Zustands²⁹ und des ökologischen Zustands³⁰ wurden in unterschiedlichen Jahren und für zahlreiche Gewässer überprüft. Der chemische Zustand des Wasserkörpers der Selz (Messstation Ingelheim/Selz) konnte von 1997 bis 2004, aufgrund der Überschreitungen von Diuron, Simazin und Isoproturon als schlecht bewertet werden. In den Jahren 2005, 2006, 2009 und 2010 wurde die Selz bezüglich des chemischen Zustands als gut bewertet. In denselben Jahren konnte der ökologischen Zustands aufgrund der Überschreitung von meist MCPA, Mecoprop, Dichlorprop und Bentazon als

²⁹ Prioritäre Stoffe: Atrazin, Simazin, Diuron, Isoproturon.

³⁰ U.a. Mecoprop, MCPA, Bentazon, Dichlorprop, Dimethoat, Chloridazon.

schlecht eingestuft werden. Die hohen Konzentrationen in der Selz, begründen u.a. die Wahl der vorliegenden Arbeit für diese Messstation.

Ein Trend der jährlichen mittleren Konzentration von Diuron kann wiederum bei der Selz im Zeitraum von 1997 bis 2003 nicht gefunden werden, allerdings bei anderen Gewässern, wie der Mosel, der Lahn oder der Saar (LUWG, 2006b). Bei dem vorliegenden Datensatz bis 2011 zeigt sich wiederum eine deutliche Abnahme der mittleren monatlichen Konzentrationen aufgrund des Anwendungsverbotes (vg. Abbildung 6-7). In der Nahe, dessen Einzugsgebiet deutlich weniger landwirtschaftlich genutzt wird, ist ab 2009 kein Diuron mehr nachweisbar (LUWG, 2011b). Im Gegensatz liegt die maximale Konzentration von Diuron in der Selz bei 0,094 µg/l zwischen dem 20.01.2009 und 26.12.2011. Die Konzentration von Diuron schwankt somit trotz Anwendungsverbot als PSM und Antifouling-Produkt im Gewässer. Ab 2005 kann ein abnehmender Trend der Konzentration von Isoproturon in der Nahe beobachtet werden (LUWG, 2011b). Dies ist ebenfalls ab etwa 2001 in der Selz festzustellen, allerdings in Abhängigkeit der Jahreszeit.

Mit Ausnahme eines Berichts stellt keiner der ausgewählten Berichte im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit einen Zusammenhang zum Abfluss her. Im Jahresbericht 2004 wurde der Abfluss die Fracht von Glyphosat und Tebuconazol gegenüber gestellt (LUWG, 2006a). Es konnte für u.a. Bentazon, Diuron, MCPA und Mecoprop eine zeitlich verschobene Korrelation der Transporte und dem Abfluss im Neckar, Main, Rhein oder Mosel festgestellt werden. Anfang Mai 2004 gab es „unwetterartige Niederschläge“ und „fast der gesamte Niederschlag im Mai [fiel] zwischen dem 06.05 und 09.05“ (LUWG, 2006a, S. 131). Die Ereignisse in dem entsprechenden Zeitraum in der Selz bestätigen dies (Abbildung C-02-92). Diese Niederschläge führten in den untersuchten Gewässern im Vergleich zum Mai 1999 und 2002³¹ zu Konzentrationen in derselben Größenordnung. Bei drei Wirkstoffen (Bentazon, Dichlorprop, Isoproturon) an mindestens einer Messstation zeigten sich Unterschiede bei deren Konzentrationen. Im Mai 1999 und 2002 war der maximale Abfluss der Selz fast doppelt so hoch wie im Mai 2004. Isoproturon, MCPA und Mecoprop zeigen im Mai 1999 und 2002 im Vergleich zu der Probe vom 17.05.2004 ähnliche Konzentrationen. Das heißt das Verhalten dieser Wirkstoffe in der Selz ist in diesen drei Zeiträumen vergleichbar mit dem in Flüssen mit höherem MQ, wie dem Neckar, Rhein oder Mosel.

³¹ Mai 1999: gleichmäßige Verteilung der Niederschläge über Monat / Mai 2002: Niederschläge innerhalb kürzerer Zeit (LUWG, 2006a, S. 132).

9 Schlussfolgerung

Abflussdaten von 22 Messstationen in zwei verschiedenen Auflösungen und Wasserqualitätsdaten, u.a. PSM-Wirkstoffe, der Selz in Rheinland-Pfalz wurden im Hinblick auf verschiedene Faktoren ausgewertet. Zur ersten untersuchten Hypothese kann gesagt werden, dass die Mehrheit der untersuchten Zeitreihen in Rheinland-Pfalz keinen signifikanten Trend des MQ_{Jahr} aufweisen. Allerdings weisen sechs Stationen (Lineare Regression) bzw. vier Stationen (MK-Test) einen signifikanten Trend auf. Wie in der zweiten Hypothese dargestellt, weisen einige Stationen eine zeitliche Dynamik der hydrologischen Regime auf. Bei diesen Stationen hat sich der MQ_{Monat} im Sommerhalbjahr deutlich gegenüber dem Mittel verringert. Zusätzlich kann eine Abnahme der Pardé-Koeffizienten relativ zum mittleren Regime im Sommerhalbjahr bzw. Zunahme im Winterhalbjahr beobachtet werden. Dies deutet auf eine veränderte saisonale Verteilung des Abflusses hin. Ein signifikanter abnehmender Trend des MQ_{Jahr} kann bei der Selz bei Oberingelheim (1974-2012) festgestellt werden. Parallel zum Abflusstrend, ist ein signifikanter abnehmender Trend der mittleren jährlichen Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe in der Selz zu beobachten (1997-2011). In Abhängigkeit der Jahreszeit und Stoffe konnten Unterschiede bei der Steigung der signifikanten Linearen Regressionen zwischen der Konzentration der Stoffe und dem Q_{PSM} festgestellt werden. Es konnten signifikante Lineare Regressionen zwischen der Konzentration der PSM-Wirkstoffe und dem Q_{PSM} mit negativer Steigung im Frühjahr, Herbst und Winter beobachtet werden. In allen Jahreszeiten kann bei P-Orthophosphat eine negative Steigung festgestellt werden. Dagegen finden sich im Sommer zwei signifikante Lineare Regressionen bei Bentazon und eine Regression bei Tebuconazol im Herbst. Im Frühjahr und Winter sind diese bei Nitrat-N ebenfalls positiv. Bei der Betrachtung der Konzentrationen je nach Abflussquantile deuten sich ähnliche Verhaltensmuster bei Nitrat-N und Bentazon an. Bei ähnlichen untersuchten Eigenschaften und Anwendungsgebieten, ergibt der MWU-Test weniger signifikante Unterschiede in den Jahreszeiten. Die betrachteten Ereignisse in dem untersuchten Zeitraum von 1997 bis 2011 deuten einerseits ein vergleichbares Verhalten bei gleichen spezifischen Eigenschaften an, andererseits zeigen sich einige Ausnahmen. Unter Betrachtung ähnlicher Q_{PSM} konnten in Mischproben vermehrt höhere Konzentrationen festgestellt werden als in Stichproben, wobei Abhängigkeiten von der Jahreszeit und dem Wirkstoff wahrscheinlich sind. Durch die vorliegenden Ergebnisse kann interpretiert werden, dass P-Orthophosphat sich gegenüber dem Q_{PSM} vergleichsweise zu den PSM-Wirkstoffen ähnlicher verhält als zu Nitrat-N. Eine Ausnahme bildet hierbei Bentazon, welches mobil und löslich ist. Die Steigung der

Linearen Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} , sowie die Abhängigkeit von den Quantilen der Q_{PSM} ähneln sich bei Bentazon und Nitrat-N stärker als bei anderen untersuchten Stoffen. Aufgrund der hohen Mobilität und Löslichkeit gelangt Bentazon sowie Nitrat-N häufig über unterirdische Fließwege ins Gewässer. Allerdings weisen MCPA und Mecoprop eine höhere Löslichkeit und vergleichbare Mobilität auf. MCPA und Mecoprop werden im Gegensatz zu Bentazon in Haus- und Kleingärten verwendet, also vermutlich auch in Gebieten mit teilweise höherer Bodenversiegelung.

Für eine Einschätzung des Exportpfades Oberflächenabfluss und möglicherweise damit einhergehende Erosion wäre eine Analyse der Sedimente bzw. Proben aus der „verschlammten“ Sohle der Selz sinnvoll. In Abhängigkeit der spezifischen Eigenschaften der Wirkstoffe sollten sich Unterschiede bei der Konzentration im Wasser und im Sediment finden, was beispielsweise DABROWSKI ET AL. (2002b) und NAVARRO-ORTEGA ET AL. (2010) feststellen konnte. Ohne Referenzgewässer, ist der Einfluss der zeitlichen Veränderung des hydrologischen Regimes der Selz auf die Beziehung zwischen der Konzentration von PSM-Wirkstoffen und dem Q_{PSM} in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, schwierig abschätzbar.

Laut einer regionalen Klimaprojektion (CCLM ; Version 4.8) wird sich der Gebietsniederschlag in Rheinland-Pfalz gegenüber 1971-2000 um ungefähr +14% im Winterhalbjahr und im Durchschnitt -5,5% im Sommerhalbjahr im Zeitraum 2021 bis 2050 ändern. Hierbei wird für die mittlere Lufttemperatur eine Zunahme von 1,2°C im Sommerhalbjahr und 0,9°C im Winterhalbjahr simuliert. (KLIWA, 2012). Dies hat Auswirkungen auf die Landwirtschaft und den Weinbau. Beispielsweise wird ein verstärktes Auftreten von Schädlingen und deren beschleunigte Entwicklungszyklen vermutet (LUWG, 2007). Zusätzlich werden neue Pflanzenkrankheiten und Schädlinge erwartet. Dies ist bereits feststellbar: Die aus Asien stammende Kirschessigfliege befällt große Rebflächen in Süddeutschland (LWA, o.J.). Der Befall der Weinreben durch die japanische Kirschessigfliege (*Drosophila suzukii*) kann durch ein PSM bekämpft werden, welches hoch giftig für Bienen und aquatische Organismen in Gewässern ist (BVL, 2014b). Die veränderte Auftragsmenge von PSM und neu zugelassene PSM beeinflussen die Konzentration dieser Wirkstoffe in Fließgewässern (e.g. KREUGER & TÖRNQVIST, 1998; SCRIBNER ET AL., 2000; NEUMANN ET AL., 2002).

Die Veränderung des Klimas wird die Landwirtschaft und somit den Einsatz von PSM beeinflussen. Dabei ist es schwierig abzuschätzen inwieweit sich die Einflussfaktoren auf die Konzentration der Stoffe in Fließgewässern im Einzelfall auswirken. Das Vorkommen und die

Eintragswege von PSM-Wirkstoffen in Fließgewässern stellen einen komplexen Prozess dar, bei dem viele Einflussfaktoren zusammen wirken. Daher besteht auch in Zukunft noch Forschungsbedarf in diesem Bereich.

Literaturverzeichnis

Programm:

- R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2010: R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0: <http://www.R-project.org>.
- ARNELL, N. W., GOSLING, S. N., 2013: The impacts of climate change on river flow regimes at the global scale. *Global Environmental Change* 486, S. 351–364. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2013.02.010>.
- AUBERT, A.H.; GASCUEL-ODOUX, C.; GRUAU, G.; AKKAL, N.; FAUCHEUX, M.; FAUVEL, Y.; GRIMALDI, C.; HAMON, Y.; JAFFRÉZIE, A.; LECOZ-BOUTNIK, M.; MOLÉNAT, J.; PETITJEAN, P.; RUIZ, L.; MEROT, P., 2013: Solute transport dynamics in small, shallow groundwater-dominated agricultural catchments: insights from a high-frequency, multisolute 10 yr-long monitoring study. *Hydrology and Earth System Sciences* 17, S. 1379-1391. DOI: 10.5194/hess-17-1379-2013.
- BACH, M.; LETZEL, M.; KAUL, U.; FORSTNER, S.; METZNER, G.; KLASMEIER, J.; REICHENBERGER, S.; FREDE, H.G., 2010: Measurement and modeling of bentazone in the river Main (Germany) originating from point and non-point sources. *Water Research* 44, S.3725-3733. DOI: 10.1016/j.watres.2010.04.010.
- BÁRDOSSY, A., CASPARY, H.J., 1990: Detection of Climate Change in Europe by Analyzing European Atmospheric Circulation Patterns from 1881 to 1989. *Theoretical and Applied Climatology* 42, S. 155-167.
- BARNETT, T.P., ADAM, J.C., LETTENMAIER, D.P., 2005: Potential impacts of a warming climate on water availability in snow-dominated regions. *Nature* 438, S. 303-309. DOI: 10.1038/nature04141.
- BERTUZZO, E.; THOMET, M.; BOTTER, G.; RINALDO, A., 2013: Catchment-scale herbicides transport: Theory and application. *Advances in Water Resources* 52, S. 232–242. DOI: 10.1016/j.advwatres.2012.11.007.
- BETTON, C.; WEBB, B.W.; WALLING, D.E., 1991: Recent trends in NO₃-N concentration and loads in British Rivers. *Vienna Symposium, IAHS* 203, S. 169–180.
- BIRSAN, M.-V.; MOLNAR, P.; BURLANDO, P.; PFAUNDLER, M., 2005: Streamflow trends in Switzerland. *Journal of Hydrology* 314 (1-4), S. 312–329. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2005.06.008.
- BJÖRNSSEN BERATENDE INGENIEURE GMBH, 2006: Umsetzung der EU-Wasserrahmenrichtlinie Pilotprojekt Selz „Gewässermorphologie und Lebensräume“ am Beispiel verschiedener Wasserkörper im Einzugsbiet der Selz. *Struktur- und Genehmigungsdirektion Süd Regionalstelle Wasserwirtschaft, Abfallwirtschaft, Bodenschutz Rheinland-Pfalz*, 71 S.
- BORMANN, H., 2010: Runoff regime changes in German rivers due to climate change. *Erdkunde* 64 (3), S. 257-279. 10.3112/erdkunde.2010.03.04
- BREIMANN, L., 2001: Random Forests, *Machine Learning* 45. S. 5-32.
- BVL (BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT), 2014a: Liste der zugelassenen Pflanzenschutzmittel in Deutschland mit Informationen über beendete Zulassungen, Stand: April 2014. *Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit*, 112 S.
- BVL (BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT), 2014b: Verzeichnis zugelassener Pflanzenschutzmittel (Stand der Daten 05.06.2014 & 03.09.2014): <https://portal.bvl.bund.de/psm/jsp/> (abgerufen am 07.07.2014 & 19.09.2014).
- BVL (BUNDESAMT FÜR VERBRAUCHERSCHUTZ UND LEBENSMITTELSICHERHEIT), 2014c: Inlandabsatz und Export von Pflanzenschutzmitteln von 2002 bis 2013.

- http://www.bvl.bund.de/DE/04_Pflanzenschutzmittel/01_Aufgaben/02_ZulassungPSM/03_PSMInlandsabsatzExport/psm_PSMInlandsabsatzExport_node.html (angerufen am 07.07.2014).
- CAPEL, P.D.; LARSON, S.J., 2001: Effect of Scale on the Behavior of Atrazine in Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 35 (4), S. 648–657. DOI: 10.1021/es001220f.
- CAPEL, P.D.; LARSON, S.J.; WINTERSTEIN, T.A., 2001: The behaviour of 39 pesticides in surface waters as a function of scale. *Hydrological Processes* 15 (7), S. 1251–1269. DOI: 10.1002/hyp.212.
- CHANGCHUN, X.; YANING, C.; YUHUI, Y.; XINGMING, H.; YONGPING, S., 2010: Hydrology and water resources variation and its response to regional climate change in Xinjiang. *Journal of Geographical Sciences* 20 (4), S. 599–612. DOI: 10.1007/s11442-010-0599-6.
- CLEVELAND, W. S., 1979: Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots. *Journal of the American Statistical Association* 74 (368), S. 829–836.
- DABROWSKI, J.M.; K.C. PEALL, S.; VAN NIEKERK, A.; REINECKE, A.J.; DAY, J.A.; SCHULZ, R., 2002a: Predicting runoff-induced pesticide input in agricultural sub-catchment surface waters: linking catchment variables and contamination. *Water Research* 36 (20), S. 4975–4984. DOI: 10.1016/S0043-1354(02)00234-8.
- DABROWSKI, J.M.; K.C. PEALL, S.; REINECKE, A.J.; LIESS, M.; SCHULZ, R., 2002b: Runoff-Related Pesticide Input into the Lourens River, South Africa: Basic Data for Exposure Assessment and Risk Mitigation at the Catchment Scale. *Water, Air, and Soil Pollution* 135, S. 265–283.
- DEMUTH, S., (1993). Untersuchungen zum Niedrigwasser in West-Europe. Freiburger Schriften zur Hydrologie, Band 1, Institut für Hydrologie, Freiburg, 205 S.
- DÉRY, S.J.; STAHL, K.; MOORE, R.D.; WHITFIELD, P.H.; MENOUNOS, B.; BURFORD, J.E., 2008: Detection of runoff timing changes in pluvial, nival, glacial rivers in western Canada. *submitted to Water Resources Research*, 37 S.
- DOPPLER, T.; CAMENZULI, L.; HIRZEL, G.; KRAUSS, M.; LÜCK, A.; STAMM, C., 2012: Spatial variability of herbicide mobilisation and transport at catchment scale: insights from a field experiment. *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* 9 (2), S. 2357–2407. DOI: 10.5194/hessd-9-2357-2012.
- DOPPLER, T.; LÜCK, A.; CAMENZULI, L.; KRAUSS, M.; STAMM, C., 2014: Critical source areas for herbicides can change location depending on rain events. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 192, S. 85–94. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.agee.2014.04.003>.
- EASTON, Z.M.; FUKA, D.R.; WALTER, M.T.; COWAN, D.M.; SCHNEIDERMAN, E.M.; STEENHUIS, T.S., 2008: Re-conceptualizing the soil and water assessment tool (SWAT) model to predict runoff from variable source areas. *Journal of Hydrology* 348, S. 279–291. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2007.10.008.
- EC KOMMISSION, 2014: European Commission - Pesticide database Regulation (EC) No 1107/2009: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/?event=homepage (Stand 30.06.2014, abgerufen 02.07.2014)
- EEA (European Environment Agency), 2014: CORINE Land Cover 2006 und Höhenkarte (Stand 08.04.2014): <http://www.eea.europa.eu/> (abgerufen am 01.09.2014).
- GLAWION, R., GLASER, R.; SAURER, H., 2009: Physische Geographie. *Westermann*, 1. Aufl., Braunschweig, 369 S.
- GOMIDES FREITAS, L.; SINGER, H.; MÜLLER, S.R.; SCHWARZENBACH, R.P.; STAMM, C., 2008: Source area effects on herbicide losses to surface waters—A case study in the Swiss Plateau. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 128 (3), S. 177–184. DOI: 10.1016/j.agee.2008.06.014.
- GOUY, V.; DUR, J-C.; CALVET, R.; BELAMIE, R.; CHAPLAIN, V., 1999: Influence of adsorption-desorption phenomena on pesticide run-off from soil using simulated rainfall. *Pesticide Science* 55. S. 175–182.

