

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

Birgit Müller

**Pestizidretention im
Hochwasserrückhaltebecken Breitenweg
bei instationärem Abfluss**



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

Freiburg i. Br., Dezember 2017

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

Birgit Müller

**Pestizidretention im
Hochwasserrückhaltebecken Breitenweg
bei instationärem Abfluss**

Referent: apl. Prof. Dr. Jens Lange
Korreferentin: Prof. Dr. Friederike Lang

Masterarbeit unter Leitung von apl. Prof. Dr. Jens Lange
Freiburg i. Br., Dezember 2017

Danksagung

Bedanken möchte ich mich in erster Linie bei Jens Lange für das Thema und die Betreuung während dieser Masterarbeit. Zudem wären ohne die fleißige und jederzeit hilfsbereite technische Unterstützung von Britta Kattenstroth und Emil Blattmann der Versuchsaufbau und die -durchführung so nicht möglich gewesen. Genauso gilt der Dank Barbara Herbstritt und Petra Kufner für die Anleitung und geduldige Beantwortung aller Fragen im Labor. Auch Franziska Zieger und Jan Greiwe gilt ein großes Dankeschön für ihre Hilfe im Rahmen des MUTReWa-Projekts. Für die gute Zusammenarbeit mit dem Labor des Instituts für Nachhaltige Chemie der Leuphana-Universität Lüneburg, bestehend aus Jens Robertson und Birte Hensen, und dessen aufwändige Analyse der Pestizidproben möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken. In diesem Zusammenhang sei auch der Gemeinde Eichstetten und, stellvertretend für alle Beteiligten dort, dem Bürgermeister Herrn Bruder für die Erlaubnis für und das Interesse an den Untersuchungen im Hochwasserrückhaltebecken Breitenweg gedankt. Es hat mir sehr viel Freude und Motivation bereitet zu sehen, wie viel Bereitschaft zur Unterstützung mir von vielen Seiten entgegenkam. Ein herzliches Dankeschön dafür!

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der Abbildungen im Text	III
Verzeichnis der Tabellen im Text	IV
Verzeichnis der Abbildungen im Anhang	V
Verzeichnis der Tabellen im Anhang	V
Zusammenfassung	1
1 Einleitung	2
1.1 Pestizidretention in HRBs und Feuchtflächen	2
1.2 Tracerversuche	3
1.2.1 Bromid	4
1.2.2 Uranin	5
1.2.3 Sulforhodamin B	6
1.3 Modellierung mit OTIS	6
2 Problemstellung und Zielsetzung	9
3 Methoden und Vorgehensweise	10
3.1 Gebietsbeschreibung	10
3.2 Abflussanalyse	11
3.2.1 Pegelkorrektur am oberen Pegel	11
3.2.2 Pegelkorrektur am unteren Pegel	14
3.2.3 Qualitätskontrolle der korrigierten Abflussdaten	16
3.3 Wasserausbreitung im Rückhaltebecken	17
3.4 Tracerversuch	18
3.4.1 Bromid	20
3.4.2 Fluoreszenztracer	21
3.4.3 Versuchsauswertung	22
3.5 Sedimentanalyse	23
3.6 Pestizidproben	25
3.6.1 Probennahme	25
3.6.2 Analytik	27
3.6.3 Datenauswertung	27
3.7 Modellierung	28
4 Ergebnisse	31
4.1 Abflussanalyse	31
4.1.1 Qualitätskontrolle der korrigierten Abflussdaten	32
4.2 Wasserausbreitung im Rückhaltebecken	33
4.3 Tracerversuch	35
4.3.1 Bromid	35
4.3.2 Fluoreszenztracer	39
4.4 Sedimentanalyse	42

4.5	Pestizidproben	44
4.6	Modellierung	51
4.6.1	Tracer	51
4.6.2	Pestizide	56
5	Diskussion	58
5.1	Abflusskorrektur	58
5.2	Wasserstandsausbreitung im Becken	59
5.3	Tracerversuche	60
5.4	Sedimentanalyse	64
5.5	Pestizidproben	65
5.6	Modellierung	68
6	Schlussfolgerungen	71
	Literaturverzeichnis	73
	Anhang	79

Verzeichnis der Abbildungen im Text

1	Natriumbromid	4
2	Uraninlösung (1 g/l)	5
3	Sulforhodamin B-Lösung (1 g/l)	6
4	Schematischer Aufbau des OTIS-Modells	7
5	Untersuchungsgebiet HRB Breitenweg	10
6	Abflussmessung am oberen Pegel	11
7	Schema der Datenlückenfüllung am oberen Pegel	12
8	Schema der Abflusskorrektur am oberen Pegel	13
9	Abflussmessung am unteren Pegel	14
10	Schema der Abflusskorrektur am oberen Pegel	16
11	Messkiste	17
12	Versuchsaufbau	19
13	Kalibrierung des Perkin Elmer	21
14	Sedimentbeprobung	24
15	ISCO am oberen Pegelhaus	26
16	ISCO am unteren Pegelhaus	26
17	Abfluss am oberen und unteren Pegel	31
18	Abfluss an den Pegeln während des Tracerversuchs	32
19	Vergleich des Abflusses am oberen Pegel mit „ausgeliterten“ Werten . . .	33
20	Vergleich des Abflusses am unteren Pegel mit „ausgeliterten“ Werten . . .	33
21	Wasserausbreitung im Rückhaltebecken	34
22	Überflutete Fläche nach dem Tracerversuch	35
23	Überflutete Fläche während und nach dem Tracerversuch	35
24	Wasserstand im Schilf vor dem Versuch	35
25	Maximaler Wasserstand im Schilf während des Versuchs	35
26	Bromiddurchgang am 10.08.2017	36
27	Bromiddurchgang am 10. - 19.08.2017	37
28	Bromidsonde	38
29	Elektrische Leitfähigkeit	39
30	Uranin- und SRB-Durchgang am 10.08.2017	40
31	Vergleich von Fluorometer und Wasserproben	41
32	Rückergalt der Tracer	42
33	Tracer im Sediment	43
34	Scans der Schwebstoffproben	44
35	Verlauf der Pestizidkonzentrationen am 25.06.2016 und 10.08.2017	45
36	Pestizidkonzentrationen am oberen Pegel	46
37	TP-Konzentrationen am oberen Pegel	46
38	Reduktion der Maximalkonzentration von Pestiziden	47
39	Reduktion der Maximalkonzentration von TPs	48
40	Frachtreduktion der Pestizide	49
41	Frachtreduktion der TPs	50
42	Boxplots der Basisparameter von OTIS	52
43	Beste Modellanpassung für Bromid	52
44	Boxplots der Zerfallsparameter von OTIS	54

45	Beste Modellanpassung für Uranin	54
46	Boxplots der Sorptionsparameter von OTIS	55
47	Beste Modellanpassung für SRB	56
48	Modellierung der Pestizidkonzentrationen	57

Verzeichnis der Tabellen im Text

1	Modellparameter	8
2	Eingespeiste Tracermassen	20
3	Physiochemische Eigenschaften von Fluoreszenztracern und Pestiziden .	30
4	Vergleich von Tracerkonzentrationen in Pfützen- und Bachproben	40
5	Eingespeiste und rückerhaltene Tracermassen sowie Hydraulik	42
6	Normierte Reduktion von Maximalkonzentrationen R_{cmax} und Frachten R_{Fracht} der Pestizide sowie deren TP's	51
7	Beste Kombination von Parameterwerten für die Bromidmodellierung . .	51
8	Beste Kombination von Parameterwerten für die Uraninmodellierung mit Zerfall	53
9	Beste Kombination von Parameterwerten für die SRB-Modellierung mit Sorptions	55

Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

1	Pestizidkonzentrationen und Abfluss am oberen Pegel	80
2	Pestizidkonzentrationen und Abfluss am unteren Pegel	81
3	Pestizidkonzentrationen am unteren Pegel	82
4	TP-Konzentrationen am unteren Pegel	82
5	Modell für Boscalid	83
6	Modell für Penconazol	84
7	Modell für Metazachlor	85
8	Modell für Flufenacet	86

Verzeichnis der Tabellen im Anhang

1	Bedeutung der im Text verwendeten Abkürzungen	79
2	Bedeutung der im Text verwendeten Symbole	79

Zusammenfassung

Der Reduktion von Pestiziden in Gewässern kommt eine wichtige Bedeutung für den Erhalt von Ökosystemen aber auch der Qualität von Trinkwasser zu. Dafür werden unter anderem Hochwasserrückhaltebecken (HRBs) mit integrierter Feuchtfläche eingesetzt. Eines dieser Becken, das HRB Breitenweg in Eichstetten, wurde auf sein Potenzial zur Pestizidretention bei instationärem Abfluss hin untersucht. Dafür wurde ein Tracerversuch mit Bromid, Uranin und Sulforhodamin B (SRB) sowie zusätzlicher Sedimentanalyse durchgeführt. Für die Auswertung des Tracerversuchs mussten zunächst Abflusszeitreihen überstau- bzw. rückstaukorrigiert werden. Zur Identifikation von hydraulischen Eigenschaften des Systems sowie die Sorption oder den Zerfall der untersuchten Substanzen betreffenden Parametern wurden die Tracerdurchgangskurven mit dem Stofftransportmodell OTIS simuliert. Weiterhin wurden 2016 und 2017 insgesamt 15 Abflussereignisse auf Pestizide und deren Transformationsprodukte (TPs) beprobt und darüber das Retentionsverhalten dieser Substanzen im HRB untersucht. Sowohl beim Tracerversuch als auch bei der Mehrheit der betrachteten Abflussereignisse konnte eine Reduktion der Maximalkonzentration (elf von 15 Ereignissen) und Fracht (sechs von elf Ereignissen) für alle Pestizide nachgewiesen werden. Dies war für die TP's mit einer Reduktion der Maximalkonzentration aller TP's bei acht von 15 Ereignissen und der Fracht bei sieben von elf Ereignissen ebenfalls gegeben. Im HRB fanden sich für SRB an vier der 20 Beprobungsorte Konzentrationen im Sediment, die anderen beiden Tracer konnten nur an der Einspeisestelle im Sediment nachgewiesen werden. Die Ergebnisse lassen auf ein gutes Potenzial des HRB zur Pestizidretention schließen, wobei die Sorption an Sediment nur einen Teil des Rückhalts erklären konnte.

Stichworte:

Hochwasserrückhaltebecken, Abflusskorrektur, Feuchtfläche, Pestizide, Retention, Tracer, Modellierung, OTIS.

1 Einleitung

Pestizide in Oberflächengewässern stellen einen häufigen und in vielen Regionen der Welt untersuchten Aspekt der Folgen von chemischem Pflanzenschutz dar (beispielsweise Argentinien: De Geronimo et al., 2014; Tansania: Elibariki und Maguta, 2017; Frankreich: Lefrancq et al., 2017; China: Ouyang et al., 2016; Spanien: Rousis et al., 2017). Neben potenziellen ökologischen Folgen wie der Beeinträchtigung von Fischen, Invertebraten, Algen (Malaj et al., 2014) oder Biofilmen (Villeneuve et al., 2011) spielt die mögliche Gefährdung von Trinkwasserressourcen über den Eintrag in Oberflächengewässer und schließlich in das Grundwasser eine wichtige Rolle. So konnten bereits Pestizide in Trinkwasserproben in Deutschland festgestellt werden (Bundesministerium für Gesundheit und Umweltbundesamt, 2015). Um weitere Folgen für das Ökosystem sowie den Pestizideintrag in Trinkwasser zu verhindern, gibt es verschiedene Ansätze. Zum einen werden solche diskutiert, die an der Quelle des Eintrags in die Umwelt ansetzen. Zum anderen gibt es sogenannte “end-of-pipe”-Lösungen. Letztere versuchen, die bereits entstandene Belastung in der Umwelt durch eine Vielzahl von Maßnahmen zu reduzieren. Für die Retention von Pestiziden in Oberflächengewässern werden hierbei unter anderem Gewässerbewirtschaftungsmaßnahmen (GBMs) herangezogen. Zu diesen zählen beispielsweise Hochwasserrückhaltebecken (HRBs), in denen zusätzlich Feuchtflächen angelegt werden.