- GREEN, C.T.; BEKINS, B.A.; KALKHOFF, S.J.; HIRSCH, R.M.; LIAO, L.; BARNES, K.K., 2014: Decadal surface water quality trends under variable climate, land use, and hydrogeochemical setting in Iowa, USA. *Water Resources Research* 50, DOI: 10.1002/2013WR014829.
- GREGOIRE, C.; ELSAESSER, D.; HUGENOT, D.; LANGE, J.; LEBEAU, T.; MERLI, A.; MOSE, R.; PASSEPORT, E.; PAYRAUDEAU, S.; SCHÜTZ, T.; SCHULZ, R.; TAPIA-PADILLA, G.; TOURNEBIZE, J.; TREVISAN, M.; WANKO, A., 2008: Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. *Environmental Chemistry Letters* DOI: 10.1007/s10311-008-0167-9.
- GRYNKIEWICZ, M.; POLKOWSKA, Ż.; GÓRECKI, T.; NAMIEŚNIK, J., 2001: Pesticides in precipitation in the Gdańsk region (Poland). *Chemosphere* 43, S. 303-3012.
- GÜCKER, B. & PUSCH, M.T., 2006: Regulation of nutrient uptake in eutrophic lowland streams, *Limnology and Oceanography* 51 (3), S. 1443-1453.
- GUDMUNDSSON, L.; TALLAKSEN, L.M.; STAHL, K.; FLEIG A.K., 2011: Low-frequency variability of European runoff. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 15, S. 2853–2869. DOI: 10.5194/hess-15-2853-2011.
- HÄFNER, M., 2002: Strategien zur Bewertung des Grundwassergefährdungspotenzials bentazonhaltiger Pflanzenschutzmittel. *Gesunde Pflanzen* 54 (5), S. 153-169.
- HANNAFORD, J.; BUYS, G., 2012: Trends in seasonal river flow regimes in the UK. *Journal of Hydrology* 475, S. 158–174. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.09.044.
- HANNAFORD, J.; BUYS, G.; STAHL, K.; TALLAKSEN, L.M., 2013: The influence of decadal-scale variability on trends in long European streamflow records. *Hydrology and Earth System Sciences*. 17, S. 2717–2733. DOI: 10.5194/hess-17-2717-2013.
- HELSEL, D.R., HIRSCH, R.M., 2002: Book 4, Hydrologic Analysis and Interpretation - Chapter A3 Statistical Methods in Water Resources. *U.S. Department of the Interior Gale A. Norton, U.S. Geological Survey*, 510 S.
- HILLEBRAND, O., NÖDLER, K., GEYER, T., LICHA, T., 2014: Investigating the dynamics of two herbicides at a karst spring in Germany: Consequences for sustainable raw water management. *Science of the Total Environment* 482-483, S. 193-200. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.11>
- HIRSCH, R.M., SLACK, J.R., 1984: A Nonparametric Trend Test for Seasonal Data Serial Dependence. *Water Resources Research* 20 (6), S. 727-732.
- HISDAL, H.; STAHL, K.; TALLAKSEN, L.K.; DEMUTH, S., 2001: Have streamflow droughts in Europe become more severe or frequent? *International Journal of Climatology* 21, S. 317–333. DOI: 10.1002/joc.619.
- HO, T.K., 1998: The Random Subspace Method for Construction Decision Forests. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 20 (8), S. 832-844.
- HOLLANDER, M., WOLFE, D.A., CHICKEN, E., 2013: Nonparametric Statistical Methods. *John Wiley & Sons*, 3. Aufl., Hoboken, 848 S.
- HOLVOET, K.M.; SEUNTJENS, P.; VANROLLEGHEM, P.A., 2007: Monitoring and modeling pesticide fate in surface waters at the catchment scale. *Ecological Modelling* 209 (1), S. 53–64. DOI: 10.1016/j.ecolmodel.2007.07.030.
- HUBER, A., BACH, M., FREDE, H.G., 1998: Modeling pesticide losses with surface runoff in Germany. *The Science of the Total Environment* 223, S. 177-191.
- HUNTINGTON, T.G., 2006: Evidence for intensification of the global water cycle: Review and synthesis. *Journal of Hydrology* 319 (1-4), S. 83–95. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2005.07.003.
- HYER, K.E.; HORNBERGER, G.M.; HERMAN, J.S., 2001: Processes controlling the episodic streamwater transport of atrazine and other agrichemicals in an agricultural watershed. *Journal of Hydrology* 254 (1-4), S. 47–66. DOI: 10.1016/S0022-1694(01)00497-8.
- Infoservice+Pflanzenschutz (abgerufen am 20.09.2014).

- KAHYA, E.; KALAYCI, S., 2004: Trend analysis of streamflow in Turkey. *Journal of Hydrology* 289 (1-4), S. 128–144. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2003.11.006.
- KHALIQ, M.N.; OUARDA, T.; GACHON, P., 2009: Identification of temporal trends in annual and seasonal low flows occurring in Canadian rivers: The effect of short- and long-term persistence. *Journal of Hydrology* 369 (1-2), S. 183–197. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.02.045.
- KLIWA (ARBEITSKREIS: KLIMAVERÄNDERUNG UND KONSEQUENZEN FÜR DIE WASSERWIRTSCHAFT), o.J.: Langzeitverhalten der Schneedecke in Baden-Württemberg und Bayern. KLIWA-Projekt A 1.1.4 "Flächendeckende Analyse des Langzeitverhaltens verschiedener Schneedeckenparameter in Baden-Württemberg und Bayern". *Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg; Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft; Deutscher Wetterdienst (Arbeitskreis KLIWA)* Heft 6, 76 S.
- KLIWA (ARBEITSKREIS: KLIMAVERÄNDERUNG UND KONSEQUENZEN FÜR DIE WASSERWIRTSCHAFT), 2003: Langzeitverhalten der mittleren Abflüsse in Baden-Württemberg und Bayern. KLIWA-Projekt A 2.1.2 "Analyse zum Langzeitverhalten der mittleren jährlichen und monatlichen Abflüsse". *Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Deutscher Wetterdienst (Arbeitskreis KLIWA)* Heft 3, 94 S.
- KLIWA (ARBEITSKREIS: KLIMAVERÄNDERUNG UND KONSEQUENZEN FÜR DIE WASSERWIRTSCHAFT), 2012: Klimawandel im Süden Deutschlands Ausmaß - Auswirkungen - Anpassung. *Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg; Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft; Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz; Deutscher Wetterdienst (Arbeitskreis KLIWA)*, 24 S.
- KONSTANTINOOU, I.K.; HELA, D.G.; ALBANIS, T.A., 2006: The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution* 141 (3), S. 555–570. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.07.024.
- KRASOVSKAIA, I.; ARNELL, N.W.; GOTTSCHALK, L., 1994: Flow regimes in northern and western Europe: development and application of procedures for classifying flow regimes. In FRIEND'94: Flow Regimes from International Experimental and Network Data. *The International Association of Hydrological Sciences (IHAS)* 221, S. 185–192.
- KRASOVSKAIA, I.; GOTTSCHALK, L., 2002: River flow regimes in a changing climate. *Hydrological Sciences Journal* 47 (4), S. 597–609. DOI: 10.1080/02626660209492962.
- KREUGER, J., 1998: Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990–1996. *Science of The Total Environment* 216 (3), S. 227–251. DOI: 10.1016/S0048-9697(98)00155-7.
- KREUGER, J.; TÖRNQVIST, L., 1998: Multiple regression analysis of pesticide occurrence in streamflow related to pesticide properties and quantities applied. *Chemosphere* 37 (2), S. 189–207. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00037-X.
- LARSON, S.J.; GILLIOM, R.J.; CAPEL, P.D., 1999: Pesticides in Streams of the United States -Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program. Hg. v. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report. Sacramento, Californien (98-4222).
- LEU, C.; SINGER, H.; STAMM, C.; MÜLLER, S.R.; SCHWARZENBACH, R.P., 2004: Variability of Herbicide Losses from 13 Fields to Surface Water within a Small Catchment after a Controlled Herbicide Application. *Environmental Science & Technology* 38 (14), S. 3835–3841.
- LIAN, A., WIENER, M., 2002: Classification and Regression by randomForest. *R News* 2/3, S.18-22.
- LINS, H.F.; SLACK, J.R., 1999: Streamflow trends in the United States. *Geophys. Res. Lett.* 26 (2), S. 227–230.
- LORENZO-LACRUZ, J.; VICENTE-SERRANO, S.M.; LÓPEZ-MORENO, J.I.; MORÁN-TEJEDA, E.; ZABALZA, J., 2012: Recent trends in Iberian streamflows (1945–2005). *Journal of Hydrology* 414-415, S. 463–475. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2011.11.023.

- LUBW (LANDESANSTALT FÜR UMWELT, MESSUNGEN UND NATURSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG), 2007: Überwachungsergebnisse prioritäre Stoffe und spezifische Schadstoffe (Pflanzenschutzmittel) - Chemisches Monitoring der Fließgewässer gemäß EG-Wasserrahmenrichtlinie. *Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg*, 14 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT), 2005: Blätter vom Hydrologischen Atlas. <http://www.luwg.rlp.de/Service/Downloads/Wasserwirtschaft/Hydrologischer-Atlas/> (abgerufen am 10.09.2014).
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2006a: Jahresbericht 2004 des Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz. *Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz*, Bericht 01/2005, 184 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2006b: Organische Spurenstoffe in rheinland-pfälzischen Fließgewässern 1985-2003. *Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz*, Bericht 12/2006, 261 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2006c: Pflanzenschutzmittelwirkstoffe (PSM) in 6 rheinland-pfälzischen Kläranlagenabläufen 2003. *Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz*, Bericht 13/2006, 72 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2007a: Grundwasserbericht 2007. *Ministerium für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz Rheinland-Pfalz*, 86 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2007b: Klimabericht Rheinland-Pfalz 2007. *Ministerium für Umwelt, Forsten und Verbraucherschutz Rheinland-Pfalz*, 184 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2009: Operative Überwachung nach der EG-Wasserrahmenrichtlinie - PSM-Wirkstoffe in rheinland-pfälzischen Nebengewässern 2004-2006 - Messergebnisse, Bewertung, Darstellung. *Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz*, Bericht 4/2009, 93 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2011a: PSM-Wirkstoffe in Oberflächengewässern - Ergebnisse und Bewertungen der Messprogramme 2008/2009. *Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz*, Bericht 7/2010, 161 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2011b: Jahresbericht 2010 des Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz. *Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz*, Bericht 1/2011, 163 S.
- LUWG (LANDESAMT FÜR UMWELT, WASSERWIRTSCHAFT UND GEWERBEAUF SICHT RHEINLAND-PFALZ), 2012: Pflanzenschutzmittel- und Arzneimittelwirkstoffe in rheinland-pfälzischen Fließgewässern 2010 - Summarische Betrachtung der Wirkstoffgruppen. *Landesamt für Umwelt, Wasserwirtschaft und Gewerbeaufsicht Rheinland-Pfalz*, Kurzbericht 08/2012, 33 S.
- LWA (AMT FÜR LANDWIRTSCHAFT ORTENAUKEIS), o.J.: Infoservice Pflanzenschutz im Ortenaukreis. <https://www.landwirtschaft-bw.info/pb/MLR.ULBOG,Lde/Startseite/Fachinformationen/> (abgerufen am 20.09.2014).
- LYON, S.W.; MCHALE, M.R.; WALTER, M.T.; STEENHUIS, T.S., 2006: The impact of runoff generation mechanisms on the location of critical source areas. *Journal of the American Water Resources Association* 04134, S. 793-804.

- MANN, H.B., WHITNEY, D.R., 1947: On a Test of Whether one of Two Random Variables is Stochastically Larger than the Other. *The Annals of Mathematical Statistics* 18 (1), S.50-60.
- MEYER, B.; PAILLER, J.-Y.; GUIGNARD, C.; HOFFMANN, L.; KREIN, A., 2011: Concentrations of dissolved herbicides and pharmaceuticals in a small river in Luxembourg. *Environ Monit Assess* 180, S. 127-146. DOI: 10.1007/s10661-010-1777-9.
- MOLENAT, J., GASCUEL-ODOUX, C., RUIZ, L., GRUAU, G., 2008: Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agriculture headwater catchment (France). *Journal of Hydrology* 348, S. 363-378. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2007.10.005.
- MONCADA, A., 2004: Environmental Fate Reviews Diuron. *California Department of Pesticide Regulation*. <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/diuron.pdf>. 11 S.
- MORAN, M.D., 2003: Arguments for Rejecting the Sequential Bonferroni in Ecological Studies. *Oikos* 100 (2), S.403-405.
- MORÁN-TEJEDA, E.; LÓPEZ-MORENO, J.I.; CEBALLOS-BARBANCHO, A.; VICENTE-SERRANO, S.M., 2011: River regimes and recent hydrological changes in the Duero basin (Spain). *Journal of Hydrology* 404, S. 241–258. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2011.04.034.
- MÜLLER, K.; STENGER, R.; RAHMAN, A., 2006: Herbicide loss in surface runoff from a pastoral hillslope in the Pukemanga catchment (New Zealand): Role of pre-event soil water content. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 112, S. 381-390. DOI: 10.1016/j.agee.2005.08.027.
- MUNN, M.D.; GRUBER, S., 1997: The relationship between land use and organochlorine compounds in streambed sediment and fish in the Central Columbia Plateau, Washington and Idaho, USA. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16 (9), S. 1877–1887.
- MUNZ, N.; LEU, C.; WITTMER, I., 2012: Pestizidmessungen in Fließgewässern. *Aqua & Gas* (11), S. 32–41.
- NAVARRO, A.; TAULER, R.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D., 2010: Occurrence and transport of pesticides and alkylphenols in water samples along the Ebro River Basin. *Journal of Hydrology* 383 (1-2), S. 18–29. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.06.039.
- NAVARRO-ORTEGA, A.; TAULER, R.; LACORTE, S.; BARCELÓ, D., 2010: Occurrence and transport of PAHs, pesticides and alkylphenols in sediment samples along the Ebro River Basin. *Journal of Hydrology* 383 (1-2), S. 5–17. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2009.12.031.
- NEUMANN, M.; SCHULZ, R.; SCHÄFER, K.; MÜLLER, W.; MANNHELLER, W.; LIESS, M., 2002: The significance of entry routes as point and non-point sources of pesticides in small streams. *Water Research* 36, S. 835–842.
- PATTY, L. & GUYOT, C., 1995: Analytical Methods for the Determination of Isoproturon and Diflufenican Residues in Runoff and Soil, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 55, S. 802-809.
- PATTY, L.; RÉAL, B.; GRIL, J., 1997: The Use of Grassed Buffer Strips to Remove Pesticides, Nitrate and Soluble Phosphorus Compounds from Runoff Water. *Pesticide Science* 49, S. 243–251.
- PHILLIPS, P.J. & BODE, R.W., 2004: Pesticides in surface water runoff in south-eastern New York State, USA: seasonal and stormflow effects in concentrations. *Pest Management Sciences* 60, S. 531-543. DOI: 10.1002/ps.879.
- PIONKE, H.B.; GBUREK, W.J.; SHARPLEY, A.N., 2000: Critical source area controls on water quality in an agricultural watershed located in the Chesapeake Basin. *Ecological Engineering* 14, S. 325-335.
- PPDB, 2014: Pesticide Properties DataBase (PPDB) der University of Hertfordshire. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm> (abgerufen am 17.07.2014 & 16.09.2014).
- RABIET, M.; MARGOUM, C.; GOUY, V.; CARLUER, N.; COQUERY, M., 2010: Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment – Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution* 158 (3), S. 737–748. DOI: 10.1016/j.envpol.2009.10.014.

- REICHENBERGER, S.; BACH, M.; SKITSCHAK, A.; FREDE, H.-G., 2007: Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of The Total Environment* 384 (1-3), S. 1–35. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2007.04.046.
- REVITT, D.M.; ELLIS, J.B.; LLEWELLYN, N.R., 2002: Seasonal removal of herbicides in urban runoff. *Urban Water* 4, S. 13-19.
- RIISE, G.; LUNDEKVAM, H.; WU, Q.L.; HAUGEN, L.E.; MULDER, J., 2004: Loss of pesticides from agricultural fields in SE Norway - runoff through surface and drainage water. *Environmental Geochemistry and Health* 26, S. 269-276.
- SCHULZ, R.; KC PEALL, S.; DABROWSKI, J.M.; REINECKE, A.J., 2001: Current-use insecticides, phosphates and suspended solids in the Lourens River, Western Cape, during the first rainfall event of the wet season. *Water SA* 27 (1), S. 65–70.
- SCRIBNER, E.A.; BATTAGLIN, W.A.; GOOLSBY, D.A.; THURMAN, E., 2000: Changes in herbicide concentrations in Midwestern streams in relation to changes in use, 1989–1998. *Science of The Total Environment* 248 (2-3), S. 255–263. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00547-1.
- SEITZ, T., HOFFMANN, M.G., KRÄHMER, H., 2003: Chemische Unkrautbekämpfung - Herbizide für die Landwirtschaft. *Chemie in unserer Zeit* 37 (2), S. 112-126. DOI: 10.1002/ciuz.200300279.
- SEN, P.K., 1968: Estimates of the Regression Coefficient Based on Kendall's Tau. *Journal of the American Statistical Association* 63 (324), S. 1379-1389.
- SGD SÜD (STRUKTUR- UND GENEHMIGUNGSDIREKTION SÜD), o.J.: Abschlussbericht zu den Fischbestanderhebungen im Rahmen des FIAF (Finanzinstrument zur Ausrichtung der Fischerei) durch die Europäische Union, *Struktur- und Genehmigungsdirektion Süd Obere Fischereibehörde*, Neustadt an der Weinstraße, 6 S.
- SHORTHOUSE, C.; ARNELL, N., 1999: The Effects of Climatic Variability on Spatial Characteristics of European River Flows. *Physics and Chemistry of the Earth (Part B)* 24 (1-2), S. 7–13.
- SIEBERS, J.; BINNER, R.; WITTICH, K-P., 2003: Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops. *Chemosphere* 51, S. 397-407. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00820-2.
- SINNIGER, J. & NIEDERHAUSER, P., 2012: Pestiziduntersuchungen bei den Hauptmessstellen Furtbach bei Würenlos und Aabach bei Mönchaltorf im Jahr 2011. *Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft Abteilung Gewässerschutz*, 72 S.
- SQUILLACE, P.J.; THURMAN, E., 1992: Herbicide Transport in Rivers: Importance of Hydrology and Geochemistry in Nonpoint-Source Contamination. *Environ. Sci. Technol.* 26 (3), S. 538–545.
- STADTVERWALTUNG BAD DÜRKHEIM, o.J.: Internetauftritt der Stadt Bad-Dürkheim. <http://www.bad-duerkheim.de/offenlegung-und-renaturierung-der-isenach> (abgerufen am 08.08.2014).
- STAHL, K.; HISDAL, H.; HANNAFORD, J.; TALLAKSEN, L.M.; VAN LANEN, H.; SAUQUET, E.; DEMUTH, S.; FENDEKOVA, M.; JÓDAR, J., 2010: Streamflow trends in Europe: evidence from a dataset of near-natural catchments. *Hydrology and Earth System Sciences*. 14, S. 2367–2382. DOI: 10.5194/hess-14-2367-2010.
- STEWART, I.T., CAYAN, D.R., DETTINGER, M.D., 2005: Changes toward Earlier Streamflow Timing across Western North America. *Journal of Climate* 18, S. 1136-1155.
- THURMAN, E.M.; GOOLSBY, D.A.; MEYER, M.T.; KOLPIN, D.W., 1991: Herbicides in Surface Waters of the Midwestern United States: The Effect of Spring Flush. *Environmental Science & Technology* 25 (10), S. 1794–1796.
- TOXNET, o.J.: Toxicology Data Network der U.S. National Library of Medicine: <http://toxnet.nlm.nih.gov/> (abgerufen am 08.07.2014).

- UBA (UMWELTBUNDESAMT FÜR MENSCH UND UMWELT), o.J.: Emissionsminderung für prioritäre und prioritär gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie - Stoffdatenblätter, *Umweltbundesamt*, Texte 29/07, 483 S.
- UMWELTDATEN NÜRNBERG, o.J.: <http://umweltdaten.nuernberg.de/fliessgewaesser/th-heuss-bruecke/orthophosphat-p.html> (abgerufen am 03.09.2014).
- VRYZAS, Z.; VASSILIOU, G.; ALEXOUDIS, C.; PAPADOPOULOU-MOURKIDOU, E., 2009: Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. *Water Research* 43 (1), S. 1–10. DOI: 10.1016/j.watres.2008.09.021.
- WASSERWIRTSCHAFTSVERWALTUNG RLP, 2013: Grundwasser-Immissions-Kataster von Rheinland-Pfalz. <http://www.geoportal-wasser.rlp.de/servlet/is/8185/> (abgerufen am 10.09.2014).
- WASSERWIRTSCHAFTSVERWALTUNG RLP, o.J. : <http://www.wasser.rlp.de/servlet/is/391/> (abgerufen am 12.9.2014).
- WAUCHOPE, R.D., 1978: Pesticide Content of Surface Water Draining from Agricultural Fields-A Review. *Journal of Environmental Quality* 7 (4), S. 459–472.
- WESTMACOTT, J.R.; BURN, D.H., 1997: Climate change effects on the hydrologic regime within the Churchill-Nelson River Basin. *Journal of Hydrology* 202, S. 263–279.
- WILCOXON, F., 1945: Individual Comparisons by ranking Methods. *Biometrics Bulletin* 1 (6), S.80-83.
- WILSON, D.; HISDAL, H.; LAWRENCE, D., 2010: Has streamflow changed in the Nordic countries Recent trends and comparisons to hydrological projections. *Journal of Hydrology* 394, S. 334–346. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2010.09.010.
- WITTMER, I.K.; SCHEIDEGGER, R.; BADER, H.-P.; SINGER, H.; STAMM, C., 2011: Loss rates of urban biocides can exceed those of agricultural pesticides. *Science of The Total Environment* 409 (5), S. 920–932. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2010.11.031.
- WRIEDT, G.; SPINDLER, J.; NEEF, T.; MEIBNER, R.; RODE, M., 2007: Groundwater dynamics and channel activity as major controls of in-stream nitrate concentrations in a lowland catchment system?. *Journal of Hydrology* 343, S. 154-168. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2007.06.010.
- YUE, S., PILON, P., CAVADIAS, G., 2002a: Power of the Mann-Kendall and Spearman's rho test for detecting monotonic trends in hydrological series. *Journal of Hydrology* 259, S. 254-271.
- YUE, S., PILON, P., PHINNEY, B., CAVADIAS, G., 2002b: The influence of autocorrelation on the ability to detect trend in hydrological series. *Hydrological Processes* 16, S.1807-1829.
- YUE, S., WANG, C.Y., 2002: Applicability of prewhitening to eliminate the influence of serial correlation on the Mann-Kendall test. *Water Resources Research* 38 (6), S. 4-1-4-7. DOI: 10.1029/2001WR000861.
- ZANARDO, S.; BASU, N.B.; BOTTER, G.; RINALDO, A.; RAO, P. S. C., 2012: Dominant controls on pesticide transport from tile to catchment scale: Lessons from a minimalist model. *Water Resources Research*. 48 (4), S. n/a. DOI: 10.1029/2010WR010088.
- ZHANG, X.; HARVEY, K.D.; HOGG, W.D.; YUZYK, T.R., 2001: Trends in Canadian streamflow. *Water Resources Research* 37 (4), S. 987–998.

Anhang A - Abbildungen

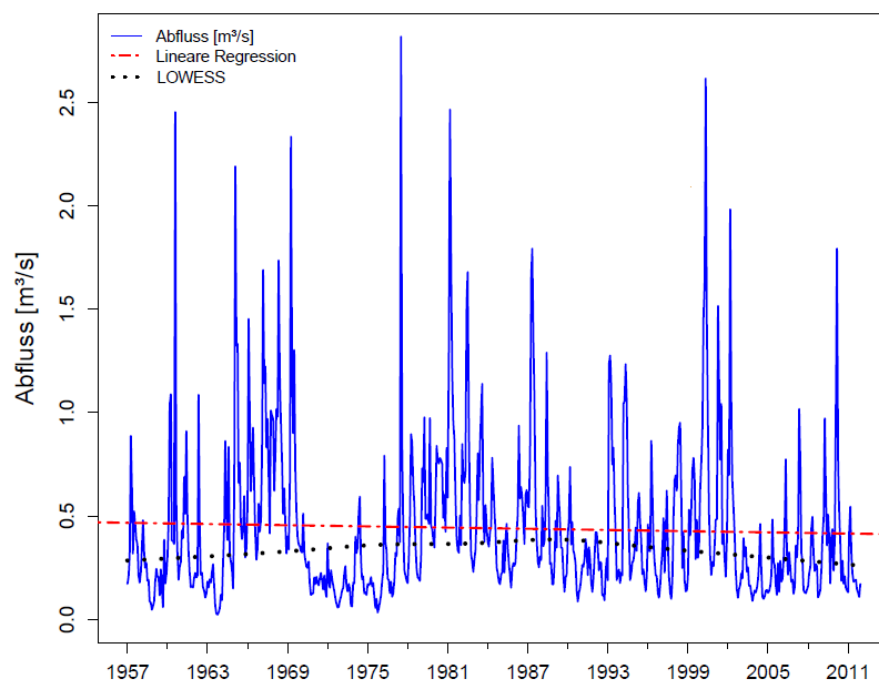


Abbildung A-1 mittlere monatliche Abfluss [m³/s] (blaue Linie) des Wiesbaches bei Gensingen von 1957 bis 2012 und dargestellt die Lineare Regression (rot) und LOWESS (schwarz).

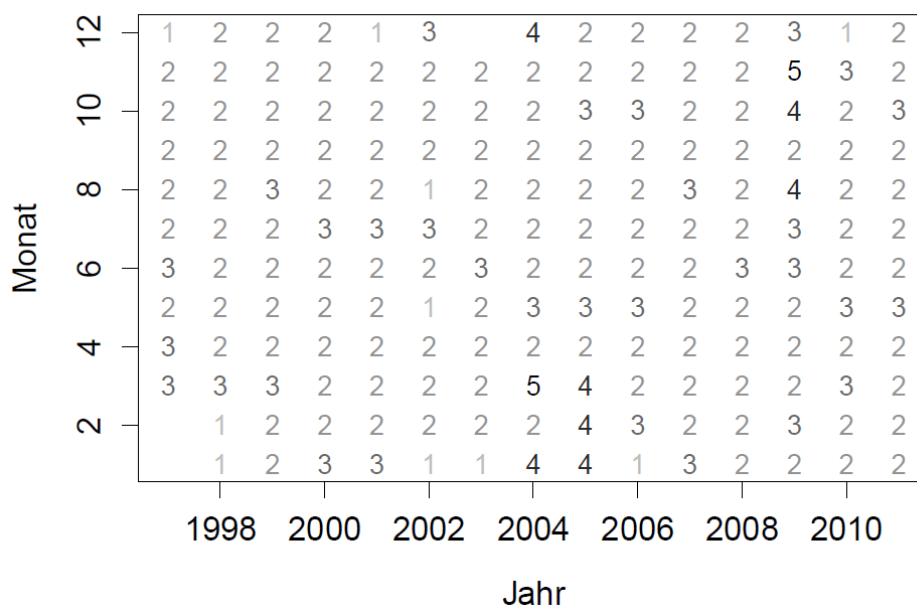


Abbildung A-2 Probenanzahl pro Monat und Jahr von Bentazon, MCPA und Mecoprop in der Selz.

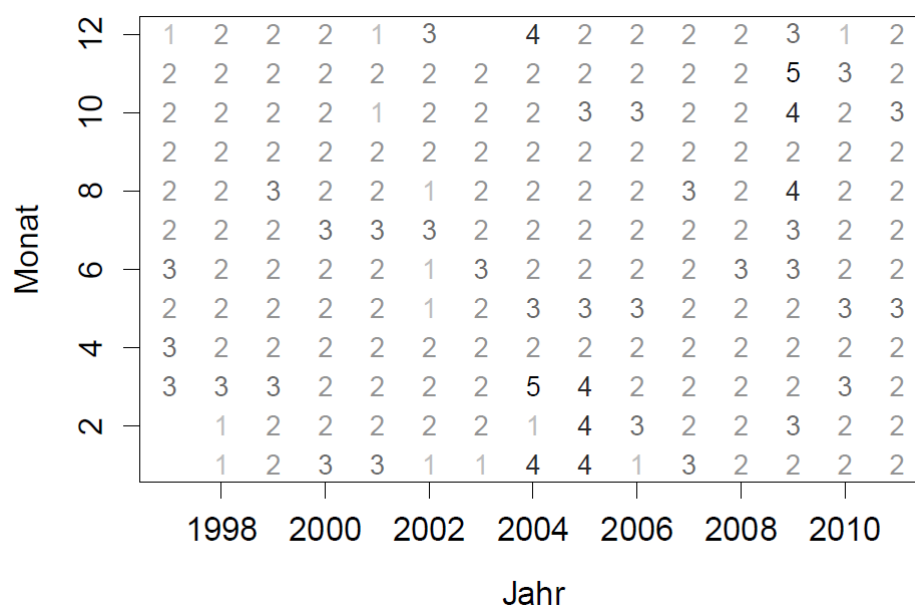


Abbildung A-3 Probenanzahl pro Monat und Jahr von Diuron und Isoproturon in der Selz.

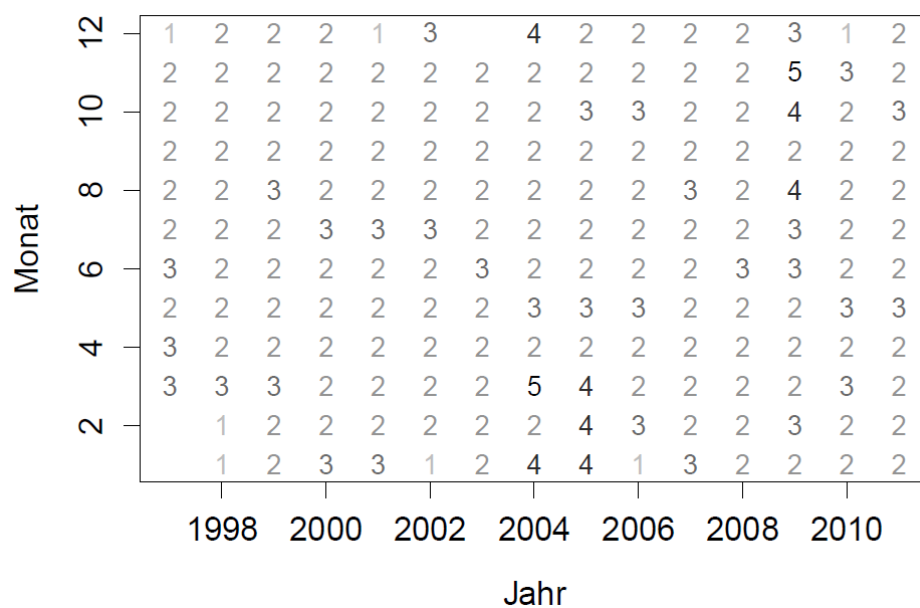


Abbildung A-4 Probenanzahl pro Monat und Jahr von Tebuconazol in der Selz.