1.1 Pestizidretention in HRBs und Feuchtflächen

Hochwasserrückhaltebecken dienen in erster Linie dem Abdämpfen von Hochwasserereignissen durch Zwischenspeichern der erhöhten abfließenden Wassermenge. Zudem wird ihnen aber mit der Retention von Schadstoffen eine weitere Funktion zugeteilt. So werden beispielsweise im Sediment von HRBs Schwermetalle und Erdöl-Kohlenwasserstoffe aus industriellen Emissionen eingelagert (Sharley et al., 2017) oder die Konzentrationen von Nitrat und Phosphat, zwei Indikatoren für anthropogene Gewässerverunreinigung, in HRBs reduziert (Greenway, 2017). Auch die Retentionswirkung in Hinblick auf Pflanzenschutzmittel wurde im Zusammenhang mit HRBs schon untersucht. Um den Rückhalt von Schadstoffen zu fördern, werden zusätzliche Strukturen wie Feuchtflächen oder Teiche in den Becken angelegt. Eine Bepflanzung der künstlichen Feuchtflächen fördert dabei den Pestizidrückhalt (Vymazal und Brezinova, 2015).

Gregoire et al. (2009) beschreiben zwei Aspekte der Pestizidretention in Feuchtflächen. Zum einen werden Pestizide dabei über das Senkenprinzip eingelagert, abgebaut oder

transformiert. Möglich sind in diesem Zusammenhang mikrobieller Abbau, Photolyse oder Hydrolyse sowie die Aufnahme durch Pflanzen und Sorption an Sediment sowie organischem Material. Zum anderen können aber Feuchtflächen auch als Quelle von Pestiziden fungieren, wenn die zunächst zurückgehaltenen Substanzen wieder freigesetzt werden. Der für die Effizienz der Pestizidretention entscheidende Faktor ist hierbei die Aufenthaltszeit des belasteten Wassers im System (Tournebize et al., 2017). Bedeutend ist, den Kontakt zwischen Schadstoffen und wurzelnden Pflanzen sowie organischen Sedimentbestandteilen möglichst stark zu erhöhen, um eine gute Retentionswirkung zu erzielen (Gregoire et al., 2009). Verschiedene Studien belegen bereits das Potenzial von HRBs sowie künstlichen Feuchtflächen zur Pestizidreduktion. Nachweisen konnten diese in Form von Feldversuchen unter anderem Maillard et al. (2011) mit Frachtreduktionen von 39 - 100 %, Lizotte et al. (2009) mittels Reduktionen der Maximalkonzentrationen von 65 - 87 % sowie Schulz und Peall (2001) durch eine Reduktion der Maximalkonzentrationen um 77 - 93 %. Vymazal und Brezinova (2015) kommen sogar zu dem Schluss, dass künstliche Feuchtflächen in vielen Ländern die beste Möglichkeit sind, um die Pestizidbelastung von Gewässern über diffuse Eintragspfade und Drainagen zu steuern.

1.2 Tracerversuche

Pestizide können für Mensch und Umwelt gefährdende Wirkungen haben (BASF, 2015; BASF, 2017; Bayer CropScience, 2015), sodass Feldversuche mit gezielter Einspeisung in Gewässer zur Beobachtung des Verhaltens dieser Substanzen mit erheblichen Risiken verbunden sind. Um die Auswirkungen auf die Versuchsdurchführenden sowie das Ökosystem so gering wie möglich zu halten, gibt es den Referenztraceransatz. Dabei kann das Verhalten einer potenziell schädlichen Substanz über den Einsatz eines unbedenklichen Tracers simuliert werden. Die simulierte Substanz können aber auch Wassermoleküle selbst sein, um hydraulische Parameter wie Fließwege und -prozesse sowie Aufenthaltszeiten des Wassers in einem System zu untersuchen.

Tracer lassen sich einteilen in natürliche Tracer wie beispielsweise Wasser- oder Sauerstoffisotope, sowie künstliche Tracer, die normalerweise nicht oder nicht in entsprechend hohen Konzentrationen im Gewässer zu finden sind. Unter den künstlichen Tracern gibt es konservative Tracer, die aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ohne Veränderung mit der Fließgeschwindigkeit des Wassers transportiert werden und somit eine hydraulische Analyse des Gewässers ermöglichen. Beispiele für konservative Tracer sind Bromid oder Lithium (Headley und Kadlec, 2007). Den konservativen Tracern stehen die nicht-konservativen gegenüber. Diese unterliegen Prozessen

wie Photolyse, mikrobiellem Abbau, Hydrolyse oder Sorption, ihre Eigenschaften können aber auch abhängig sein von Umgebungsfaktoren wie dem pH-Wert, der Temperatur oder dem Redoxpotenzial (Leibundgut et al., 2009). Je nach Merkmalen eignen sie sich dadurch als Referenztracer für entsprechende Stoffe mit ähnlichen Charakteristika.

Ein idealer künstlicher Tracer weist eine hohe Löslichkeit, eine geringe natürliche Konzentration im Gewässer sowie eine niedrige Nachweisgrenze auf, sodass geringe Ein-
speisemengen ausreichen (Wernli, 2011). Des Weiteren sollten künstliche Tracer weder toxisch sein noch andere Auswirkungen auf die Umwelt haben. Unter den häufig verwendeten, nicht-konservativen Tracern finden sich die Fluoreszenzfarbstoffe Uranin, Sulforhodamin B und Naphthionat (Wernli, 2011). Die in dieser Studie eingesetzten Tracer werden im Folgenden näher erläutert.

1.2.1 Bromid

Bromid ist ein häufig eingesetzter Tracer, um den Stofftransport entlang des Wasserwegs (Bero et al., 2016; Bruun et al., 2016; Keefe et al., 2004; Woodman et al., 2017) oder die hydraulischen Eigenschaften eines Systems (Durst et al., 2013) zu untersuchen. Dabei wird in der Regel Natrium- oder Kaliumbromid verwendet. In Form von Natriumbromid (Abb. 1) wurde dieser Tracer bereits eingesetzt, um die Hydraulik der in dieser Studie



Abb. 1: Natriumbromid

untersuchten Feuchtpläche bei Basisabfluss zu bestimmen (Lange et al., 2011; Schütz et al., 2012). Aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften eignet sich Bromid als konservativer Tracer. Es weist keine Sorption an negativ geladene Bodenmineralien auf (Flury und Papritz, 1993), sorbiert jedoch an verschiedene andere Materialien wie humide Böden (Leibundgut et al., 2009). Dies ist allerdings vergleichbar gering, wodurch Bromid mit in näherungsweise derselben Geschwindigkeit wie der Fließgeschwindigkeit des Wassers transportiert wird (Flury und Papritz, 1993). Bowman (1984) beobachtete jedoch eine schnellere mittlere Bewegungsgeschwindigkeit von Bromid zu der von Wassermolekülen aufgrund der Abstoßung Bromids von negativ geladenen Bodenpartikeln (Flury und Wai, 2003). Dies gilt es zu beachten, wenn man Fließgeschwindigkeiten mit Bromid und anderen Tracern untersucht, da sich diese deshalb eventuell nicht entsprechen werden. Es wird hier jedoch davon ausgegangen, dass der Unterschied für diese Studie aufgrund des großen fließenden Wasservolumens und der erhöhten Abflussgeschwindigkeit ausreichend gering ist.

Des Weiteren spielen weder photolytischer, noch hydrolytischer oder mikrobieller Abbau in relevanten Größenordnungen eine Rolle (Leibundgut et al., 2009). Auch die Aufnahme von Bromid durch Vegetation ist gering (Parsons et al., 2004), jedoch nicht unbedingt zu unterschätzen (Flury und Papritz, 1993; Xu et al., 2004). Ein weiterer Vorteil von Bromid ist die geringe Hintergrundkonzentration in natürlichen Gewässern von $< 0.1 \text{ mg/l}$ (Schütz et al., 2012). Somit reicht eine geringe Einspeisemenge aus, was zur Reduktion von Dichteeffekten in tracerhaltigem Wasser führt. Bei Versuchen mit mehreren Tracern gleichzeitig kann Bromid dem direkten Vergleich zu nicht konservativen Tracern wie Uranin oder Sulforhodamin B dienen.

1.2.2 Uranin

Der Fluoreszenztracer Uranin ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Na}_2$, Abb. 2) gilt insbesondere aufgrund seiner Lichtempfindlichkeit (Gutowski et al., 2015) als nicht-konservativer Tracer, seine photolytische Halbwertszeit beträgt zwölf Stunden (Dollinger et al., 2017). Auch Sorption von Uranin an Streu (stark), Mineralboden oder Sediment (schwach bis mittel) sowie Pflanzen (schwach) (Dollinger et al., 2017) konnte ebenso nachgewiesen werden wie erhöhte Sorp-



Abb. 2: Uraninlösung (1 g/l)

tion in sauren im Vergleich zu alkalinen Böden (Peterson, 2009). Dies kann entscheidend sein, wenn entsprechend hohe Anteile an Streu oder ein niedriger pH-Wert gegeben sind. Zudem scheint mikrobieller Abbau dieser Substanz bei ihrer Degradation eine Rolle zu spielen, was bereits unter anderem von Käss (2004) und Kranjc (1997) vermutet wurde. Allerdings konnte Biodegradation in gezielten Untersuchungen nur geringfügig beobachtet (Gutowski et al., 2015) und kann bei kurzen Tracerversuchen als vernachlässigbar eingestuft werden (Gerke et al., 2013). Ein großer Vorteil von Uranin ist seine geringe Nachweisgrenze von 10^{-9} g/l (Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, 2002), was kleine Einspeisemengen und eine genaue Analytik ermöglicht. Bei der Analyse ist zu beachten, dass Uranin erst ab einem pH-Wert von 8 stabil ist (Wernli, 2011). Aufgrund seiner Eigenschaften eignet sich Uranin als Tracer zur Simulation des Verhaltens mäßig hydrophober Pestizide (Dollinger et al., 2017). Im sichtbaren Konzentrationsbereich weist Uranin eine gelb-grünliche Färbung auf (Abb. 2).

1.2.3 Sulforhodamin B

Sulforhodamin B (SRB, Abb. 3) ist ebenfalls ein Fluoreszenztracer und hat die Summenformel $C_{27}H_{29}N_2Na_2O_7S_2$. Diese Substanz sorbiert stark an Streu, sehr stark an Mineralboden oder Sediment und schwach an Pflanzen (Dollinger et al., 2017). In natürlichen Gewässern verhält sie sich in einem weiten pH-Bereich stabil und ist auch anderen chemischen Degradationsprozessen gegenüber wenig anfällig (Leibundgut et al., 2009). Über diesen Tracer lässt sich das Verhalten sorptiver Pestizide simulieren (Dollinger et al., 2017). Die Färbung von SRB im sichtbaren Bereich ist pink-rot (Abb. 3).



Abb. 3: SRB-Lösung (1 g/l)

1.3 Modellierung mit OTIS

Hydrologische Modelle dienen zur Ermittlung von Prozessen in Gewässern und den dazugehörigen Parametern. Dabei vereinfachen sie reale Gegebenheiten und reduzieren diese auf die für die Erklärung des untersuchten Prozesses entscheidenden Kenngrößen. Zwar fehlen durch diese Vereinfachung auch Parameter oder Prozesse im Modell, dafür lassen sich aber Informationen auf eine vergleichsweise leichte Art ermitteln, welche mittels Messkampagnen nur unter großem Aufwand zu erhalten wären.