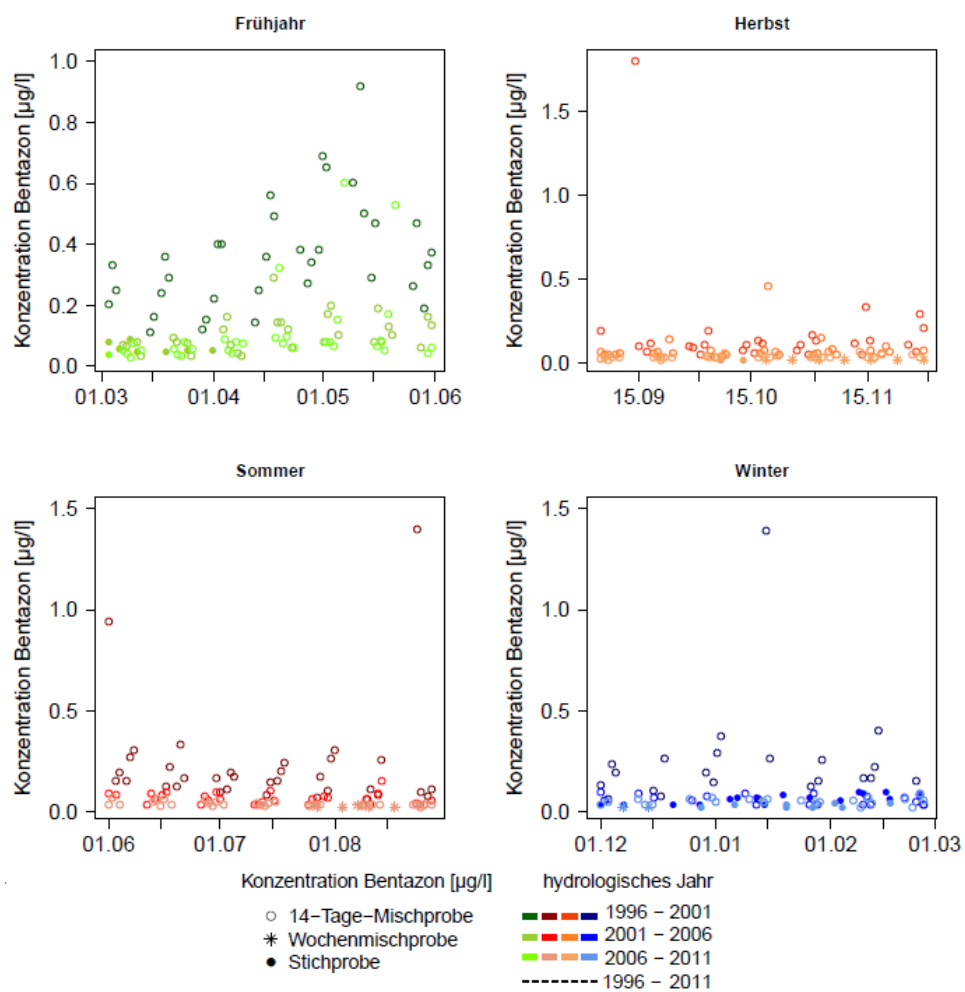


Abbildung A-5 Konzentration von Bentazon [µg/l] (differenziert nach der Probenart) über die Monate von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten.

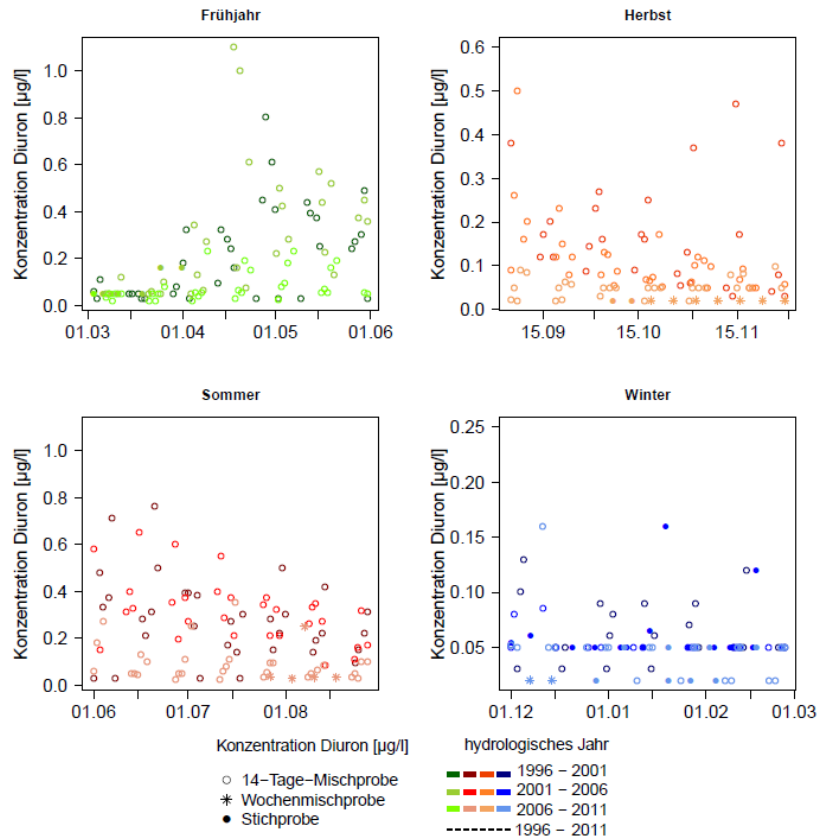


Abbildung A-6 Konzentration von Diuron [µg/l] (differenziert nach der Probenart) über die Monate von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten.

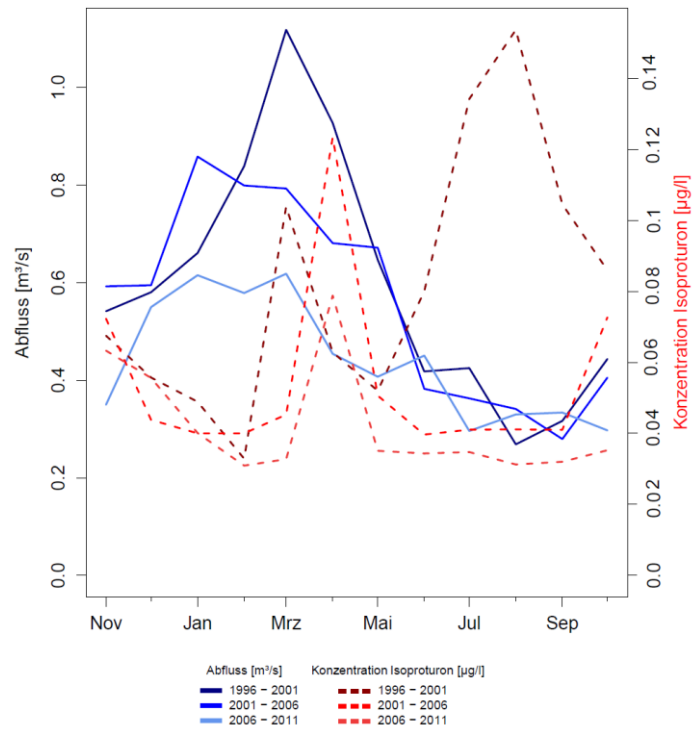


Abbildung A-7 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m³/s]) der Selz von 1996 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Isoproturon [µg/l] (hell bis dunkel rote, gestichelte Linie).

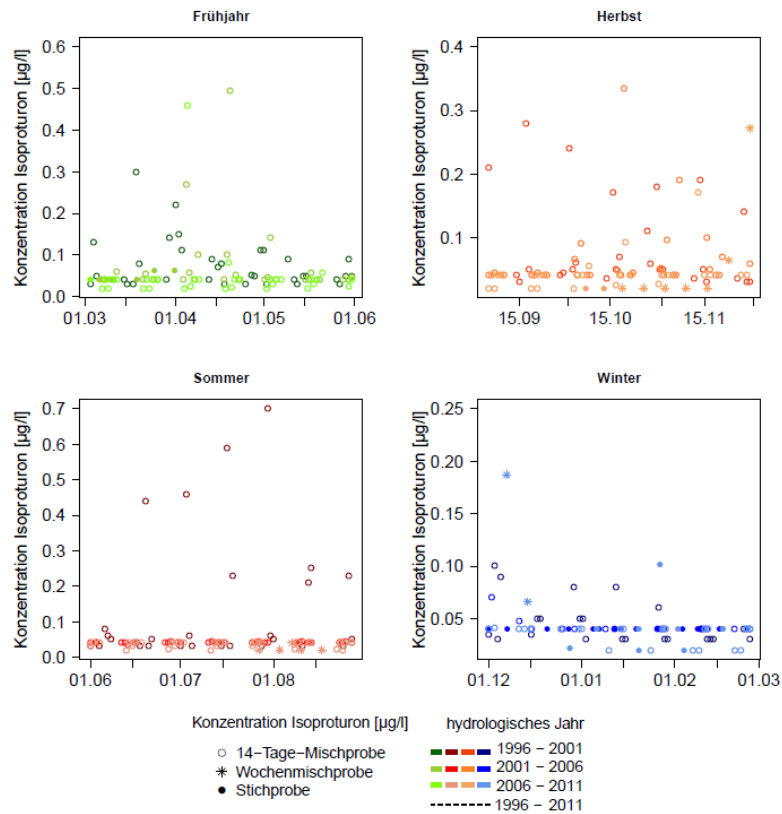


Abbildung A-8 Konzentration von Isoproturon [µg/l] (differenziert nach der Probenart) über die Monate von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und vier meteorologischen Jahreszeiten.

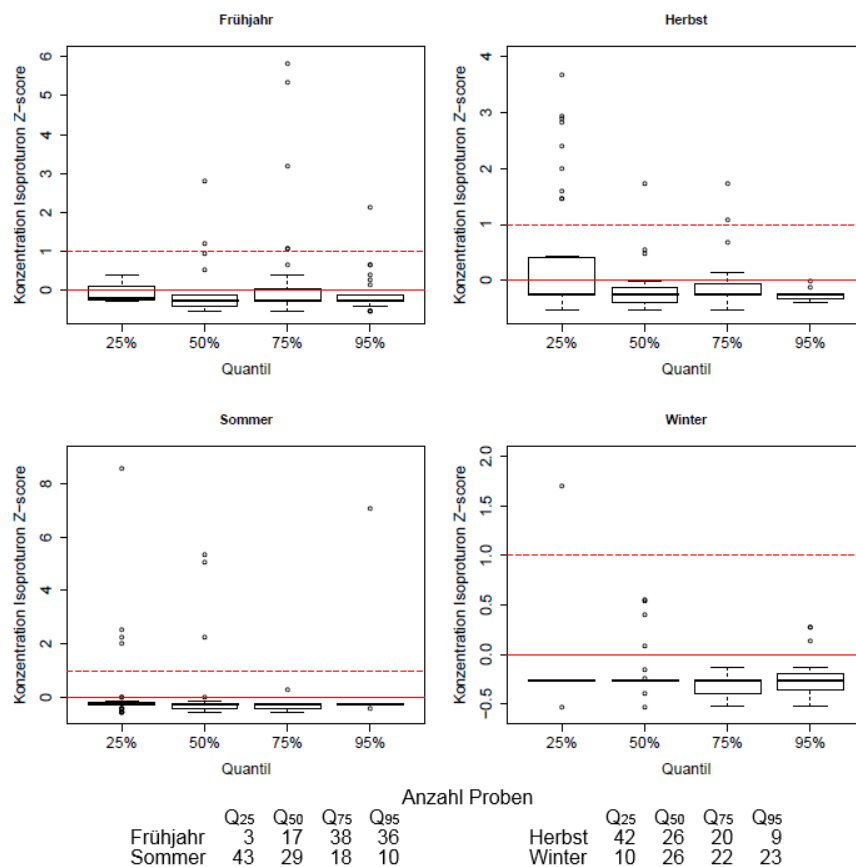


Abbildung A-9 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Isoproturon (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des QPSM und nach den vier meteorologischen

Jahreszeiten, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie), die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie) und extreme Ausreißer (Pfeil mit zugehörigem Wert).

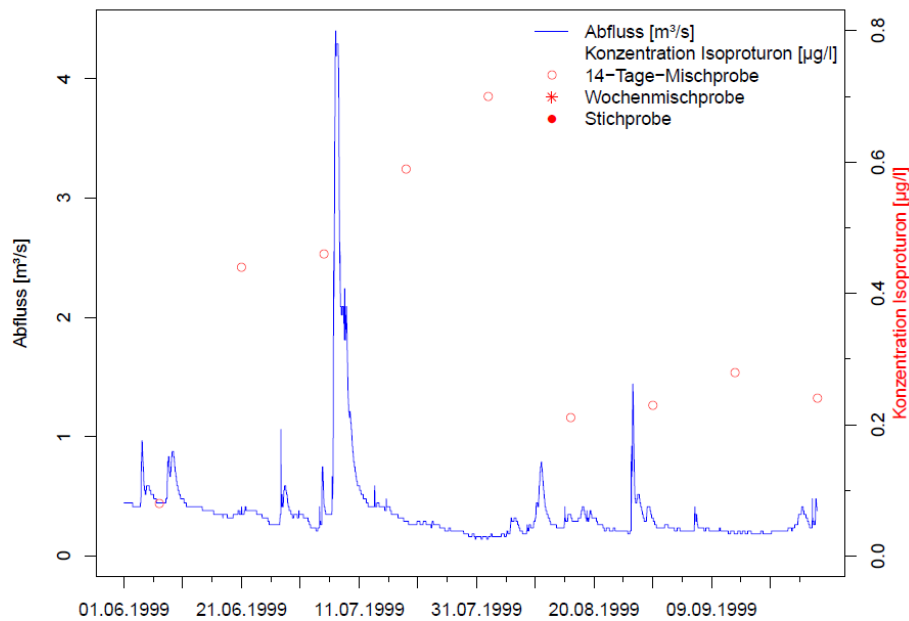


Abbildung A-10 Abfluss der Selz [m^3/s] (15-min Auflösung, blaue Linie) und Konzentration von Isoproturon [$\mu\text{g}/\text{l}$] (Punkte) vom Juni 1999 bis September 1999.

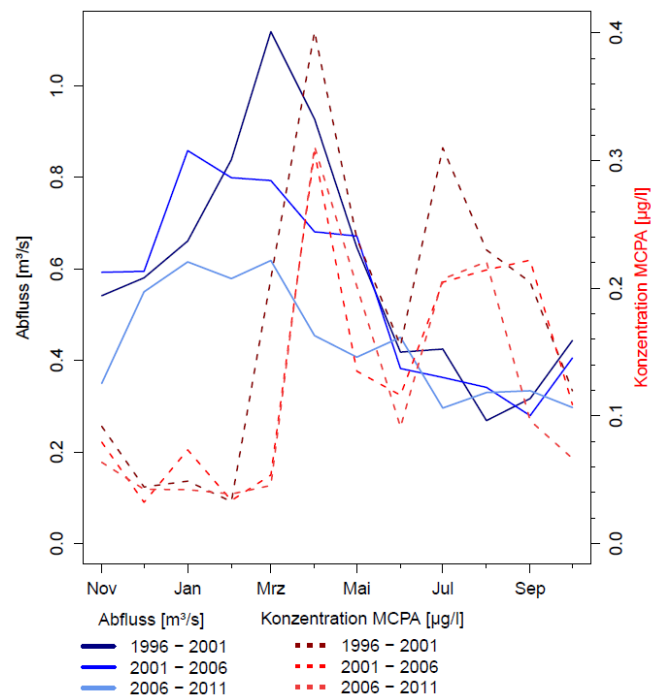


Abbildung A-11 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) der Selz von 1996 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von MCPA [$\mu\text{g}/\text{l}$] (hell bis dunkel rote, gestrichelte Linie).

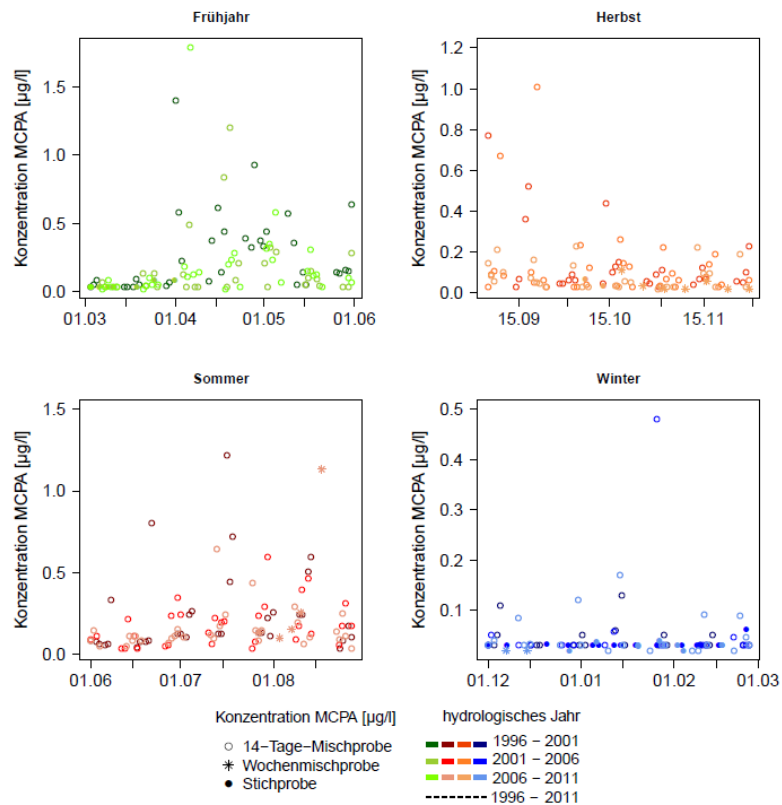


Abbildung A-12 Konzentration von MCPA [µg/l] (differenziert nach der Probenart) über die Monate von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten.

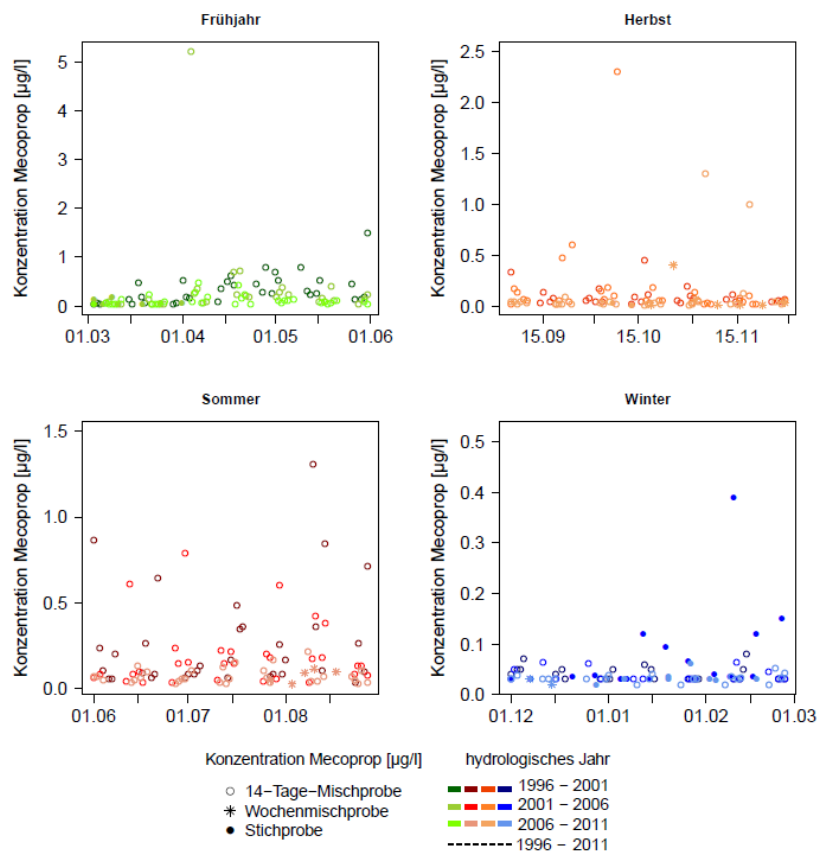


Abbildung A-13 Konzentration von Mecoprop [µg/l] (differenziert nach der Probenart) über die Monate von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und vier meteorologischen Jahreszeiten.

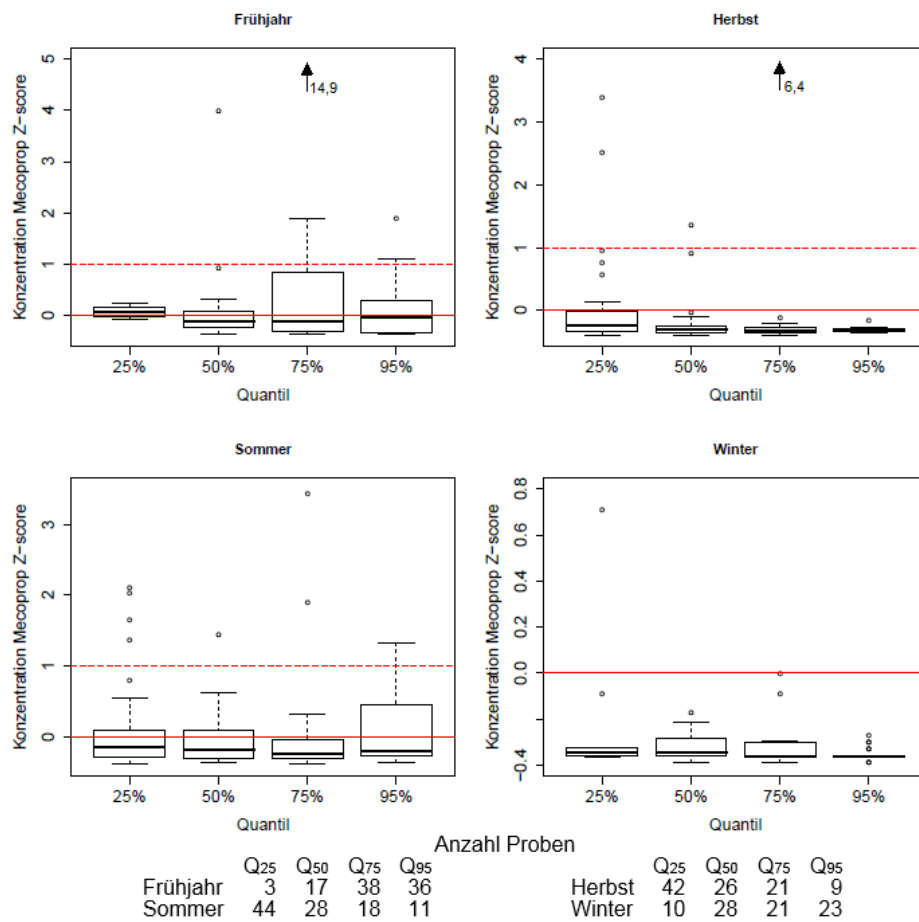


Abbildung A-14 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von Mecoprop (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM} und nach den vier meteorologischen Jahreszeiten, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie), die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie) und extreme Ausreißer (Pfeil mit zugehörigem Wert).

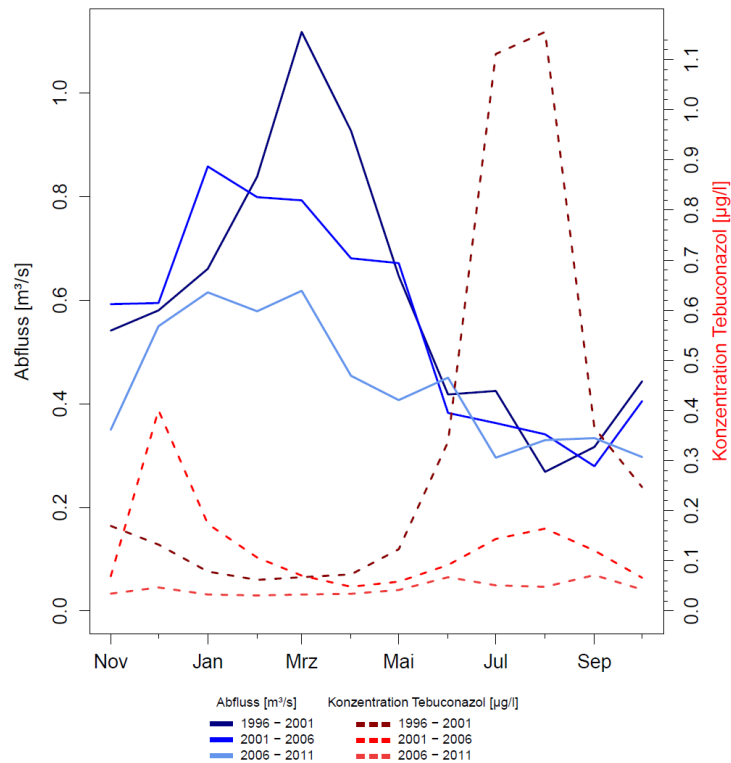


Abbildung A-15 in drei Zeiträumen (über fünf hydrologische Jahre) gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) der Selz von 1996 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Tebuconazol [$\mu g/l$] (hell bis dunkel rote, gestrichelte Linie).

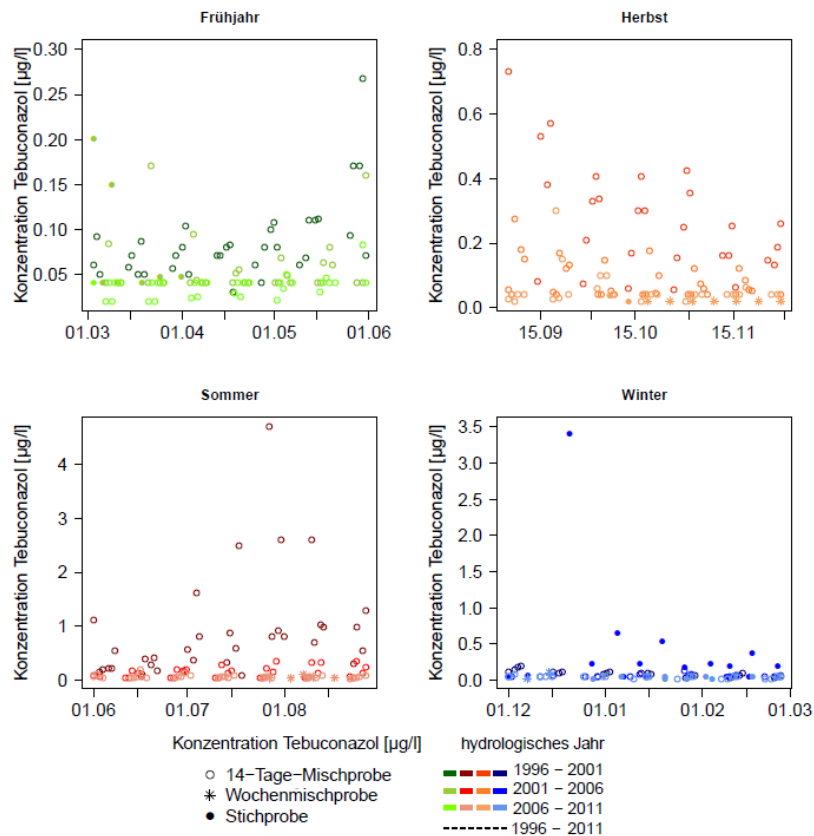


Abbildung A-16 Konzentration von Tebuconazol [$\mu g/l$] (differenziert nach der Probenart) über die Monate von 1996 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in drei Zeiträume und vier meteorologischen Jahreszeiten.

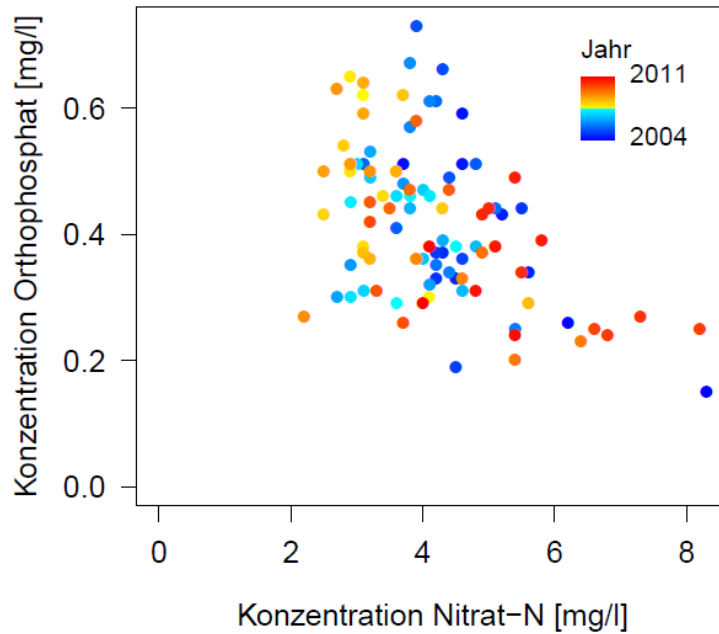


Abbildung A-17 Konzentration von P-Orthophosphat [mg/l] gegen die Konzentration von Nitrat-N [mg/l] im Zeitraum von 2004 bis 2011 (blau nach rot) in der Selz.

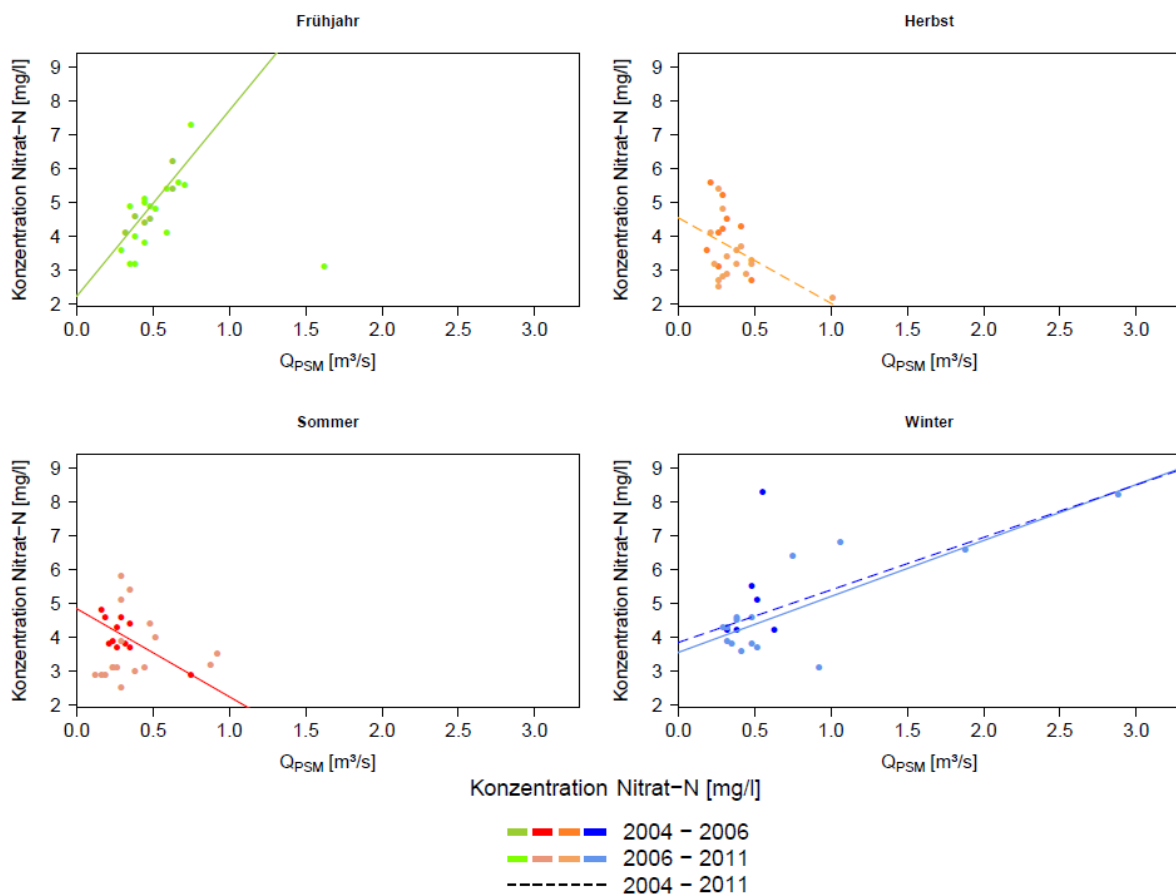


Abbildung A-18 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m^3/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von Nitrat-N [mg/l] von 2004 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in zwei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

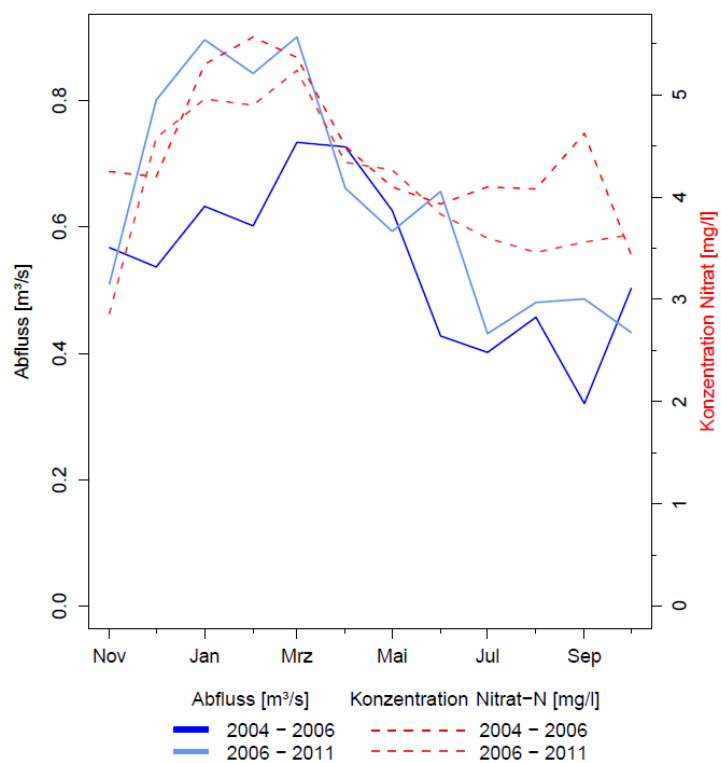


Abbildung A-19 in zwei Zeiträumen gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) der Selz von 2004 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von Nitrat-N [mg/l] (hell bis dunkel rote, gestichelte Linie).

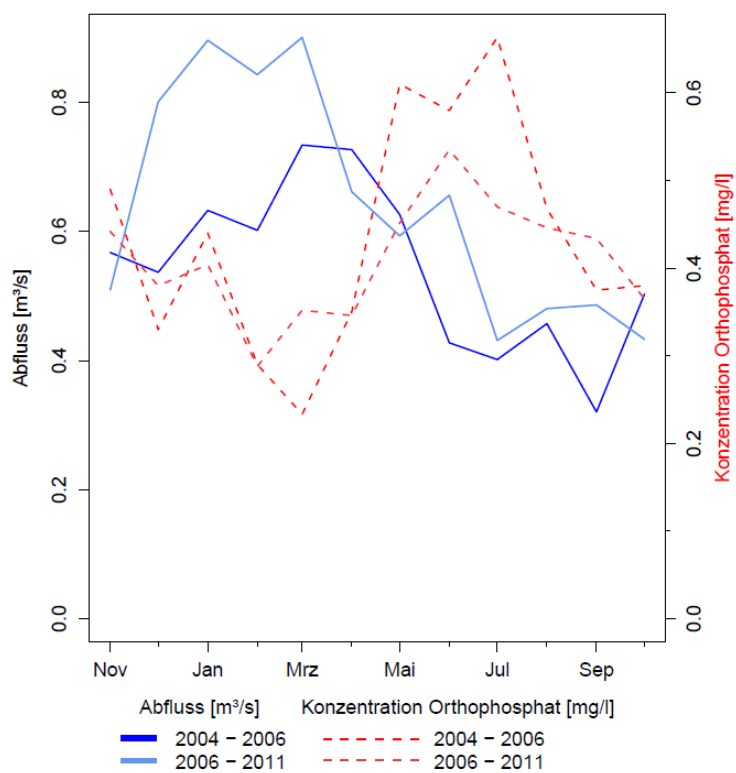


Abbildung A-20 in zwei Zeiträumen gemittelte hydrologische Regime (MQ_{Monat} [m^3/s]) der Selz von 2004 bis 2011 (hell bis dunkel blaue Linie) und in demselben Zeitschritt gemittelte Konzentration von P-Orthophosphat [mg/l] (hell bis dunkel rote, gestichelte Linie).