Eines dieser hydrologischen Modelle ist das von der U.S. Geological Survey entwickelte OTIS (One-dimensional Transport with Inflow and Storage), welches zur Modellierung von Stofftransport in Fließgewässern dient (Runkel, 1998). OTIS unterscheidet zwei Kompartimente: Den Hauptkanal (HK) und die Speicherzone (SZ) (Abb. 4). Der HK ist hierbei der Bereich des Flusses, in dem Advektion und Dispersion die den Transport dominierenden Prozesse sind, während die SZ die Bereiche des Flusses simuliert, in denen kurzzeitige Speicherung der betrachteten Substanzen auftritt (Runkel, 1998). Zwischen HK und SZ kann ein Austausch der zu modellierenden Substanz stattfinden, während in den beiden Kompartimenten selbst Prozesse wie Stoffabbau oder Sorption implementiert werden können. Zudem ermöglicht es OTIS, laterale Zu- und Abflüsse in das Modell zu integrieren. Das Modell basiert auf der Advektions-Dispersionsgleichung, die um zuschaltbare Terme für lateralen Zufluss, Austausch mit der Speicherzone, Zerfall und Sorption erweitert werden kann. Die Gleichungen werden im Modell über das Crank-Nicolson Finite Differenzenverfahren numerisch für den HK (Formel 1 und 2) und die SZ (Formel 3) gelöst. Die im Modell verwendeten Parameter sind in Tab. 1 erläutert.

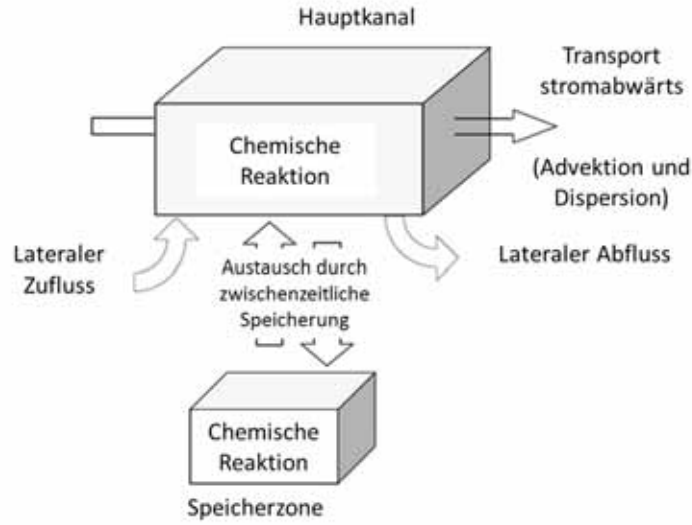


Abb. 4: Schematischer Aufbau des OTIS-Modells (abgeändert von (Runkel (1998))

$$F(HK, Basis) = -\frac{Q}{A_{HK}} \frac{\partial c_{HK}}{\partial x} + \frac{1}{A_{HK}} \frac{\partial}{\partial x} (A_{HK} D \frac{\partial c_{HK}}{\partial x}) + \alpha(c_{SZ} - c_{HK}) \quad (1)$$

$$\frac{\partial c_{HK}}{\partial t} = F(HK, Basis) + \rho \hat{\lambda}_{HK} (c_{Sed} - K_D c_{HK}) - \lambda_{HK} c_{HK} \quad (2)$$

$$\frac{dc_S}{dt} = \alpha \frac{A_{HK}}{A_{SZ}} (c_s - c_{HK}) + \hat{\lambda}_{SZ} (\hat{c}_{SZ} - c_{SZ}) - \lambda_{SZ} c_{SZ} \quad (3)$$

Der Verteilungskoeffizient K_D (Tab. 1) entspricht dem Verhältnis der Konzentrationen von sorbiertem zu gelöstem Stoff. Als Basisparameter werden alle Parameter angesehen, die man auch bei der Modellierung ohne Zerfalls- oder Sorptionsterm benötigt. Diese sind A_{HK} , A_{SZ} , D , α und Q (Tab. 1). OTIS wurde bereits für die Modellierung von Tracerversuchen in Feuchtfächen verwendet (Keefe et al., 2004; Schütz et al., 2012). Es wurde insbesondere für stationäre Abflussverhältnisse programmiert (Runkel, 1998), allerdings ist die Modellierung von Stofftransport bei instationärem Abfluss auch möglich und wurde z.B. von Martinez und Wise (2003) bereits durchgeführt. Pro Zeitschritt können hierbei der Abfluss, die Querschnittsfläche des HK sowie lateraler Zufluss und die darin enthaltenen Substanzkonzentration variieren. Diese Werte werden ebenso wie festgelegte Konzentrationen zwischen den angegebenen Zeitschritten und Ausgabeorten vom Modell interpoliert. Festgesetzt sind dahingegen im Basismodell die Querschnittsfläche der SZ und die Austauschrate mit dieser sowie alle weiteren Parameter im Sorptions- und Zerfallsterm über die gesamte modellierte Zeitspanne (Runkel, 1998).

Tab. 1: Modellparameter, HK: Hauptkanal, SZ: Speicherzone

Abkürzung	Parameter	Beschreibung	Einheit
A_{HK}	AREA1	Querschnitt des HK	L^2
A_{SZ}	AREA2	Querschnitt der SZ	L^2
D	DISP	Dispersionskoeffizient	L^2/T
α	ALPHA	Koeffizient für den Austausch mit der SZ	1/T
Q	Q	Abfluss	L^3/T
λ_{HK}	LAMBDA	Zerfallskonstante im HK	1/T
λ_{SZ}	LAMBDA2	Zerfallskonstante in der SZ	1/T
$\hat{\lambda}_{HK}$	LAMHAT	Sorptionsrate im HK	1/T
$\hat{\lambda}_{SZ}$	LAMHAT2	Sorptionsrate in der SZ	1/T
ρ	RHO	m/V des verfügbaren Sediments/Wassers	M/L^3
K_D	KD	Verteilungskoeffizient	L^3/M
\hat{c}_{SZ}	CSBACK	Hintergrundkonzentration in der SZ	M/L^3

2 Problemstellung und Zielsetzung

In den letzten Jahren ist dem Potenzial von HRBs und Feuchtflächen zur Pestizidretention wachsende Aufmerksamkeit geschenkt worden (Lizotte et al., 2009; Maillard et al., 2011; Tournebize et al., 2017). Bei den bisher durchgeführten Versuchen fanden die Beobachtungen in der Regel bei Basis- oder stationärem Abfluss statt. Dies ermöglichte eine vergleichsweise problemlose Durchführung der Experimente sowie deren Auswertung. Obwohl so auf verhältnismäßig leichte Art und Weise die Hydraulik des Systems sowie das Transportverhalten der Pestizide bzw. stellvertretender Tracer untersucht werden kann, sollte diesen Eigenschaften während Abflussereignissen mehr Interesse entgegenkommen. Dies ist damit zu begründen, dass Pestizide insbesondere bei Regenereignissen von landwirtschaftlichen Flächen ausgewaschen werden (Leu et al., 2004). In der vorliegenden Studie soll daher untersucht werden, wie sich Pestizide bei instationärem Abfluss in einem durch GBMs gestalteten HRB verhalten.

Um das Gewässer nicht zusätzlich mit Pestiziden zu belasten und trotzdem einen detaillierten Einblick in die Prozesse einer potenziellen Pestizidretention zu erhalten, soll zunächst ein Tracerversuch bei Ereignisabfluss mit zusätzlicher Sedimentanalyse in einem HRB durchgeführt werden. Hierbei kommt der Referenztraceransatz zur Anwendung, über den sowohl die Hydraulik des Systems als auch das Verhalten der Substanzen unter instationären Bedingungen betrachtet werden sollen. Da ähnliche Tracerversuche im Untersuchungsgebiet dieser Studie bereits bei Basisabfluss stattfanden (Greiwe, 2016; Lange et al., 2011; Schütz et al., 2012; Winter, 2016), ermöglicht dies den Vergleich zum Retentionspotenzial bei stationären Bedingungen.

Die zeitlich hochaufgelösten Tracerkonzentrationen sollen zudem über OTIS modelliert werden. Ziel ist es, auf diesem Weg weitere Informationen über die hydraulischen Parameter und das Retentionspotenzial des HRBs zu erhalten. Eine wichtige Rolle spielen hierbei Sorptions- und Zerfallsraten der Substanzen sowie die Größe und Beteiligung von Speicherzonen der strukturell unterschiedlichen Abschnitte im untersuchten System. Generell ist es interessant, inwiefern die einzelnen Bereiche des HRBs an der Pestizidretention beteiligt sind. Aus diesen Untersuchungen soll abschließend eine Bewertung des Potenzials zur Pestizidretention bei Ereignisabfluss für das untersuchte HRB abgegeben werden.

3 Methoden und Vorgehensweise

Die Datenbearbeitung und -auswertung für diese Studie wurde, falls nicht anders angegeben, mit dem Programm R (Version 3.1.1) ausgeführt.

3.1 Gebietsbeschreibung

Das HRB Breitenweg (Abb. 5) liegt am nördlichen Rand der Gemeinde Eichstetten am Kaiserstuhl. Es umfasst eine Fläche von 2.2 ha und wird vom Löchernbach durchflossen. Dieser weist ein Einzugsgebiet von 1.8 km² auf (Schütz et al., 2012), welches hauptsächlich vom Weinbau geprägt ist (Kremer, 2008). Dieses wurde 1971 und 1976 im Zuge der Flurbereinigung so umgestaltet, dass großflächige Terrassen mit einer Hangneigung von 2 - 4 % entstanden, die über ein dichtes Drainagensystem in den Löchernbach entwässert werden (Morgenschweis und Luft, 1985). Weitere Merkmale sind steile Böschungen mit hoher Reliefenergie (Neigungen von 45°) zwischen den Terrassen sowie ein weitverzweigtes Netzwerk aus Asphaltwegen.

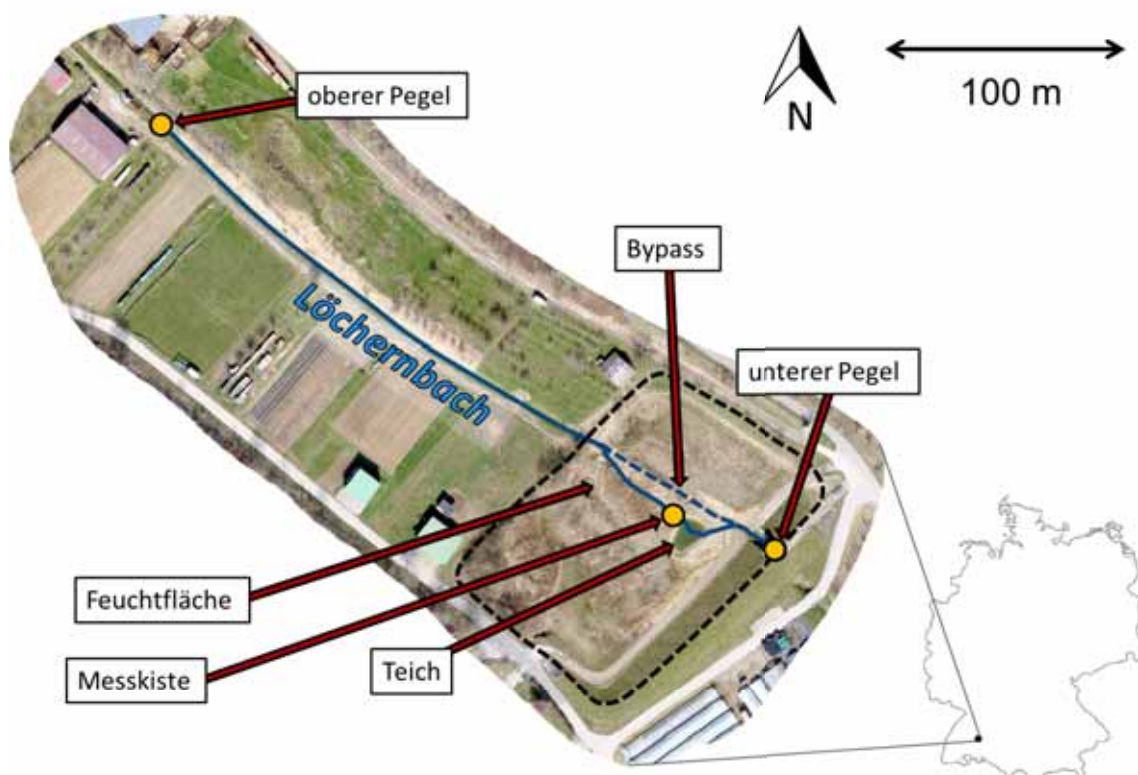


Abb. 5: Untersuchungsgebiet HRB Breitenweg; die gestrichelte schwarze Linie markiert das HRB. Luftbild abgeändert von WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR (2016)

Im HRB (Abb. 5) wurde eine Feuchtfläche angelegt, welche 2010 auf eine Größe von 258 m² mit einem Volumen von 101.3 m³ (Länge x Breite x mittlere Wassertiefe: 30.5 x 8.3 x 0.4 m) ausgebaut wurde (Schütz et al., 2012). Diese ist vor allem mit der Schilfpflanze *Phragmites australis* bewachsen. Weiterhin durchfließt der Löchernbach nach der Feuchtfläche einen Retentionsteich, welcher 2016 mit einer Oberfläche von 115 m² und einer maximalen Tiefe von 1.5 m ausgehoben wurde. Mithilfe einer abdichtenden Tonschicht unter Feuchtfläche und Teich wurde die Interaktion mit dem Grundwasser minimiert. Der im Einzugsgebiet überwiegende Bodentyp ist ein kalkhaltiger Regosol, sodass das Sediment im HRB eine mittlere Zusammensetzung aus 10 % Sand, 80 % Schluff und 10 % Ton aufweist (Schütz et al., 2012). Zur Abflussmessung befinden sich je eine Pegelstation 210 m vor dem Einlass in die Feuchtfläche ("oberer Pegel") und am Auslass des HRB ("unterer Pegel") sowie eine Messkiste am Auslass der Feuchtfläche.