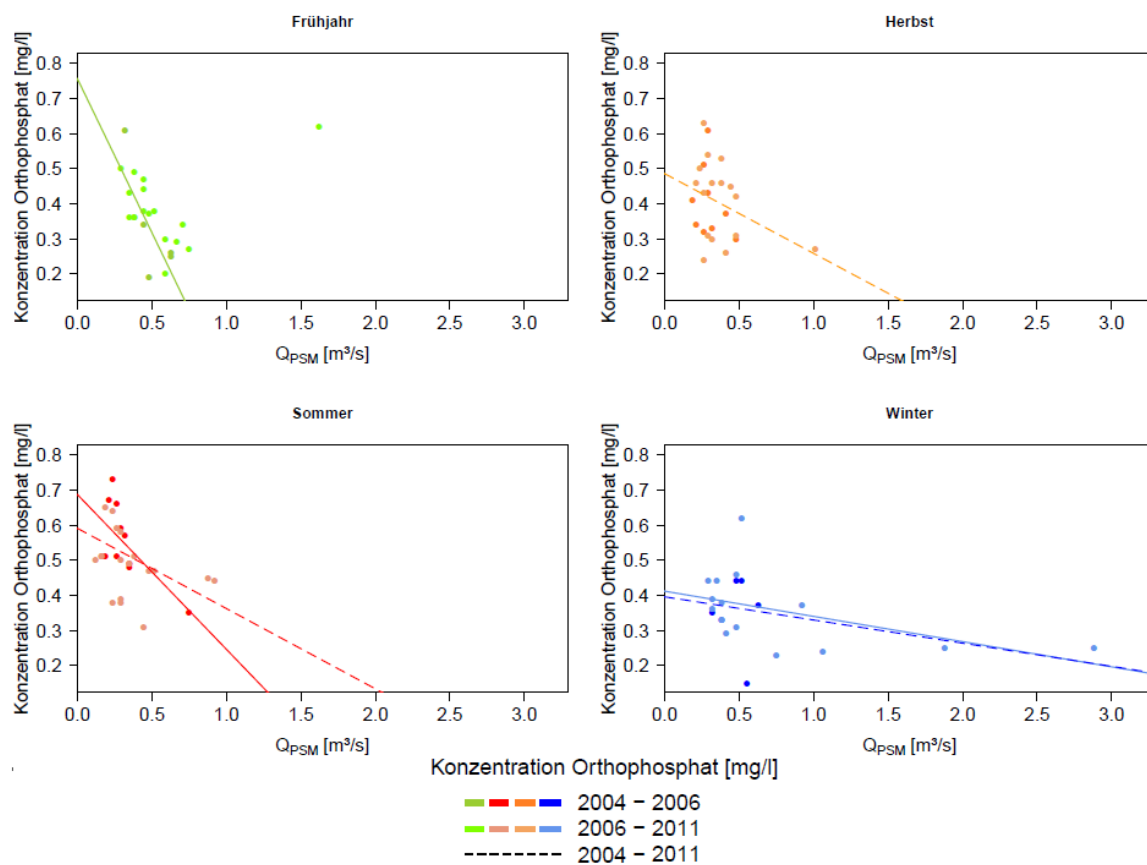


Abbildung A-21 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m³/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von P-Orthophosphat [mg/l] von 2004 bis 2011 (dunkel nach hell), aufgeteilt in zwei Zeiträume und die vier meteorologischen Jahreszeiten, dargestellt sind lineare Regressionen ($p \leq 0,1$).

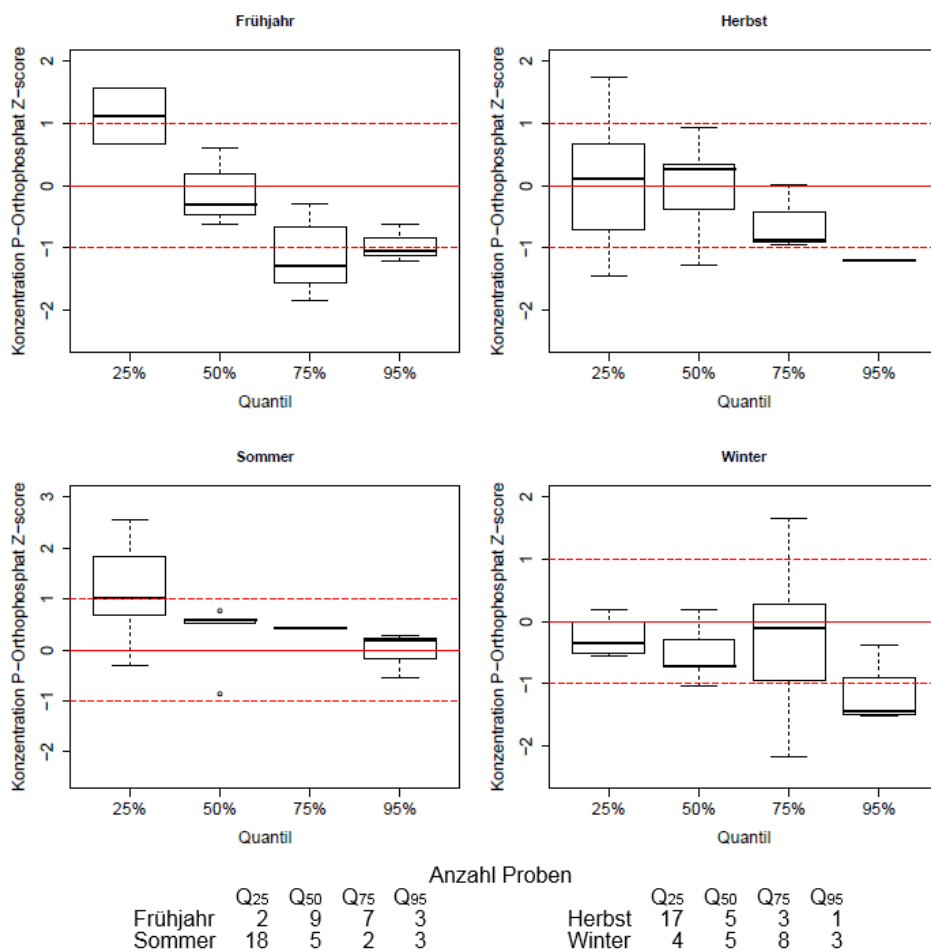


Abbildung A-22 Box-Whisker-Plot der standardisierten Konzentrationen von P-Orthophosphat (Z-score) in der Selz aufgeteilt in das 25%, 50%, 75% und 95% Quantil des Q_{PSM}^{32} und nach den vier meteorologischen Jahreszeit, zusätzlich gekennzeichnet ist der Mittelwert (rote Linie) und die Standardabweichung (gestrichelte rote Linie).

³² Zum Vergleich mit den PSM-Wirkstoffen wurden die Quantile der Q_{PSM} der Wirkstoffe verwendet, wobei sich kaum Unterschiede zwischen den Quantilen andeuten.

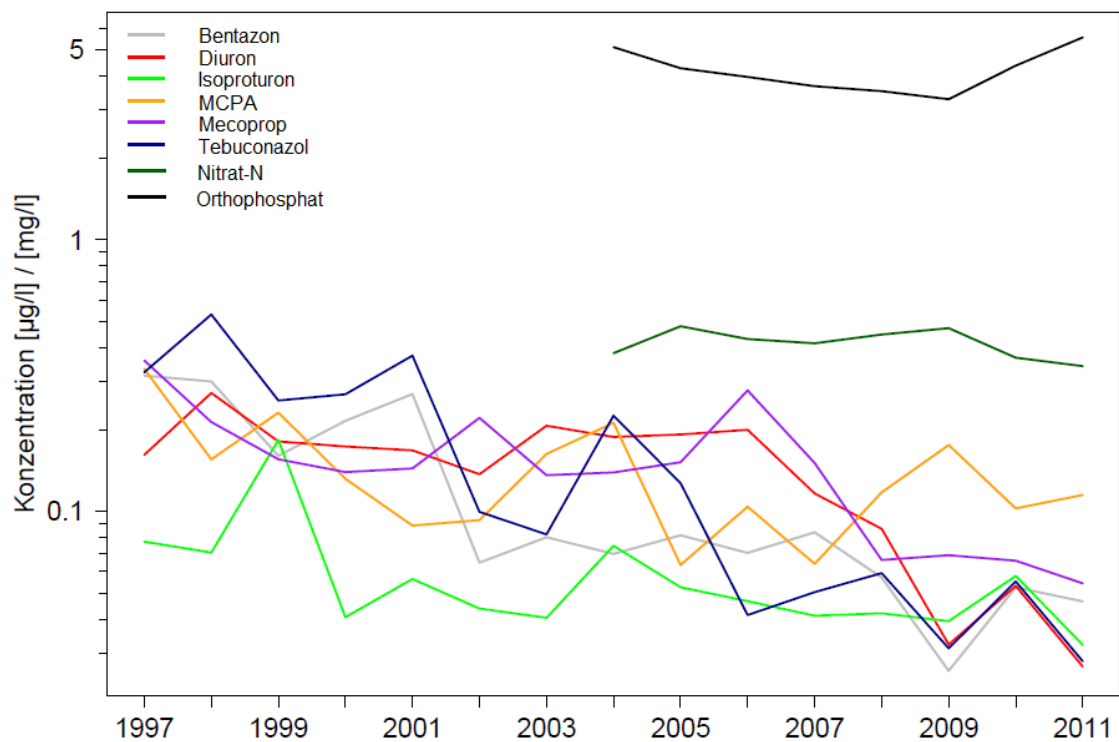


Abbildung A-23 Jahresmittelwerte der Konzentrationen der PSM-Wirkstoffe $\mu\text{g/l}$ und von Nitrat-N und P-Orthophosphat mg/l in der Elbe von 1997 bzw. 2004 bis 2011.

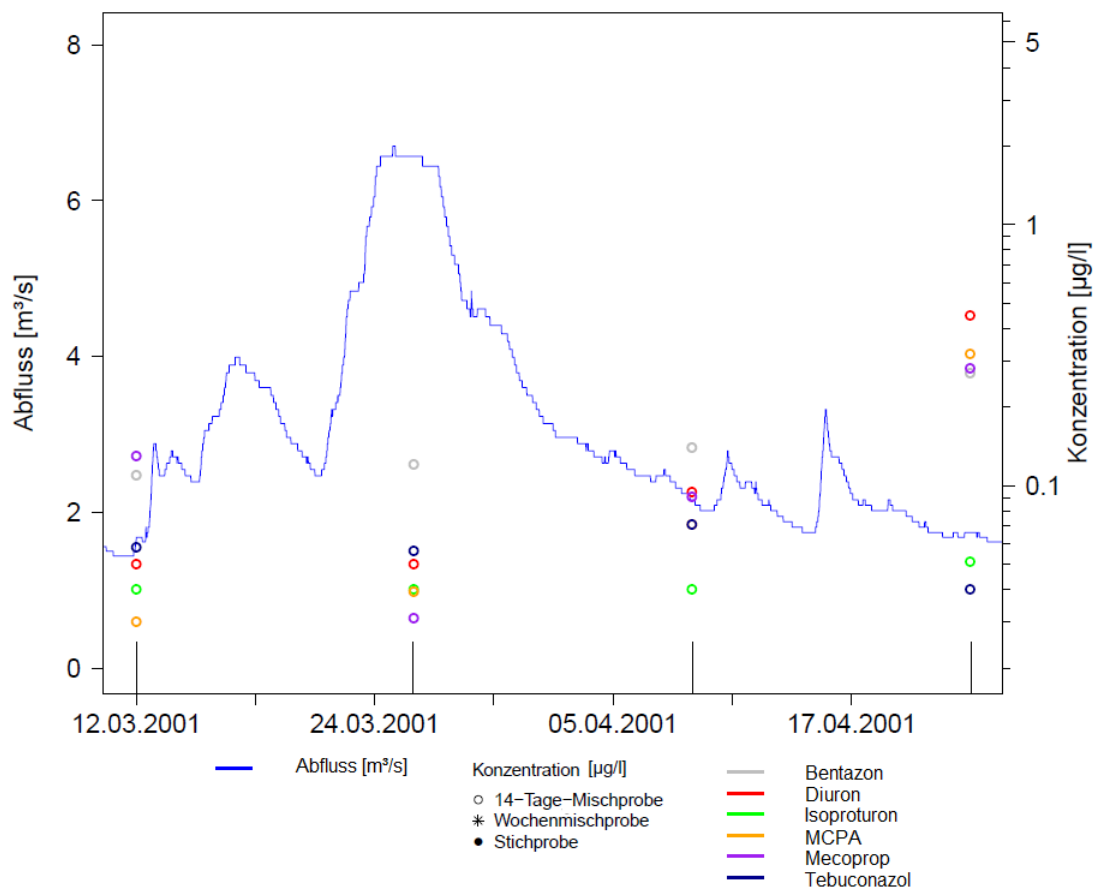


Abbildung A-24 Abfluss der Elbe m^3/s (15-min Auflösung, blaue Linie) und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe $\mu\text{g/l}$ (Punkte, Farbe siehe Legende) im Frühjahr 2001.

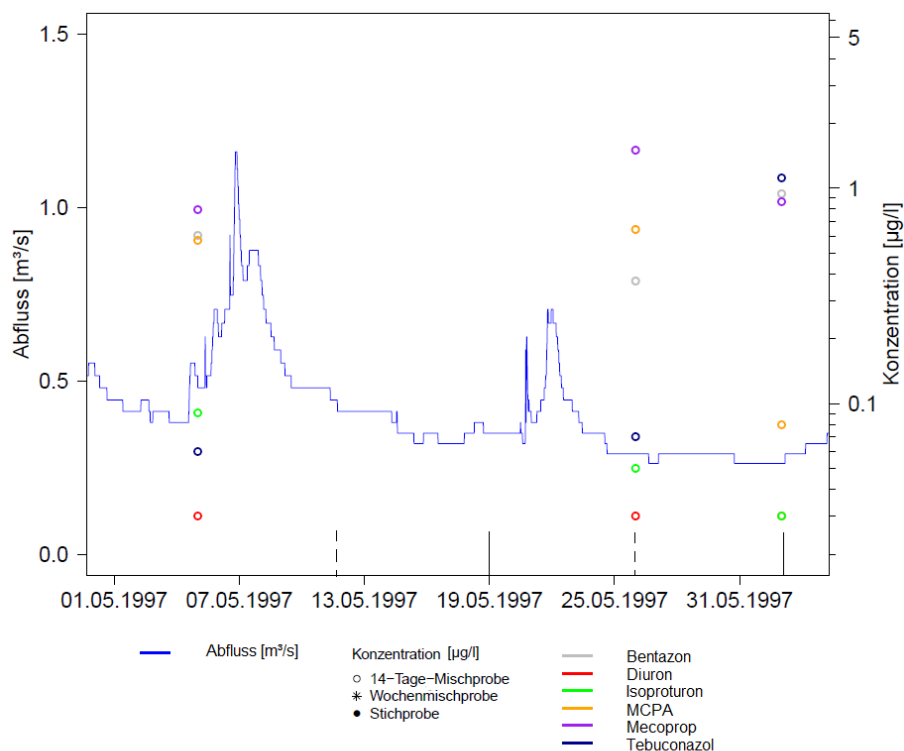


Abbildung A-25 Abfluss der Selz [m^3/s] (15-min Auflösung, blaue Linie) und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe [$\mu\text{g}/\text{l}$] (Punkte, Farbe siehe Legende) im Mai 1997.

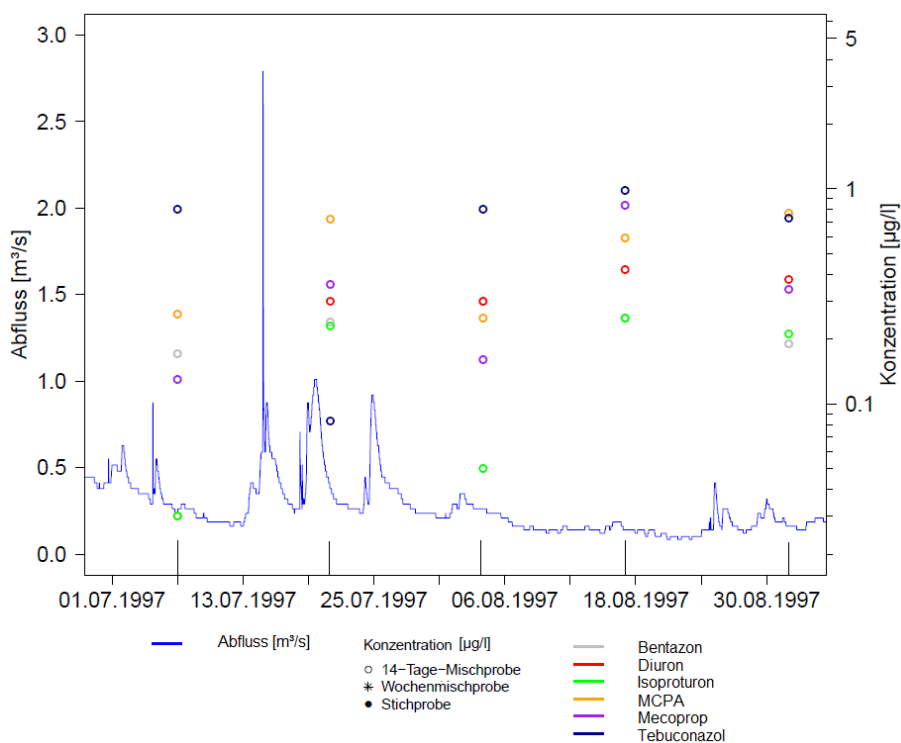


Abbildung A-26 Abfluss der Selz [m^3/s] (15-min Auflösung, blaue Linie) und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe [$\mu\text{g}/\text{l}$] (Punkte, Farbe siehe Legende) von Juli bis August 1997.