3.2 Abflussanalyse

3.2.1 Pegelkorrektur am oberen Pegel

Das Messwehr des oberen Pegels wurde als "4.5-ft-H-Flume", ein kastenförmiger Wehrbereich mit scharfkantigem Überfall, dessen Öffnung nach hinten und zur Seite zurückgeht, angelegt (Abb. 6). Es ist mit einem Schwimmerschacht ausgestattet, welcher über ein Rohr mit dem Bach auf Höhe des Messwehribodens in Verbindung steht. In diesem Schwimmerschacht wurden eine CTD-Drucksonde (Decagon), verbunden mit dem CR1000-Logger, und eine weitere Drucksonde, verbunden mit einem mikromec-Datenlogger, zur Messung des Wasserstands installiert. Zudem befinden sich je eine Radarsonde (Vegapuls 61) vor (Oberwasserpegel) und nach dem Überfall (Unterwasserpegel, Abb. 6).



Abb. 6: Messwehr und Radarsonden am oberen Pegel

Da keiner der vier Wasserstandsmessungen lückenlos funktionierte, musste zunächst eine möglichst kontinuierliche Pegelzeitreihe generiert werden. Große Datenlücken ent-

standen durch die fehlerhaft eingestellte Reichweite der Radarpegel, sodass Wasserstände geringer als 10.3 cm bzw. 4.3 cm (Radar vor bzw. nach dem Wehr) nicht mehr gemessen wurden. Messwertlücken der Radarsonde am oberen Pegel vor dem Messwehr wurden bevorzugt mit Daten der mikromec-Drucksonde aufgefüllt. Im Falle einer Datenlücke auch bei der mikromec-Sonde wurden CTD-Sondendaten verwendet. (Abb. 7).

Dafür wurde jeweils die mittlere Differenz zwischen der Radar- und Drucksonde während des der Datenlücke nächsten gemeinsamen Zeitraums berechnet und auf die Drucksondendaten während des Radarausfalls addiert. Um sicher zu gehen, dass der Mittelwert auch ein realistischer Anpassungswert und die Streuung nicht zu groß ist, wurde noch das

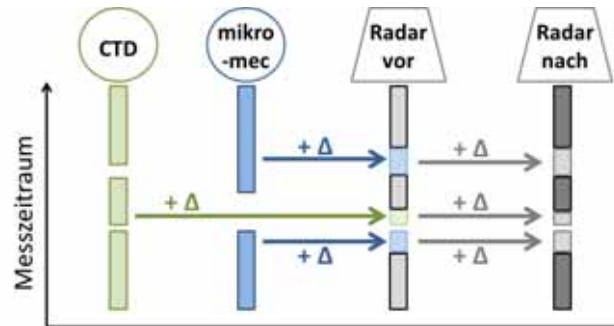


Abb. 7: Auffüllung der Datenlücken für die Radarsonden am oberen Pegel. Δ : mittlere Differenz zwischen den jeweiligen Wasserständen der zwei Messgeräte

Histogramm der Differenzen betrachtet. Für die Korrektur des Radarpegels nach dem Messwehr wurde die Differenz zwischen den beiden Radarpegeln am Messwehr genommen. Diese wurde dann mit den korrigierten Daten des Radarpegels vor dem Wehr verrechnet, um auch die Lücken des Radars nach dem Wehr zu füllen. Aufgrund des fehlerhaften Messbereichs der Radarsonden wurden diese am 30.05.2017 neu kalibriert. Da nun jeweils der Wasserstand bezogen auf die Gewässersohle unter der entsprechenden Sonde gemessen wurde, musste für den Oberwasserpegel noch dieser in Bezug auf die Gewässersohle des Unterwasserpegels berechnet werden. Hierfür wurde zu den Wasserständen der vorderen Radarsonde ab dem 30.05.2017 die Überfallhöhe von 19 cm addiert. Dieser Wert wurde bei der im Folgenden erläuterten Rückstaukorrektur benötigt.

Über die Zeit baute sich ein Rückstau durch Ansammlung von Sedimenten und Einwachsen des Löchernbachs insbesondere mit Schilf nach dem Messwehr auf. Dieser wurde durch Ausbaggern des Sediments und Entfernen der Pflanzen am 08.09.2016 korrigiert, was in der Datenkorrektur beachtet werden musste. Hierfür wurde die Differenz zwischen den beiden Pegeln zu Beginn der Messreihe, als noch kein Rückstau auftrat, zur Korrektur von Daten ohne Rückstau verwendet. Messwerte mit Rückstau wurden über die Differenz der beiden Radarsonden im Zeitraum vor dem Unterschreiten der Messbereichsgrenze beider Radarsonden korrigiert. Während dieses Zeitraums betraf der Rückstau effekt jeden Messwert. Um den Rückstau aus den Pegeldaten zu entfernen, wurde die Rückstaukorrektur nach Bos (1989) angewandt. Hierfür wurde das Verhältnis von

Unterwasserpegel h_2 zu Oberwasserpegel $h_{a,UP}$ (bezogen auf die Gewässersohle von h_2) berechnet. Über dieses und die Beziehung zwischen diesem und der Zunahme des Oberwasserspiegels aufgrund von Rückstau (Bos, 1989) ließ sich der Korrekturfaktor F_{kor} nach Formel 4 bestimmen. Mithilfe von 4 ließ sich schließlich der rückstaukorrigierte Wasserpegel $P_{o, kor}$ (Formel 5) ermitteln.

$$F_{kor} = 0.2128 * e^{5.17 \frac{h_2}{h_{a,UP}}} \quad (4)$$

$$P_{o, kor} = h_a - \frac{F_{kor}}{100} * h_a \quad (5)$$

- F_{kor} : Korrekturfaktor für Pegel mit Rückstau einfluss [%]
 h_2 : Unterwasserpegel [L]
 $h_{a,OP}$: Oberwasserpegel [L], bezogen auf Gewässersohle unter $h_{a,OP}$
 $h_{a,UP}$: Oberwasserpegel [L], bezogen auf Gewässersohle unter h_2
 $P_{o, kor}$: rückstaukorrigierter Oberwasserpegel [L]

Diese Rückstaukorrektur wurde mit den Messwerten vor dem Ausbaggern des Löchernbachs durchgeführt. Fand erhöhter Abfluss statt, so konnte durch den erhöhten Unterwasserpegel der Oberwasserpegel ebenfalls rückgestaut werden. Auch dies wurde ab einem $\frac{h_2}{h_{a,UP}}$ größer als 0.25 (Bos, 1989) mit der vorgestellten Methodik (Abb. 8) rückstaukorrigiert. Mit den so bearbeiteten Daten wurde der Abfluss Q_o am oberen Pegel nach folgender P/Q-Beziehung (Formel 6) berechnet.

$$\log(Q_o) = (0.23377 * (\log(P_{o, kor}))^2 + 1.2843 * \log(P_{o, kor}) - 0.4312) * 1000 \quad (6)$$

- Q_o : rückstaukorrigierter Abfluss am oberen Pegel [L³/T]

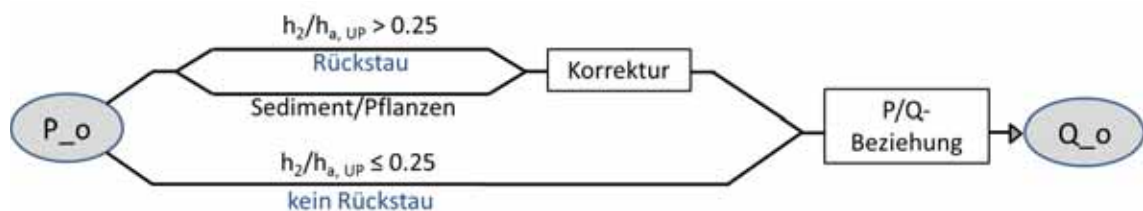


Abb. 8: Schema der Abflusskorrektur am oberen Pegel. P_o : aufgefüllte Pegelzeitreihe der vorderen Radarsonde; Fehler durch veränderte Geräteeinstellung bereits korrigiert

3.2.2 Pegelkorrektur am unteren Pegel

Die Pegelmessung am unteren Pegelhaus erfolgte über eine Radarsonde, welche den Wasserstand des Löchernbachs etwa 2 m vor den Schieberöffnungen des Stauwerks aufzeichnete (Abb. 9). Für die Abflussberechnung mussten zunächst zur Verfügung stehende minütliche Daten zur Schieberöffnungshöhe h_s korrigiert werden. Am 19.12.2016 wurde der bis dahin als Wasserauslass genutzte linke Schieber geschlossen und stattdessen der kleinere rechte Schieber vom zuständigen Bauhof Eichstetten geöffnet, was zu Unstimmigkeiten in den Daten führte. Es wurde festgelegt, dass ab diesem Zeitpunkt alle Öffnungshöhen, die kleiner als die vor Ort nachgemessenen 0.24 m waren, auf 0.24 m gesetzt werden. Die Schieberöffnungsbreite b_s des linken Schiebers betrug 0.6 m, die des rechten 0.2 m. Durch die geänderten Schieberstellungen sank der Pegel dauerhaft leicht ab. Um dies bei der Abflussrechnung zu berücksichtigen, mussten die Pegelraten entsprechend angepasst werden. Dafür wurde die Pegelzeitreihe in drei Abschnitte unterteilt:



Abb. 9: Unteres Pegelhaus auf dem Staudamm mit Schiebern und Radarsonde

1. 24.03.2016, 00:00 Uhr - 19.12.2016, 08:44 Uhr: Pegel und Schieberstellung korrekt
2. 19.12.2016, 08:45 Uhr - 10.05.2017, 01:00 Uhr: Pegel abgesenkt, Schieberstellung falsch
3. 18.05.2017, 01:01 Uhr - 02.09.2017, 00:00 Uhr: Pegel weiter abgesenkt, Schieberstellung falsch

Zwischen Abschnitt 2 und 3 lag eine Datenlücke vor. Zur Ermittlung des Werts, um den die Pegelraten aus Abschnitt 2 und 3 jeweils angehoben werden mussten, wurden Histogramme der Pegelraten dieser Abschnitte sowie der jeweilige mittlere Wasserstand herangezogen. Aufgrund der Unterschiede in den Histogrammen und Mittelwerten wurde für die zu addierenden Werte jeweils die Differenz der Mittelwerte aus Abschnitt 1 und 2 bzw. 1 und 3 gewählt. Von allen Pegelraten wurde noch die Basishöhe des Staumaue-reinlasses (13.5 cm) abgezogen, um den Pegelstand über Basishöhe $P_{üB}$ [L] zu erhalten.

Anschließend wurde mit den so korrigierten Daten der Abfluss berechnet. Hierfür musste ein Überstauen bei Wasserständen, die über die Schieberöffnung reichen, beachtet werden. Eine Korrektur dieses Überstaus ist sinnvoll, sobald $\frac{P_{\text{üB}}}{h_S} > 1.33$ beträgt (Peter, 2005). Zunächst wurde hierfür der Kontraktionsbeiwert Ψ , welcher die Einschnürung des Wasserstrahls durch die Schieberöffnung berücksichtigt, über Formel 7 berechnet.

$$\Psi = \frac{1}{1 + 0.64 * \sqrt{1 - \left(\frac{h_S}{P_{\text{üP}}}\right)^2}} \quad (7)$$

Ψ : Kontraktionsbeiwert [-]
 h_S : Höhe der Schieberöffnung [L]
 $P_{\text{üB}}$: Pegel über Basishöhe [L]

Weiterhin wurden die Abflussbeiwerte μ ermittelt. Dieser Korrekturfaktor wird auch als Überfallbeiwert oder Ausflusszahl bezeichnet und ist abhängig von der Überfall- bzw. Schieberöffnungsgeometrie (Aigner, 2008). Für diesen gibt es die für den Überfalltyp spezifischen Einflussfaktoren μ_0 (Basiswert) und μ_1 (für die Zulaufenergie), aus denen sich der feste Abflussbeiwert μ_{fest} (Formel 8) zusammensetzt (Aigner, 2008). Dieser wurde benötigt, solange keine Überstaukorrektur erforderlich war. Im Falle einer Überstaukorrektur wurde μ_{var} (Formel 9) berechnet.

$$\mu_{\text{fest}} = \mu_0 * \mu_1 = 0.577 * 1.074 = 0.62 \quad (8)$$

$$\mu_{\text{var}} = \frac{\Psi}{\sqrt{1 + \left(\Psi * \frac{h_S}{P_{\text{üP}}}\right)^2}} \quad (9)$$

μ_{fest} : fester Abflussbeiwert [-]
 μ_0 : Basisabflussbeiwert [-]
 μ_1 : Teilabflussbeiwert für die Zulaufenergie [-]
 μ_{var} : mit dem Wasserstand variierender Abflussbeiwert [-]

Die Berechnung des Abflusses mit Pegeldata ohne Überstau $Q_{\text{oÜ}}$ erfolgte über Formel 10 nach Poleni (Bollrich, 2007), die des Abflusses mit Überstaukorrektur $Q_{\text{mÜ}}$ über Formel 11 (Peter, 2005; Abb. 10).

$$Q_{o\ddot{U}} = \frac{2}{3} * \mu_{fest} * b_S * P_B^{\frac{2}{3}} * \sqrt{2 * g} \quad (10)$$

$$Q_{m\ddot{U}} = \mu_{var} * b_S * h_S * \sqrt{2 * g * P_B} \quad (11)$$

b_S : Breite der Schieberöffnung [L]

g : Fallbeschleunigung, $9.81 \frac{m}{s^2}$

$Q_{o\ddot{U}}$: Abfluss ohne Überstaukorrektur [L^3]

$Q_{m\ddot{U}}$: Abfluss mit Überstaukorrektur [L^3]

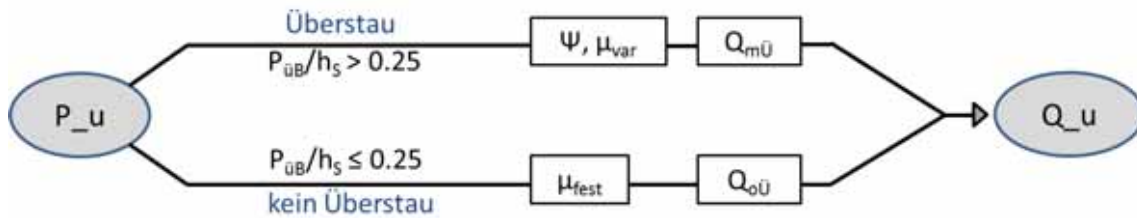


Abb. 10: Schema der Abflusskorrektur am unteren Pegel. P_u : Pegelzeitreihe der Radar-sonde; Fehler in Daten durch Änderung der Schieberstellung bereits korrigiert.

3.2.3 Qualitätskontrolle der korrigierten Abflussdaten

Zur Plausibilitätsprüfung der so berechneten Abflussdaten an beiden Pegeln wurde die Bilanz des Abflussereignisses während des Tracerversuchs im Zeitraum vom 10.08.2017, 02:00 Uhr bis 11.08.2017, 06:00 Uhr aufgestellt. Hierfür wurde die Differenz der Summen des abfließenden Wasservolumens am oberen und unteren Pegel gebildet. Es wurde festgelegt, dass die Abflusswerte plausibel sind, falls die Summe am unteren Pegel gleich oder geringfügig größer ist als am oberen Pegel. Dies ließe sich durch das größere Einzugsgebiet am unteren Pegel im Vergleich zum oberen Pegel sowie Zuflüsse in das Rückhaltebecken aufgrund von Niederschlägen begründen.

Um die Unsicherheit von P/Q-Beziehungen zu ermitteln, benötigt man zusätzlich zu den berechneten auch gemessene Abflusswerte (Le Coz, 2012). Für eine Unsicherheitsanalyse der korrigierten Abflüsse wurde mehrfach der Abfluss mit jeweils mindestens fünf Wiederholungen pro Messung durch "Auslitern" ermittelt. Dafür wurde ein 15 l-Eimer

am Überfall mit Bachwasser volllaufen gelassen und währenddessen mit einer Stoppuhr die dafür benötigte Zeit gemessen. Am oberen Pegel wurde dies am Überfall des Messwehrs durchgeführt. Als Annäherung an den Abfluss am unteren Pegel wurde am Überfall der Messkiste (Abb. 11) "ausgelitert", da dies aufgrund eines fehlenden Überfalls in der Nähe des unteren Radarpegels nicht direkt dort möglich war. Die mittlere Abweichung der am jeweiligen Pegel "ausgeliterten" zu den über die Radarsonde berechneten Abflusswerten galt dann als Unsicherheitswert des Abflusses.



Abb. 11: Messkiste am Auslass der Schilffläche

3.3 Wasserausbreitung im Rückhaltebecken

Zur Beobachtung des Wasserstands im Rückhaltebecken während des Tracerversuchs wurden Wildkameras angebracht. Eine der beiden Kameras befand sich am Geländer des unteren Pegelhauses auf dem Staudamm, sodass der Bereich mit Teich, Bypass und Schilffläche aufgenommen wurde. Die zweite Kamera befand sich drei Meter hinter der Messkiste in der Schilffläche mit Ausrichtung auf eine Messlatte. Beide Kameras lösten mit einem Intervall von einem Bild pro fünf Minuten aus.

Um die Ausbreitung des Wassers im Rückhaltebecken bei unterschiedlich hohen Abflüssen zu analysieren, wurde diese mithilfe eines digitalen Geländemodells (DSM: Digital Surface Modell; Auflösung: 3 cm; WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR, 2016) sowie der Software ArcMap (Version 10.3.0.4322) modelliert. Hierfür musste die Vertiefung der Schilffläche im Gelände zunächst noch im DSM eingebaut werden, da das Schilf ansonsten als Erhebung anstelle der mit Wasser befüllbaren Vertiefung eingeflossen wäre. Aufgrund früherer Messungen wurden hierfür die in Schütz et al. (2012) angegebenen Tiefenlinien von -0.3 bis -0.7 m auf der Basis von 209 m über NN angenommen. Das durch das Schilf eingenommene Volumen wurde auf $\frac{1}{4}$ des Gesamtvolumens der Feuchtfläche geschätzt. Um dies zu simulieren, wurden digitale Pfeiler von 3 m Höhe, welche zusammen $\frac{1}{4}$ des Gesamtvolumens der Feuchtfläche einnahmen, in die abgesenkte Schilffläche gesetzt. Dabei wurden diese so verteilt, dass sich in jeder Tiefenstufe vier bis sieben die-

ser Pfeiler befanden. Die Durchmesser der Pfeiler wurden so gewählt, dass sie je Tiefenstufe zusammen proportional zum prozentualen Anteil der entsprechenden Tiefenstufe an der Gesamtschilffläche waren. Diese betrug im 307 m², sodass angenommen wurde, dass durch das Schilf 76.75 m² Fläche für den Wassereinstau in der Feuchthfläche wegfällt. Für die Abgrenzung der Feuchthfläche wurde das Luftbild aus Abb.5 von WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR (2016) verwendet, sodass Abweichungen zu Vermessungsdaten von Schütz et al. (2012) möglich waren.

Anschließend wurden Höhenlinien im Abstand von 0.3 m erstellt, die als Ausgangsdatei für die Erstellung eines unregelmäßigen Dreiecksnetzes (Triangulated Irregular Network, TIN) dienten. Dabei betrug die durch die genutzte Hardware maximal mögliche räumliche Auflösung 0.3 m. Ein weiteres Konturennetz wurde mit einem Abstand der Höhenlinien von 0.1 m erzeugt, welches zur genaueren Abgrenzung von Überflutungsflächen diente. Nun konnten verschiedene Überflutungsflächen und -volumen im Becken bei unterschiedlichen Pegelständen am unteren Pegel über das TIN und Konturennetz (Werkzeug "Polygon-Volumen" aus der "Toolbox 3D Analyst") berechnet werden. Dabei wurde ein Wertebereich des Wasserstands von 0 - 1.9 m gewählt, der alle gemessenen Pegelstände während des betrachteten Zeitraums umfasst. Um auch für Pegelstände, die zwischen den für die Wasserausbreitung verwendeten Pegelständen lagen, die überflutete Fläche zu erhalten, wurde eine polynomische Regression durchgeführt.

3.4 Tracerversuch

Am 10.08.2017 ab 03:10 Uhr fand ein Tracerversuch während eines Abflussereignisses statt. Um den Tracerversuch gezielt während Ereignisabfluss durchführen zu können, wurden die Einspeisung der Tracer, deren Konzentrationsmessung vor Ort und die Probennahme automatisiert (Abb. 12). Hierfür wurde im oberen Pegelhaus ein Rührbehälter mit 12.5 l Volumen an eine Membranpumpe (Leistung: 0.55 l/min) und beide Geräte wiederum an einen Datenlogger CR1000 angeschlossen. Mit demselben Datenlogger wurde eine Drucksonde (Typ CTD) verbunden, welche in 1 min-Intervallen den Wasserstand des Löchernbachs im Pegelschacht des Messwehrs maß. Sobald ein Wasserstandsanstieg um mindestens 3 cm innerhalb einer Stunde registriert wurde, wurde ein Startsignal vom Logger an den Rührer im Behälter gesendet, um eine gute Durchmischung der Tracerlösung im Behälter zu gewährleisten. Nach 1 min Rührzeit wurde die Pumpe über den Logger eingeschaltet, wodurch die Tracerlösung 25 min lang kontinuierlich injiziert wurde. Der Rührer wurde nach 10 min wieder abgeschaltet, da anderenfalls bei niedrigem Wasserstand im Behälter Luftblasen von der Pumpe angesaugt worden wären.