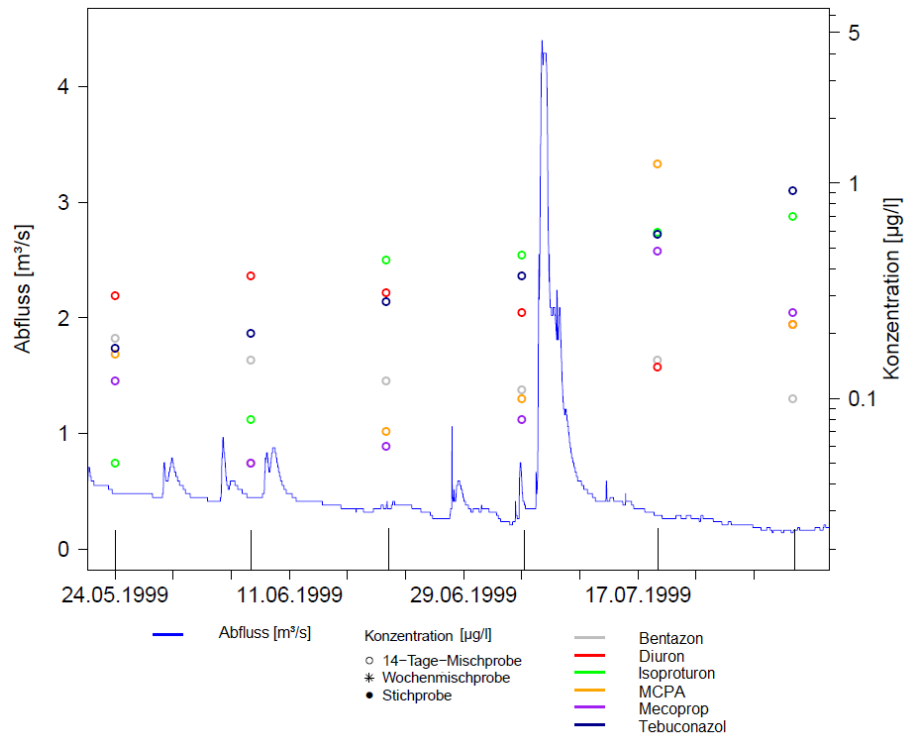


Abbildung A-27 Abfluss der Selz [m^3/s] (15-min Auflösung, blaue Linie) und Konzentration der sechs PSM-Wirkstoffe [$\mu\text{g}/\text{l}$] (Punkte, Farbe siehe Legende) von Mai bis August 1999.

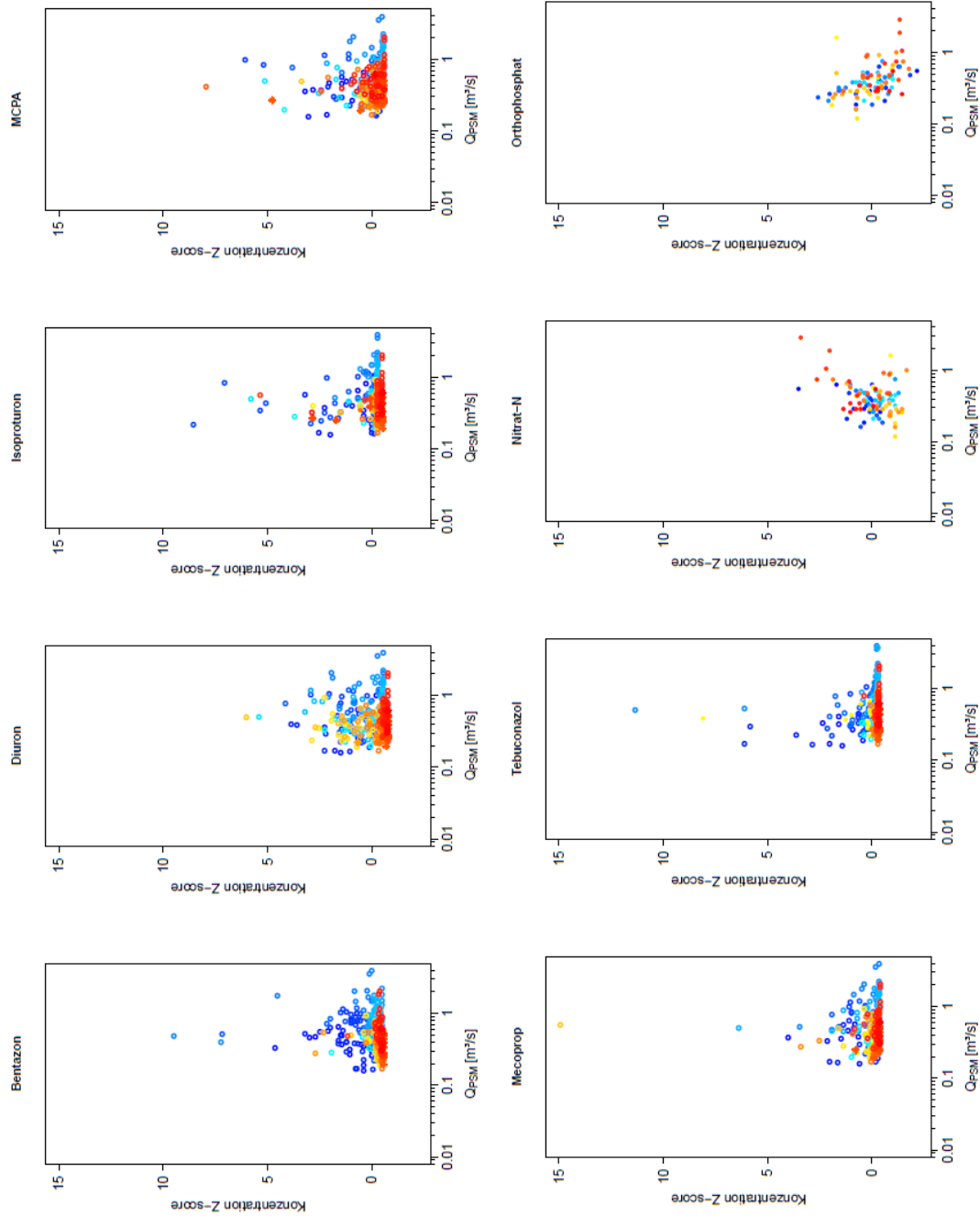


Abbildung A-28 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m³/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von den sechs PSM-Wirkstoffen von 1996 bis 2011 (blau nach rot) und die Konzentration von Nitrat-N und P-Orthophosphat (Z-score) von 2004 bis 2011 (blau nach rot), in Abhängigkeit der Probenart (14-Tage-Mischproben (Kreis), Wochenmischprobe (Stern) oder Stichproben (gefüllter Kreis)).

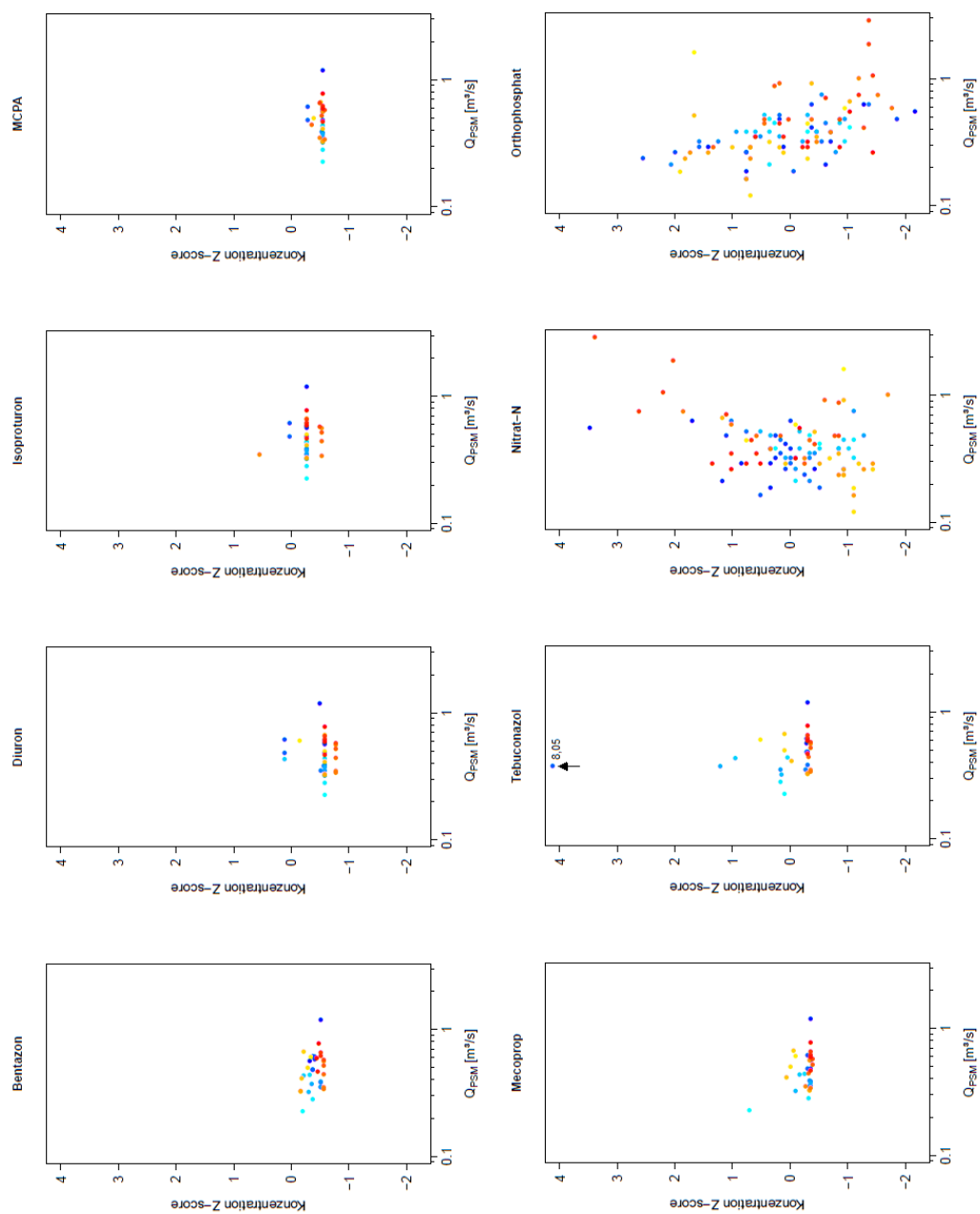


Abbildung A-29 mittlerer Abfluss der Selz im Beprobungszeitraum Q_{PSM} [m³/s] (log-Achse) gegen die Konzentration von den sechs PSM-Wirkstoffen von 1996 bis 2011 (blau nach rot) und die Konzentration von Nitrat-N und P-Orthophosphat (Z-score) von 2004 bis 2011 (blau nach rot), dargestellt sind nur Stichproben.

Anhang B - Tabellen

Tabelle B-1 Übersicht der Kennwerte und Ergebnisse aus der Trendanalyse des MQ_{Jahr} aller Messstationen.

Gewässer	Messstation	Stations- nummer bzw. ID	Daten von	Daten bis	Daten- länge [a] ¹	MQ [m³/s]	HQ [m³/s]	NQ [m³/s]	Lineare Regression		MK-Test und Sen's Slope			
									Steigung [m³ s ⁻¹ a ⁻¹]	p-Wert	Z	p-Wert	Sen's Slope [m³ s ⁻¹ a ⁻¹]	Sen's Slope als Prozent des Mittelwertes [%]
Alsenz	Altenbamberg	25480304	01.05.1957	30.06.2013	55	1,72	49,5	0,11	0,001	0,90	0,09	0,93	0,001	0,05
Appelbach	Planig	25490614	01.05.1957	30.06.2013	55	0,56	18,8	0,01	0,001	0,59	0,48	0,63	0,002	0,27
Erlenbach	Rheinzabern	23750204	01.11.1957	30.06.2013	55	0,65	10,9	0,04	-0,004	0,07	-1,50	0,13	-0,003	-0,53
Glan	Odenbach	25460409	01.05.1957	30.06.2013	55	9,64	237	0,65	0,005	0,88	0,15	0,88	0,004	0,04
Hornbach	Althornbach	26420603	01.11.1962	30.06.2013	50	4,59	137	1,06	0,001	0,95	0,10	0,92	0,003	0,06
Isenach	Flomersheim	23910402	01.11.1969	30.06.2013	43	0,91	7,71	0,11	0,010	0,003	3,22	0,001	0,011	1,16
Klingbach	Hördt	23750500	01.01.1992	30.06.2013	20	0,82	12,6	0,14	-0,014	0,16	-1,52	0,13	-0,017	-2,02
Lahn ²	Kalkhofen Neu	25800608/ rh-68	01.11.1935	31.12.2011	76	46,5	840	3,00	-0,024	0,74	-0,49	0,62	-0,030	-0,06
Mosel ²	Cochem	26900109/ rh-78	01.11.1900	31.12.2011	111	314	4020	10,0	0,237	0,39	0,73	0,47	0,209	0,07
Mosel ²	Perl	26100102/ rh-69	01.11.1974	31.12.2011	37	155	2230	4,00	-1,284	0,08	-1,79	0,07	-1,349	-0,87
Mühlbach	Schulmühle	25890805	01.11.1972	30.06.2013	40	0,95	20,1	0,09	-0,008	0,09	-1,57	0,12	-0,009	-0,94
Nahe	Grolsheim	25400804	01.05.1957	30.06.2013	55	29,4	676	1,62	0,049	0,58	0,39	0,70	0,054	0,18
Nahe	Dietersheim	25400826	15.10.2002	30.06.2013	10	25,0	656	3,13	0,287	0,65	0,54	0,59	0,521	2,08

Anhang B - Tabellen

Gewässer	Messstation	Stations- nummer bzw. ID	Daten von	Daten bis	Daten- länge [a] ¹	MQ [m³/s]	HQ [m³/s]	NQ [m³/s]	Lineare Regression		MK-Test und Sen's Slope			
									Steigung [m³ s ⁻¹ a ⁻¹]	p-Wert	Z	p-Wert	Sen's Slope [m³ s ⁻¹ a ⁻¹]	Sen's Slope als Prozent des Mittelwertes [%]
Nette	Nettegut	27140500	01.05.1957	30.06.2013	55	2,29	40,3	0,24	-0,006	0,22	-1,47	0,14	-0,008	-0,35
Pfrimm	Monsheim	23920600	01.05.1957	01.11.2012	55	0,88	28,1	0,004	-0,005	0,18	-0,49	0,62	-0,002	-0,22
Queich	Germersheim	23770008	01.07.1979	30.06.2013	33	1,27	12,1	0,02	-0,164	0,02	-2,31	0,02	-0,017	-1,38
Rhein ²	Mainz	rh-55	01.01.1930	31.12.2011	81	1610	6920	460	2,488	0,12	1,34	0,18	2,252	0,14
Saar ²	Fremersdorf	26400558/ rh-73	01.07.1952	31.12.2011	59	73,2	1170	9,10	-0,068	0,71	-0,47	0,64	-0,102	-0,14
Sauer ²	Bollendorf	26200505	01.11.1958	30.06.2013	54	40,4	823	2,60	-0,004	0,97	-0,30	0,77	-0,026	-0,06
Schwarz-	Contwig	rh-70	01.11.1952	31.12.2011	59	4,94	50,9	0,55	0,006	0,58	0,50	0,62	0,006	0,12
Selz	Oberingelheim	25200805	01.11.1974	30.06.2013	38	0,68	20,3	0,06	-0,011	0,02	-2,31	0,02	-0,01	-1,45
Wiesbach	Gensingen	25490807	01.05.1957	30.06.2013	55	0,44	18,0	0,01	-0,001	0,66	-0,32	0,75	-0,001	-0,19

¹ verwendete hydrologische Jahre

² nur Tagesmittelwerte vorhanden

Anhang B - Tabellen

Tabelle B-2 Ergebnis der Linearen Regression zwischen der Konzentration und dem Q_{PSM} mit Anzahl der Proben (n) im gesamten (1-3) und jeweiligen Zeitraum (1 1997-2001; 2 2001-2006, 3 2006-2011) und der Jahreszeit, fett markierte p-Wert bei $p \leq 0,1$.