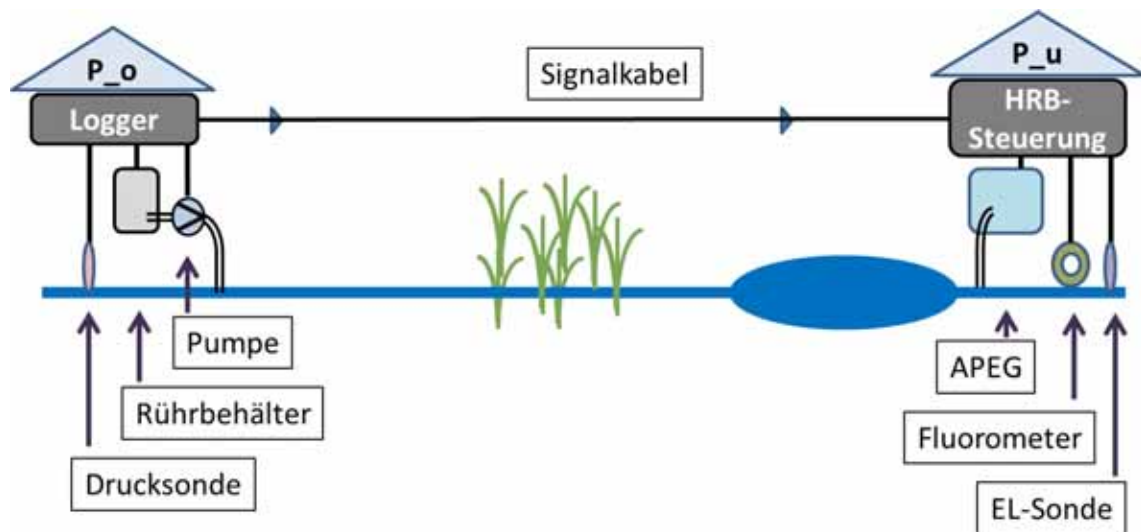


Abb. 12: Aufbau des Tracerversuchs. P_o: oberer Pegel, P_u: unterer Pegel

Zeitgleich mit dem Rührer bekam auch ein APEG (Automatisches ProbeEntnahmeGerät) am unteren Pegelhaus das Signal zum Start der Probenahme (Abb. 12). Das APEG füllte in 10 min-Intervallen insgesamt 42 Wasserproben aus dem Löchernbach 1 m vor der Schieberöffnung des Staudamms in 100 ml Braunglasflaschen ab. Um eventuelle, zunächst zurückgehaltene und dann wieder ausgewaschene Tracer beobachten zu können, wurde das APEG nochmals am 10.08.2017 um 15:34 Uhr mit einem Probenahmeintervall von 20 min, am 11.08.2017 um 15:58 Uhr mit einem Intervall von zunächst 30 min, nach acht Proben dann von 1 h sowie beim nächsten Regenereignis am 18.08.2017 um 18:39 h mit einem Intervall von 10 min aktiviert. Für eine hohe zeitliche Auflösung während des schnellen und größten Teils des Tracerdurchgangs kurz nach der Einspeisung wurden zudem noch manuell Proben mit 100 ml Braunglasflaschen 8 m vor der Schieberöffnung des Staudamms in ein bis drei Minutenabständen ab 03:26 Uhr über zwei Stunden genommen. Parallel dazu wurden aus während des Abflussereignisses entstandenen Pfützen zwischen Teich und Staumauer sowie nordöstlich des Bypasses auf Höhe des Teichs Wasserproben entnommen. Des Weiteren wurden eine Bromidsonde (TempHion 2 von IWE), die an einen mikromec-Datenlogger angeschlossen war, sowie ein Durchfluss-Fluorometer (GGUN FL30) aktiviert, welche am unteren Pegelhaus neben dem Ansaugstutzen des APEGs aufgestellt waren. Beide Geräte wurden im Labor kalibriert und sollten als Kontrolle für die in den Wasserproben gemessene Bromid- bzw. Fluoreszenstracerkonzentration fungieren. Zur Beobachtung der elektrischen Leitfähigkeit wurde eine Bodenfeuchtesonde mit Leitfähigkeitssensor an einen Datenlogger (EM50) geschlossen, im Löchernbach neben den Ansaugstutzen des APEGs gehängt und ebenfalls durch das Startsignal aktiviert.

Die eingespeisten Tracermassen sind in Tab. 2 aufgeführt. Beim Entscheiden der zu verwendenden Massen wurden deren Löslichkeit sowie die zunehmende Viskosität durch die Zugabe von Bromid berücksichtigt. Diese kann bei einem großen Unterschied zur Viskosi-

Tab. 2: Eingespeiste Tracermassen

Tracer	Einspeisemasse [g]
NaBr	300.00 (\cong 232.38 g Br)
Uranin	30.00
Sulforhodamin B	30.00

tät von Wasser die Pumprate beeinflussen. Alle Wasserproben wurden bis zu ihrer Analyse gekühlt in den braunen Glasflaschen aufbewahrt. Zur Kontrolle der Tracerlösung wurde 3 min nach Einspeisestart eine Probe der Lösung direkt aus dem Einspeisungsschlauch genommen und analysiert.

3.4.1 Bromid

Bromid wurde als konservativer Tracer in Form von Natriumbromid (NaBr, Hersteller: Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) eingespeist. Die reine Bromidmasse wurde über die molaren Massen von Natrium (22.99 g/mol) und Bromid (79.00 g/mol) berechnet. Folglich ergab sich aus den verwendeten 300 g NaBr (Tab. 2) eine Einspeisemasse von 232.38 g reinem Bromid. Im Labor der Professur für Hydrologie Freiburg wurden am 24.07.2017 300 g NaBr auf zwei Nachkommastellen genau abgewogen und bis zum 08.08.2017, zwei Tage vor dem Tracerversuch, in einem weißen Plastikbehälter verschlossen aufbewahrt. Am 08.08.2017 wurde das NaBr in 12.3 l Bachwasser im Rührbehälter gelöst und im Pegelhaus am oberen Pegel bis Versuchsbeginn gelagert.

Die im Verlauf des Tracerversuchs genommenen Wasserproben wurden auf ihre Bromidkonzentration hin in einem Ionenchromatografen (Dionex ICS-1100 RFIC) der Professur für Hydrologie Freiburg analysiert. Die Bestimmungsgrenze des Ionenchromatografen betrug 0.088 mg/l, die Messungenauigkeit \pm 0.005 mg/l. Bromidkonzentrationen, die geringer als die Hälfte der Bestimmungsgrenze, also kleiner als 0.044 mg/l gemessen wurden, wurden somit auf 0.0 mg/l gesetzt. Für die Bromidanalyse wurden Schwebstoffe in den Proben durch Disk-Filter mit einer Maschenweite von 0.45 μ m entfernt. Dafür wurden die Filter jeweils mit 5 ml Wasser der entsprechenden Probe vor dem Filtern gespült, um Verschleppung zwischen den Proben zu vermeiden. Ab einer Konzentration von mehr als 100 mg/l sinkt aufgrund von Überfrachtung der Trennsäule des Ionenchromatografen die Genauigkeit der Analyse, sodass die Kalibrierung des Messgeräts ab diesem Wertebereich nicht mehr gültig ist. Folglich mussten alle Proben mit einer zu er-

wartenden Konzentration von mehr als 100 mg/l mit deionisiertem Wasser verdünnt und dieser Verdünnungsfaktor auch wieder mit der gemessenen Konzentration multipliziert werden. Um auszuschließen, dass durch eine natürliche Hintergrundkonzentration die Ergebnisse verfälscht werden, wurde am 09.08.2017 um 22:30 Uhr eine Blindprobe (25 l) an der Messkiste im Feuchtplächenauslass genommen und ebenfalls analysiert.

3.4.2 Fluoreszenztracer

Als nicht-konservative Tracer wurden je 30 g Uranin (Hersteller: Sicomet, Flörsheim, Deutschland) und Sulforhodamin B (Hersteller: Waldeck, Münster) eingesetzt (Tab. 2). Beide Tracer wurden auf zwei Nachkommastellen genau im Labor der Professur für Hydrologie Freiburg abgewogen und zusammen in 200 ml deionisiertem Wasser aufgelöst. Die Tracerlösung wurde in einer 500 ml Braunglasflasche bis zum 08.08.2017 bei +7°C gekühlt aufbewahrt. Das Lösen in entionisiertem Wasser fand aufgrund der geringeren Löslichkeiten nicht vollständig statt, diente aber dem Verhindern von Tracerverlust durch Stauben während der Umfüllung des Tracers in den Rührbehälter. Am 08.08.2017 wurde die Tracerlösung zusammen mit 12.3 l Bachwasser und dem Bromid im Rührbehälter vermischt, wo sich alle Tracer vollständig lösten und so bis zur Einspeisung gelagert wurden. Somit betrug das Lösungsvolumen im Rührbehälter 12.5 l.

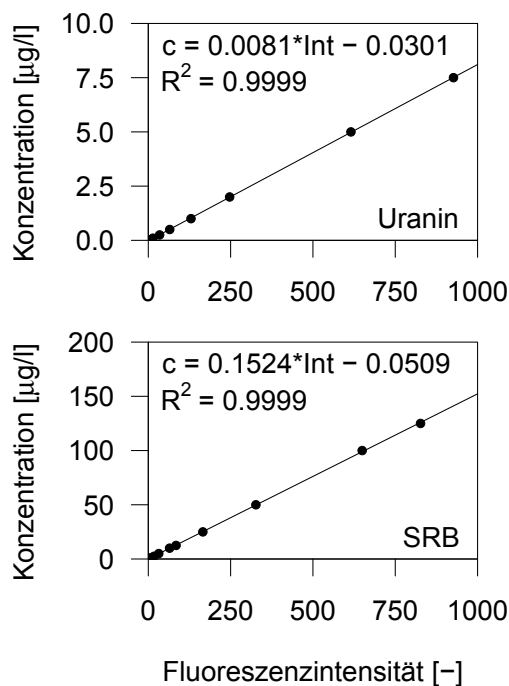


Abb. 13: Kalibrierung des Perkin Elmer für Uranin und SRB

Die Proben wurden mit einem Lumineszenz-Spektrometer (Perkin Elmer LS50B) und dem Programm WinLab auf die Fluoreszenzintensität von Uranin und Sulforhodamin B hin untersucht. Dabei wurde die Fluoreszenzintensität für Uranin bei einer Anregungswellenlänge von 488 nm und für Sulforhodamin B bei 561 nm (Wernli, 2011) abgelesen. Der Stokes-Shift $\delta\lambda$ entspricht der Differenz der Wellenlängen von Anregungs- und Emissionsmaximum und wurde für beide Tracer als 25 nm angenommen (Leibundgut et al., 2009). Dies ermöglichte eine gleichzeitige Messung der beiden Tracer. Am Anfang jedes Messgangs wurde die jeweilige Hintergrundintensität bei der Absorp-

tionswellenlänge der Tracer in der Blindprobe gemessen. Diese wurde von den in den weiteren Wasserproben gemessenen Intensitäten abgezogen.

Um von der gemessenen Fluoreszenzintensität auf die Tracerkonzentration schließen zu können, wurde für jeden Tracer eine Kalibrierung durchgeführt. Über die so erhaltenen Kalibrierungsgleichungen (Abb. 13) konnten die Tracerkonzentrationen berechnet werden. Da das Lumineszenz-Spektrometer nur Fluoreszenzintensitäten bis 1000 Intensitätseinheiten messen kann, mussten alle Proben, die höhere Intensitäten aufwiesen, mit Blindprobenwasser verdünnt werden. Dieser Verdünnungsfaktor wurde anschließend wieder herausgerechnet, um die endgültige Konzentration zu erhalten. Da ein Teil der Fluoreszenztracer möglicherweise in den Disk-Filtern hängengeblieben wäre, wurde hier auf ein Filtern wie bei der Bromidanalyse verzichtet.

3.4.3 Versuchsauswertung

Die so erhaltenen Tracerkonzentrationen c_{Tracer} wurden entsprechend ihres Auftrittszeitpunkts über maximal 4 h interpoliert, um eine kontinuierliche Zeitreihe zu erhalten. Mit diesen Konzentrationen wurden die Frachten m_{Tracer} über den korrigierten Abfluss Q und entsprechenden Zeitschritt Δt nach Formel 12 berechnet. Mittels der Frachten konnte die jeweilige rückerhaltene Tracermasse $m_{\text{Rück}}$ bestimmt (Formel 13) und mit der eingespeisten Tracermasse verglichen werden.

$$m_{\text{Tracer}}(t) = c_{\text{Tracer}}(t) * Q(t) * \Delta t \quad (12)$$

$$m_{\text{Rück}} = \sum m_{\text{Tracer}}(t) \quad (13)$$

c_{Tracer} :	Tracerkonzentration [M/L ³]
$m_{\text{Rück}}$:	rückerhaltene Tracermasse [M]
m_{Tracer} :	Tracerfracht/-masse [M]
Q :	Abfluss [L ³ /T]
t :	Zeit [T]
Δt :	Zeitschritt [T]

Basierend auf der Annahme Bromids als konservativer Tracer wurden mit dem Bromid-durchgang die mediane Verweilzeit t_{median} (Formel 14) sowie die mediane Abstandsgeschwindigkeit v_{median} (Formel 15) im System bestimmt.

$$t_{50} = t_{Rück,50} - t_{Ein,50} \quad (14)$$

$$v_{50} = \frac{s_{HFW}}{t_{50}} \quad (15)$$

- s_{HFW} : Länge des Hauptfließwegs [L]
- $t_{Ein, 50}$: Zeit, bis 50 % der Tracermasse eingespeist ist [T]
- t_{median} : mediane Verweilzeit [T]
- $t_{Rück,50}$: Zeit, bis 50 % der Tracermasse Messpunkt passiert haben [T]
- v_{median} : mediane Abstandsgeschwindigkeit [L/T]

3.5 Sedimentanalyse

Für die Betrachtung der Sorption von Tracern an das Sediment wurden an den in Abb. 14 markierten Stellen Proben der oberen 10 cm des Sediments mithilfe eines Metallrohres (Durchmesser: 5 cm) vor (05.07.2017) und nach (10.08.2017) dem Tracerversuch genommen.

Bei der Festlegung der Beprobungsorte wurde darauf geachtet, dass alle Strukturen, die im betrachteten System zu finden sind, abgedeckt werden (Abb. 14). Dabei wurden Bachabschnitte vor (01 und 10) sowie nach Feuchtfläche und Teich (08 und 09), die Feuchtfläche (03b,c - 05b,c), der Bypass (06a und b), der Teich (07a und b) sowie die Wiesen nordöstlich (03a-05a) und südwestlich (03d-05d) der Feuchtfläche unterschieden. Die Proben wurden in Plastiktüten gekühlt transportiert und bei -20° C bis zur Analyse im Dunkeln gelagert. Für die Analyse im Labor der Professur für Hydrologie wurden die Sedimentproben unter einer lichtdichten Abdeckung aufgetaut und bei 105°C bis zur Einstellung der Gewichtskonstanz für 24 h getrocknet. Das trockene Sediment wurde feingerieben und von sichtbarem organischen Material sowie Steinen befreit.

Für die Analyse der Fluoreszenztracer wurde nun nach dem für Sediment abgeänderten Desorptionsverfahren von Wernli (2003) ein Lösemittel aus 60 % Ethanol und 40 % Ammoniak (25-%ig) hergestellt. Davon wurden je 20 ml mit 20 g des getrockneten Sediments in einer 250 ml PVC-Flasche gemischt. Für 2 h wurde nun diese Mischung auf einem Rüttler geschüttelt und anschließend für 24 h zur Sedimentation stehen gelassen. 10 ml des so entstandenen Überstands wurden in verschließbare PVC-Röhrchen abgegossen und für 10 min bei 3000 U/min zentrifugiert. Von diesem Überstand wurden 5 ml

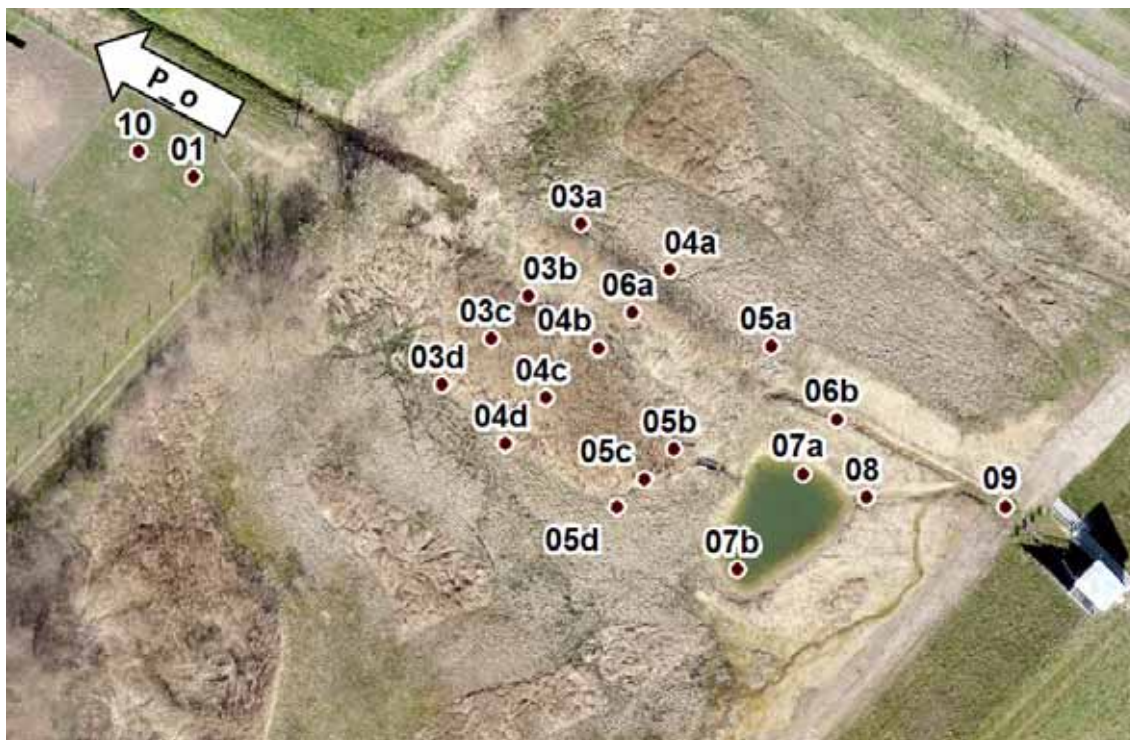


Abb. 14: Beprobungsplan der Sedimentanalyse. Probe 01 wurde 3 m flussabwärts des Messwehrs am oberen Pegel aus dem Bachsediment genommen, Probe 10 aus dem angeschwemmten Sediment in Fließrichtung rechts des Messwehrüberfalls am oberen Pegel. Luftbild abgeändert von WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR (2016)

mit 15 ml destilliertem Wasser gemischt, wodurch die Messlösung entstand. Diese wurde, wie bereits beschrieben, auf ihre Uranin- und Sulforhodamin B-Konzentration hin untersucht. Der Verdünnungsfaktor, welcher nach der Messung noch mit der Konzentration zu multiplizieren war, betrug 4. Alle Proben wurden unverdünnt und verdünnt gemessen, um eventuell hohen Hintergrundkonzentrationen aufgrund von Schwebstoffen vorzubeugen.

Da Ethanol und Ammoniak als Probenmedium für die Ionenchromatografie ungeeignet sind und einen hohen Hintergrundwert verursachen würden, wurde für die Bromidanalyse das Desorptionsverfahren nach McMahon et al. (2003) gewählt. Hierbei wurden jeweils 10 g des getrockneten Sediments mit 100 ml entionisiertem Wasser in 250 ml-Plastikflaschen gemischt und anschließend für 24 h auf einem Rüttler geschüttelt. Danach standen die Proben für 1 h zur Sedimentation im Dunkeln. Der Überstand wurde in verschließbare PVC-Röhrchen gefüllt und für 50 min bei 3500 U/min zentrifugiert. Als Messlösung diente der nach dem Zentrifugieren erhaltene Überstand, welcher vor der Analyse im Ionenchromatografen noch wie bereits beschrieben gefiltert wurde.

Die durch den Ionenchromatografen und das Lumineszenz-Spektrometer ausgegebenen Konzentrationen $c_{\text{Lösung}}$ bezogen sich auf die Messlösung und mussten noch über Formel 16 in die Konzentrationen, bezogen auf das Sediment c_{Sediment} , umgerechnet werden.

$$c_{\text{Sediment}} = \frac{c_{\text{Lösung}} * V_{\text{Lösung}}}{m_{\text{Sediment}}} \quad (16)$$

$c_{\text{Lösung}}$: Konzentration in der Lösung [M/L³]

c_{Sediment} : Konzentration im Sediment [M/L³]

m_{Sediment} : Masse des getrockneten Sediments [M]

$V_{\text{Lösung}}$: Volumen der Messlösung [L³]

Mit den so erhaltenen Konzentrationen wurde die Veränderung der Tracerkonzentration an der jeweiligen Probenentnahmestelle als Differenz zwischen den Konzentrationen, welche vor und nach dem Versuch ermittelt wurden, berechnet. Bei den Fluoreszenz-tracern wurden hierbei aufgrund schwankender Hintergrundkonzentrationen zunächst die unterschiedlichen Fluoreszenzintensitätsverläufe verdünnter und unverdünnter Proben jeweils vom selben Entnahmeort von vor und nach dem Tracerversuch miteinander verglichen. Für die Berechnung der Konzentrationsänderung wurden dann die beiden Intensitätsverläufe gewählt, welche im Verlauf der Hintergrundintensität gut übereinanderlagen und sich nur in einem gegebenenfalls auftretenden Peak bei den Wellenlängen 488 nm (Uranin) und 561 nm (Sulforhodamin B) unterschieden. Gab es keine zwei Proben vom selben Entnahmeort mit übereinanderliegenden Intensitätsverläufen, wurde der Verlauf der Hintergrundintensität der entsprechenden Probe, welche vor dem Versuch genommen wurde, um die mittlere Intensitätsdifferenz zur Probe von nach dem Versuch angehoben und damit die neue Hintergrundkonzentration im Wellenlängenbereich von Uranin und SRB berechnet. Diese wurden dann zur Bilanzierung der Tracerkonzentrationen von der jeweiligen Konzentration der Probe nach dem Tracerversuch abgezogen.

3.6 Pestizidproben

3.6.1 Probennahme

Zur Untersuchung der Fungizide Boscalid und Penconazol, der Herbizide Metazachlor und Flufenacet sowie deren Transformationsprodukten (TPs) Metazachlor ESA (Sulfonsäure) und OA (Säure), Flufenacet ESA und OA wurde jeweils ein automatisches Pro-



Abb. 15: Oberes Pegelhaus mit ISCO (grauer Behälter) und Ansaugstutzen (Kreis) nach dem Messwehr (2017)



Abb. 16: Lage des ISCO-Ansaugstutzens neben dem rechten Schieber am unteren Pegelhaus (2017)

benentnahmegerät (ISCO 3700 full-size sampler) mit zwölf 900 ml Glasflaschen am oberen und unteren Pegelhaus aufgestellt. Dabei befand sich der Ansaugstutzen des oberen ISCOs 2016 in einem perforierten PVC-Rohr neben dem Überfall des Messwehrs und musste aufgrund des abgesenkten Wasserspiegels durch Entfernen von Sediment und Bewuchs 2017 in eine Vertiefung der befestigten Gewässersohle nach dem Überfall in den Hauptfließweg des Löchernbachs verlegt werden (Abb. 15). Der Ansaugstutzen des unteren ISCOs befand sich 2016 neben der linken Schieberöffnung des Staudamms und wurde 2017 neben die rechte Schieberöffnung gehängt (Abb. 16), da nun diese statt der linken als Auslass verwendet wurde.

Der obere ISCO war mit demselben CR1000-Datenlogger verbunden, an den auch die CTD-Drucksonde im Pegelschacht des Messwehrs angeschlossen war. Dieser Logger wurde so programmiert, dass er ein Startsignal an den oberen ISCO sandte, sobald über die Drucksonde ein Wasserstandsanstieg von mindestens 3 cm innerhalb einer Stunde gemessen wurde. Eine Stunde später erhielt dann der untere ISCO seinen Startimpuls über ein Signalkabel vom Logger. Beide Probenentnahmegeräte füllten im vorgegebenen Intervall nach 00:00 h, 00:30 h, 01:00 h, 01:30 h, 02:00 h, 06:00 h und 12:00 h pro Zeitpunkt je 900 ml Bachwasser in zwei Weißglasflaschen ab. Der Zeitunterschied zwischen diesen beiden direkt nacheinander abgefüllten Proben betrug etwa 2 min. Die Proben wurden innerhalb von maximal 24 h nach der Abfüllung geholt und sowohl auf dem Transportweg als auch bei der Lagerung gekühlt. Insgesamt konnten so 15 Abflusereignisse, darunter auch das des Tracerversuchs, beprobt werden.