	Zeit	Frühjahr				Sommer				Herbst				Winter			
		Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n
Bentazon	1-3	y=-0,005x+0,19	0,884	3E-05 ³³	104	y=0,02x+0,1	0,829	5E-05	101	y=0,1x+0,05	0,301	0,011	99	y=0,003x+0,09	0,952	4E-05	91
	1	y=-0,07x+0,43	0,056	0,109	34	y=-0,19x+0,3	0,419	0,021	34	y=0,18x+0,1	0,568	0,013	28	y=-0,14x+0,34	0,319	0,047	23
	2	y=-0,05x+0,13	0,039	0,116	37	y=0,07x+0,03	0,004	0,247	31	y=0,005x+0,0	0,927	3E-04	32	y=-0,002x+0,06	0,849	0,001	34
	3	y=-0,33x+0,29	0,033	0,138	33	y=0,04x+0,02	0,002	0,257	36	y=0,01x+0,03	0,666	0,005	37	y=0,01x+0,03	0,176	0,06	32
Diuron	1-3	y=-0,004x+0,19	0,92	1E-04	104	y=0,05x+0,2	0,632	0,002	100	y=-0,004x+0,1	0,922	1E-04	96	y=-0,01x+0,06	0,431	0,007	88
	1	y=-0,01x+0,22	0,867	0,001	34	y=-0,02x+0,29	0,893	0,001	34	y=0,02x+0,16	0,838	0,002	27	y=-0,01x+0,07	0,51	0,021	23
	2	y=-0,12x+0,35	0,269	0,035	37	y=-0,07x+0,35	0,609	0,009	30	y=-0,1x+0,16	0,124	0,077	32	y=-0,005x+0,06	0,576	0,01	33
	3	y=-0,13x+0,15	0,08	0,095	33	y=-0,03x+0,1	0,719	0,004	36	y=-0,02x+0,05	0,425	0,018	37	y=-0,02x+0,05	0,136	0,073	32
Isoproturo	1-3	y=-0,01x+0,07	0,334	0,009	104	y=0,002x+0,07	0,981	6E-06	100	y=-0,06x+0,09	0,051	0,039	96	y=-0,01x+0,05	0,283	0,013	88
	1	y=-0,02x+0,09	0,174	0,057	34	y=-0,07x+0,16	0,636	0,007	34	y=-0,17x+0,17	0,01	0,237	27	y=0,003x+0,04	0,784	0,004	23
	2	y=-0,04x+0,09	0,316	0,029	37	y=-0,003x+0,04	0,228	0,052	30	y=-0,03x+0,07	0,529	0,013	32	y=0,001x+0,04	0,636	0,007	33
	3	y=-0,01x+0,05	0,916	4E-04	33	y=0,002x+0,03	0,825	0,001	36	y=-0,04x+0,06	0,438	0,017	37	y=-0,03x+0,06	0,059	0,114	32
MCPA	1-3	y=-0,06x+0,24	0,288	0,011	104	y=-0,02x+0,2	0,87	2E-04	101	y=-0,15x+0,18	0,046	0,04	99	y=-0,01x+0,05	0,473	0,006	91
	1	y=-0,06x+0,34	0,339	0,029	34	y=-0,02x+0,24	0,934	2E-04	34	y=-0,26x+0,26	0,10	0,096	28	y=-0,02x+0,06	0,163	0,091	23
	2	y=-0,13x+0,24	0,226	0,042	37	y=0,07x+0,15	0,622	0,009	31	y=-0,23x+0,24	0,10	0,085	32	y=0,002x+0,04	0,942	2E-04	34
	3	y=-0,63x+0,55	0,092	0,089	33	y=-0,25x+0,26	0,319	0,029	36	y=0,06x+0,05	0,4	0,02	37	y=-0,02x+0,05	0,213	0,051	32
Mecoprop	1-3	y=-0,08x+0,32	0,393	0,007	104	y=0,01x+0,17	0,957	3E-05	101	y=-0,12x+0,18	0,387	0,008	99	y=-0,02x+0,06	0,069	0,037	91
	1	y=-0,11x+0,44	0,092	0,086	34	y=-0,2x+0,34	0,459	0,017	34	y=-0,15x+0,17	0,10	0,098	28	y=-0,01x+0,05	0,039	0,187	23
	2	y=-0,28x+0,51	0,441	0,017	37	y=0,07x+0,15	0,686	0,006	31	y=-0,06x+0,2	0,832	0,002	32	y=-0,03x+0,08	0,152	0,063	34
	3	y=-0,13x+0,19	0,311	0,033	33	y=-0,07x+0,1	0,183	0,052	36	y=-0,32x+0,23	0,27	0,035	37	y=-0,01x+0,04	0,012	0,191	32

³³ Entspricht: $3 \cdot 10^{-05}$

Anhang B - Tabellen

	Zeit	Frühjahr				Sommer				Herbst				Winter			
		Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n
Tebuconazol	1-3	y=-0,004x+0,06	0,522	0,004	105	y=-0,17x+0,42	0,645	0,002	102	y=-0,06x+0,14	0,399	0,007	99	y=-0,08x+0,17	0,263	0,014	92
	1	y=-0,01x+0,1	0,132	0,069	34	y=-1,18x+1,39	0,166	0,059	34	y=-0,44x+0,47	0,003	0,285	28	y=-0,06x+0,14	0,001	0,436	23
	2	y=-0,03x+0,08	0,10	0,073	38	y=0,12x+0,08	0,232	0,047	32	y=-0,04x+0,1	0,402	0,02	32	y=-0,14x+0,33	0,322	0,03	35
	3	y=-0,01x+0,04	0,31	0,033	33	y=0,02x+0,05	0,662	0,006	36	y=0,11x+0,01	0,052	0,104	37	y=-0,01x+0,04	0,068	0,11	32
Nitrat-N	2-3*	y=0,2x+4,56	0,81	0,003	22	y=-0,57x+4	0,5	0,018	28	y=-2,52x+4,55	0,024	0,196	26	y=1,55x+3,85	0,001	0,413	22
	2*	y=5,49x+2,24	0,018	0,787	6	y=-2,6x+4,84	0,009	0,554	11	y=-3,95x+5,33	0,289	0,158	9	y=5,19x+2,77	0,473	0,135	6
	3	y=-0,01x+4,6	0,988	2E-05	16	y=0,26x+3,54	0,821	0,004	17	y=-1,84x+4,06	0,105	0,177	16	y=1,65x+3,56	3E-04	0,653	15
P-Orthophosphat	2-3*	y=0,06x+0,34	0,559	0,017	22	y=-0,23x+0,59	0,016	0,202	28	y=-0,23x+0,49	0,088	0,116	28	y=-0,07x+0,4	0,07	0,155	22
	2*	y=-0,88x+0,76	0,087	0,561	6	y=-0,44x+0,69	0,029	0,428	11	y=-0,32x+0,5	0,45	0,084	9	y=-0,1x+0,39	0,848	0,01	6
	3	y=0,09x+0,33	0,279	0,083	16	y=-0,14x+0,54	0,2	0,107	17	y=-0,24x+0,5	0,135	0,152	16	y=-0,07x+0,41	0,063	0,241	15

* ab 2004

Anhang B - Tabellen

Tabelle B-3 Ergebnis der Linearen Regression zwischen der Konzentration und der Unterschreitungswahrscheinlichkeit (F_{emp}) mit Anzahl der Proben (n) im gesamten (1-3) und jeweiligen Zeitraum (1 1997-2001; 2 2001-2006, 3 2006-2011) und der Jahreszeit, fett markierte p-Wert bei $p \leq 0,1$.

	Zeit	Frühjahr				Sommer				Herbst				Winter			
		Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n
Bentazon	1-3	y=-0,06x+0,23	0,469	0,005	104	y=0,02x+0,1	0,792	0,001	101	y=0,09x+0,06	0,22	0,015	99	y=0,04x+0,07	0,471	0,006	91
	1	y=-0,26x+0,55	0,077	0,095	34	y=-0,14x+0,28	0,412	0,021	34	y=0,15x+0,12	0,511	0,017	28	y=-0,3x+0,45	0,292	0,053	23
	2	y=-0,09x+0,15	0,047	0,108	37	y=0,05x+0,04	0,003	0,263	31	y=-0,01x+0,08	0,848	0,001	32	y=-0,01x+0,06	0,461	0,017	34
	3	y=-0,3x+0,29	0,016	0,175	33	y=0,02x+0,03	0,004	0,223	36	y=0,003x+0,03	0,766	0,003	37	y=0,01x+0,04	0,398	0,024	32
Diuron	1-3	y=-0,03x+0,21	0,744	0,001	104	y=0,02x+0,21	0,718	0,001	100	y=-0,03x+0,11	0,491	0,005	96	y=-0,004x+0,06	0,717	0,001	88
	1	y=0,09x+0,15	0,573	0,01	34	y=-0,03x+0,29	0,816	0,002	34	y=-0,07x+0,2	0,393	0,029	27	y=-0,05x+0,1	0,093	0,129	23
	2	y=-0,25x+0,42	0,224	0,042	37	y=-0,05x+0,34	0,617	0,009	30	y=-0,11x+0,16	0,088	0,094	32	y=0,0004x+0,06	0,98	2E-05	33
	3	y=-0,12x+0,15	0,05	0,118	33	y=-0,01x+0,09	0,837	0,001	36	y=-0,02x+0,05	0,249	0,038	37	y=-0,02x+0,05	0,406	0,023	32
Isoproturon	1-3	y=-0,03x+0,09	0,324	0,01	104	y=-0,01x+0,07	0,777	0,001	100	y=-0,06x+0,09	0,022	0,053	96	y=-0,02x+0,05	0,043	0,046	88
	1	y=-0,06x+0,12	0,203	0,05	34	y=-0,09x+0,16	0,413	0,021	34	y=-0,14x+0,15	0,004	0,281	27	y=-0,01x+0,06	0,526	0,019	23
	2	y=-0,08x+0,12	0,231	0,041	37	y=-0,002x+0,04	0,131	0,08	30	y=-0,03x+0,07	0,543	0,012	32	y=0,003x+0,04	0,342	0,029	33
	3	y=0,01x+0,04	0,886	0,001	33	y=0,002x+0,03	0,801	0,002	36	y=-0,03x+0,05	0,341	0,026	37	y=-0,05x+0,07	0,007	0,216	32
MCPA	1-3	y=-0,18x+0,33	0,178	0,018	104	y=-0,04x+0,21	0,577	0,003	101	y=-0,14x+0,17	0,019	0,055	99	y=0,01x+0,04	0,811	0,001	91
	1	y=-0,17x+0,41	0,498	0,014	34	y=-0,07x+0,26	0,669	0,006	34	y=-0,23x+0,24	0,058	0,132	28	y=-0,06x+0,09	0,024	0,219	23
	2	y=-0,19x+0,27	0,327	0,027	37	y=0,03x+0,17	0,756	0,003	31	y=-0,31x+0,25	0,028	0,15	32	y=0,04x+0,02	0,416	0,021	34
	3	y=-0,46x+0,47	0,128	0,073	33	y=-0,15x+0,22	0,322	0,029	36	y=0,03x+0,06	0,506	0,013	37	y=-0,02x+0,05	0,332	0,031	32
Mecoprop	1-3	y=-0,2x+0,39	0,429	0,006	104	y=-4E-04+0,17	0,996	2E-07	101	y=-0,08x+0,16	0,49	0,005	99	y=-0,04x+0,07	0,008	0,077	91
	1	y=-0,51x+0,72	0,037	0,129	34	y=-0,14x+0,32	0,445	0,018	34	y=-0,1x+0,15	0,129	0,086	28	y=-0,05x+0,08	4E-04	0,458	23
	2	y=-0,29x+0,5	0,669	0,005	37	y=0,04x+0,17	0,748	0,004	31	y=0,07x+0,15	0,807	0,002	32	y=-0,08x+0,1	0,034	0,133	34
	3	y=-0,1x+0,17	0,359	0,027	33	y=-0,03x+0,08	0,272	0,035	36	y=-0,23x+0,18	0,212	0,044	37	y=-0,01x+0,04	0,063	0,11	32

Anhang B - Tabellen

	Zeit	Frühjahr				Sommer				Herbst				Winter			
		Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n	Formel	p	R ²	n
Tebuconazol	1-3	y=-0,03x+0,08	0,09	0,028	105	y=-0,06x+0,37	0,818	0,001	102	y=-0,06x+0,14	0,283	0,012	99	y=-0,2x+0,23	0,152	0,023	92
	1	y=-0,09x+0,15	0,014	0,173	34	y=-0,74x+1,17	0,226	0,045	34	y=-0,38x+0,43	3E-04	0,399	28	y=-0,13x+0,18	0,001	0,43	23
	2	y=-0,06x+0,1	0,043	0,109	38	y=0,08x+0,1	0,219	0,05	32	y=-0,04x+0,1	0,384	0,025	32	y=-0,42x+0,46	0,2	0,049	35
	3	y=-0,01x+0,04	0,348	0,028	33	y=0,01x+0,05	0,582	0,009	36	y=0,05x+0,03	0,166	0,054	37	y=-0,02x+0,05	0,123	0,078	32

Tabelle B-4 Ergebnis der Linearen Regression zwischen dem Q_{PSM} und der Konzentration von sechs PSM-Wirkstoffen (1997 bis 2011), Nitrat-N und P-Orthophosphat (2004 bis 2011).

Stoff	Formel	p	R ²	Stoff	Formel	p	R ²
Bentazon	$y=0.03x+0,1$	0,13	0,00057	Mecoprop	$y=-0.036x+0,17$	0,39	0,0018
Diuron	$y=-0.01x+0,15$	0,53	0,001	Tebuconazol	$y=-0.11x+0,22$	0,016	0,015
Isoproturon	$y=-0.015x+0,07$	0.095	0,007	Nitrat-N	$y=1.3x+3,6$	3.7E-05	0,16
MCPA	$y=-0.042x+0,17$	0,1	0,007	P-Ortho-phosphat	$y=-0.11x+0,47$	0.0006	0,116

Tabelle B-5 Ergebnis der Linearen Regression der mittleren jährlichen Konzentration von sechs PSM-Wirkstoffen (1997 bis 2011), Nitrat-N und P-Orthophosphat (2004 bis 2011).

Stoff	Formel	p	R ²	Stoff	Formel	p	R ²
Bentazon	$y=-0,02x+37,52$	9,6E-05	0,70	Mecoprop	$y=-0,01x+25,86$	0,005	0,47
Diuron	$y=-0,01x+24,43$	0,001	0,59	Tebuconazol	$y=-0,03x+56,97$	1,26E-04	0,69
Isoproturon	$y=-0,004x+8,16$	0,062	0,24	Nitrat-N	$y=0,02x+-28,29$	0,906	0,003
MCPA	$y=-0,01x+16,89$	0,049	0,27	P-Ortho-phosphat	$y=-0,01x+16,73$	0,327	0,16

Anhang B - Tabellen

Tabelle B-6 Ergebnis aus dem Mann-Whitney U Test (Teststatistik u_1 und u_2 und der p-Wert), fett markiert $p \leq 6,6E-3$.

Stoff 1	Stoff 2	Frühjahr			Sommer			Herbst			Winter		
		u_1	u_2	p	u_1	u_2	p	u_1	u_2	p	u_1	u_2	p
Bentazon	Diuron	3959	6857	8.39E-04	6610	3490	1.55E-04	3710	5992	4.33E-03	774	7416	1.41E-21
Bentazon	Isoproturon	4295	6521	9.98E-03	5845	4255	5.19E-02	6605	3097	1.08E-05	4954	3236	1.36E-02
Bentazon	MCPA	4180	6636	4.65E-03	6997	3204	4.98E-06	4977	4824	8.50E-01	1584	6697	2.81E-13
Bentazon	Mecoprop	5402	5414	9.90E-01	7052	3149	2.63E-06	6659	3142	1.28E-05	4324	3957	6.04E-01
Bentazon	Tebuconazol	3598	7322	1.90E-05	7495	2807	2.10E-08	7111	2690	4.04E-08	5517	2855	1.94E-04
Diuron	Isoproturon	6220	4596	6.00E-02	3715	6285	1.55E-03	6872	2732	1.65E-07	7523	577	2.26E-24
Diuron	MCPA	6283	4533	4.36E-02	4489	5611	1.74E-01	6012	3690	3.69E-03	6349	1841	4.91E-11
Diuron	Mecoprop	6636	4180	4.65E-03	4126	5974	2.51E-02	6738	2964	1.65E-07	7469	721	1.71E-22
Diuron	Tebuconazol	5845	5075	3.77E-01	4750	5450	4.00E-01	7024	2678	5.33E-08	7787	493	2.02E-25
Isoproturon	MCPA	5081	5735	4.49E-01	6683	3417	6.52E-05	3443	6259	4.12E-04	905	7285	1.36E-20
Isoproturon	Mecoprop	6661	4155	3.71E-03	6688	3412	6.20E-05	3908	5794	1.80E-02	2514	5676	4.85E-06
Isoproturon	Tebuconazol	3996	6924	7.28E-04	6799	3401	3.70E-05	4512	5190	3.95E-01	4121	4159	9.58E-01
MCPA	Mecoprop	6530	4286	9.70E-03	4698	5503	3.33E-01	6225	3576	1.01E-03	7409	872	5.53E-21
MCPA	Tebuconazol	5162	5758	4.94E-01	5269	5033	7.79E-01	6629	3172	1.76E-05	7634	738	1.19E-22
Mecoprop	Tebuconazol	3255	7665	4.09E-07	5696	4606	1.93E-01	5868	3933	1.63E-02	6873	1499	3.69E-14

Ehrenwörtliche Erklärung

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

Offenburg, den 22. September 2014