3.6.2 Analytik

Anschließend wurden die Proben im Institut für Nachhaltige Chemie der Leuphana Universität Lüneburg auf die betrachteten Pestizide hin untersucht. Dafür wurde 1 l der Probe mit einem Cellulose-Faltenfilter (\varnothing 240 mm) Typ 113 P filtriert und mit 10 μ l Diuron- d_6 (Konzentration: 10 mg/l) als interner Standard versetzt. Für die Festphasenextraktion (FPE) wurden die FPE-Kartuschen (CHROMABOND® HR-X, 6 ml/200 mg) mit 10 ml Reinstwasser gewaschen und anschließend mit 10 ml Reinstwasser konditioniert. Über einen Schlauchadapter wurden Kartusche und Probe miteinander verbunden, der Auftrag der Probe erfolgte mit 3 - 5 ml/min. Nach dem vollständigen Auftragen wurde die Kartusche zweimal mit 5 ml Reinstwasser gewaschen und 5 - 10 min in Vakuum getrocknet. Die Elution erfolgte mit 5 ml eines frisch angesetzten Methadon/Chloroform-Gemischs (50:50), welches zur Trocknung unter Stickstoff eingengt wurde. Im 15-minütigen Ultraschallbad wurde der Rückstand mit 200 μ l Acetonitril dann rückgelöst. Davon wurde ein Aliquot von 90 μ l genommen und mit dem zweiten internen Standard, 10 μ l Terbutryn- d_5 (Konzentration 10 mg/l), versetzt.

Diese Messlösung wurde anschließend auf die untersuchten Pflanzenschutzmittel hin in einem LC-MS/MS-Messsystem (Agilent 1200 Infinity LC-System, Agilent 6430 Triple Quad) untersucht. Hierfür wurden 5 μ l der Messlösung mit einer Fließgeschwindigkeit von 0.3 ml/min bei 30 °C injiziert. Die Auftrennung erfolgte über eine NUCLEODUR RP 18ec Säule (EC 125/2 mm, NUCLEODUR 100-3 μ m) mit einem Gradienten aus 0.1 % Ameisensäure (mobile Phase A) und Acetonitril (mobile Phase B). Für die Quantifizierung der Pestizide wurde das Multiple Reaction Monitoring verwendet, wofür für jede Substanz jeweils zwei typische Fragmentmuster (Qualifier und Quantifier) bestimmt werden mussten. Diese Bestimmung erfolgte im Positiv-Modus, als Massenspektrometerquelle wurde eine Elektrospray-Ionisation durchgeführt. Messwerte, welche kleiner als die Nachweis- oder Bestimmungsgrenze waren, wurden auf 0.0 ng/l gesetzt. Zusätzlich zur Pestizidanalyse wurde jeweils der pH-Wert der Proben gemessen.

3.6.3 Datenauswertung

Mit den Pestizidkonzentrationen wurden, wie bei den Tracern auch, die Frachten während jedes beprobten Ereignisses berechnet (Formel 12). Das hierfür verwendete maximal zu interpolierende Zeitfenster wurde aber auf 7 h vergrößert, da der Abstand zwischen zwei Proben wesentlich größer bei den Pestizid- als bei den Tracerproben war. Sollten einmal nur weniger als sechs Proben an einem Pegel abgefüllt worden sein, so wurde die Probenanzahl für die Frachtberechnung am anderen Pegel auf die kleinere An-

zahl entsprechend des Entnahmerhythmus angeglichen. Anschließend wurde für jedes Pestizid pro Ereignis die Reduktion der Maximalkonzentration sowie der Fracht zwischen Systemeinlass und -auslass berechnet. Dies wurde mit absoluten Werten sowie normiert über Maximalkonzentration bzw. Fracht am Einlass durchgeführt. Hierfür wurde festgelegt, dass bei einem Wert von 0 M/L^3 am oberen Pegel und gleichzeitigem Wert von $> 0 \text{ M/L}^3$ am unteren Pegel die normierte Konzentrations- und Frachtreduktion bei -100 % liegt.

Weiterhin wurden die absoluten Frachtreduktionen auf Zusammenhänge mit Maximalkonzentrationen, klimatischen Bedingungen, Abfluss und Ausbreitung des Wassers im Rückhaltebecken untersucht. Hierfür wurden 30-sekündliche Niederschlagsdaten [mm] des Niederschlagsmessers am unteren Pegelhaus verwendet. Ebenfalls herangezogen wurden Daten zur Sonnenscheindauer (Tagessumme [h]) und Lufttemperatur (Tagesmittel [$^{\circ}\text{C}$]) der 8.5 km entfernten Klimastation des Deutschen Wetterdiensts in Emmendingen-Mundingen (48.138 N, 7.835 O). Daraus wurden noch das zweitägige Lufttemperaturmittel [$^{\circ}\text{C}$] und die zweitägige Summe des Niederschlags [mm] berechnet. Zunächst wurden die Daten auf Normalverteilung getestet, um die passende Korrelationsmethode festzulegen. Aufgrund der kleinen Beobachtungsanzahl und der im Vergleich zu anderen Normalverteilungstests größeren Teststärke (Mohd Razali und Yap, 2011) wurde dafür der Shapiro-Wilk-Test gewählt. Dieser vergleicht die Varianz der Beobachtungen mit der einer normalverteilten Stichprobe. Da die meisten Parameter nicht normalverteilt waren, wurde eine Korrelation über Kendalls Tau gewählt. Diese Methode ist rangbasiert und betrachtet die Anzahl übereinstimmender Wertepaare (z.B. $x_1 < x_2$ und $y_1 < y_2$) zweier Vektoren x und y . Kendalls τ ist der resultierende Parameter und geht dabei umso stärker Richtung 1, je höher die Anzahl übereinstimmender Paare ist (Fahrmeir et al., 2016).

3.7 Modellierung

Mithilfe des Modells OTIS wurden sowohl die Tracerdurchgangskurven als auch die Pestizidkonzentrationen modelliert. Dabei erfolgte die Ansteuerung von OTIS sowie die Generation der Eingangsdateien mit dem Programm R (Version 3.1.1). Um unterschiedlichen Strukturen im Gebiet gerecht zu werden, wurde der 293 m lange Hauptfließweg in 293 Segmente mit je 1 m Länge und diese in vier Abschnitte unterteilt: Bach vor der Feuchthfläche (B1, 213 Segmente), Schilffläche (Sc, 45 Segmente), Teich (Te, neun Segmente) und Bach nach dem Teich (B2, 26 Segmente). Dies wurde im Modell durch die Einteilung des Systems in vier Bereiche implementiert, innerhalb der die Parameter an jedem Punkt zum jeweiligen Zeitschritt gleich bleiben.

Zunächst wurde der Bromiddurchgang aus dem Tracerversuch modelliert, um die hydraulischen Parameter A_{SZ} , D und α zu ermitteln. Da angenommen wurde, dass Bromid ein konservativer Tracer ist, musste der Rückerhalt bei 100 % liegen. Folglich wurde die rückerhaltene Masse statt der eigentlich eingespeisten Masse im Modell verwendet und weder ein Zerfalls- noch ein Sorptionsterm dem Modell zugeschaltet. Aufgrund des instationären Abflusses während des Versuchs musste noch eine Abfluss-Eingangsdatei generiert werden, die für jeden modellierten Zeitschritt den Abfluss, die Querschnittsfläche des Hauptkanals sowie den Abfluss und die Tracerkonzentration des lateralen Zuflusses jeweils am oberen und unteren Pegel enthielt. Dabei wurden die letzten beiden genannten Parameter stets auf Null gesetzt, da lateraler Zufluss als vernachlässigbar gering erschien. Die Querschnittsfläche des Hauptkanals wurde aus dem Wasserstand und der Breite des Messwehrs (oberer Pegel) bzw. der Schieberöffnung (unterer Pegel) abgeleitet und entsprechend als obere und untere Grenzbedingung festgelegt.

Um die einfließenden Parameter optimal anzupassen, wurde eine Monte-Carlo-Simulation mit 30000 Durchläufen angewandt. Hierfür wurden für die verschiedenen Modellparameter zufällig Zahlen aus einem angegebenen Wertebereich mit Normalverteilung gezogen und mit diesen dann das Modell ausgeführt. Die sich jeweils daraus ergebende Simulation des Tracerdurchgangs wurde nun mit den beobachteten Daten verglichen. Für jede dieser Simulationen wurde die Nash-Sutcliffe-Effizienz (NSE, Fomel 17) als Gütemaß berechnet.

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{t=1}^{t=n} (x_{s,t} - x_{b,t})^2}{\sum_{t=1}^{t=n} (x_{b,t} - \bar{x}_b)^2} \quad (17)$$

$x_{s,t}$: simulierter Wert zum Zeitpunkt t
 $x_{b,t}$: beobachteter Wert zum Zeitpunkt t
 n : Anzahl der Zeitschritte
 \bar{x}_b : Mittelwert der beobachteten Werte

In Boxplots wurde jeweils der Wertebereich der zufällig gezogenen Parameterwerte aus den Wertekombinationen mit den besten 5 % der NSE-Werte zusammen mit dem Wert der besten Parameterkombination dargestellt. Mithilfe dieser Abbildungen wurden entsprechend die Wertebereiche der Parameter für das zufällige Ziehen angepasst und wieder eine Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Dies wurde wiederholt, bis sich das Modell nicht mehr weiter durch Verändern der Parameter-Wertebereiche an die beobach-

teten Daten annähern ließ. Als die beste Modellanpassung feststand, wurde diese für die Modellierung des Uranindurchgangs aufgrund der photolytischen und mikrobiellen Abbaubarkeit dieses Tracers um den Zerfallsterm von OTIS erweitert. Für den sorptiven Tracer SRB wurde in OTIS der Sorptionsterm zugeschaltet. Auch für diese beiden Tracer wurden zur Parameteroptimierung Monte-Carlo-Simulationen durchgeführt, die Anzahl der Durchläufe betrug jeweils 10000. Dabei wurde die Hintergrundkonzentration in der Speicherzone für den Sorptionsterm stets auf 0 M/L³ gesetzt, da diese als vernachlässigbar angesehen wurde. Um auch die Pestizidkonzentrationen während Ereignisabfluss modellieren zu können, wurden die physiochemischen Eigenschaften der untersuchten Pestizide mit denen der eingesetzten Fluoreszenztracer verglichen (Tab. 3).

Tab. 3: Physiochemische Eigenschaften von Fluoreszenztracern und Pestiziden. $K_{o/w, 21^\circ\text{C}, \text{pH } 7}$: Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient bei 21 °C und pH-Wert 7, $t_{\text{HWZ, Photolyse}}$: Halbwertszeit bei Photolyse, $D_{\text{mikrobiell}}$: mikrobieller Abbau

Substanz	$\log K_{o/w, 21^\circ\text{C}, \text{pH } 7}$	$t_{\text{HWZ, Photolyse}}$ [d]	$D_{\text{mikrobiell}}$	Sorption
Boscalid	2.96 ^a	> 15 ^b	stabil ^b	stark ^b
Penconazol	3.72 ^c	148-282 ^c	stabil ^c	stark ^c
Metazachlor	2.49 ^d	stabil ^d	stabil ^d	gering ^d
Flufenacet	3.2 ^e	stabil ^e	fast stabil ^f	mäßig ^f
Uranin	3.9 ^g	0.5 ^g	eventuell ^h	nein-gering ^{g,i}
SRB	1.3 ^g	34 ^g	stabil ^g	stark ^{g,i}

^a Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit (2002)

^b United States Environmental Protection Agency (2003)

^c European Chemicals Agency - Committee for Risk Assessment (2012)

^d European Chemicals Agency - Committee for Risk Assessment (2011)

^e United States Environmental Protection Agency (1998)

^f Canadian Pest Management Regulatory Agency (2003)

^g Dollinger et al. (2017)

^h Käss (2004)

ⁱ Schütz et al. (2012)

Aufgrund des ähnlichen Verhaltens von Boscalid, Penconazol und Flufenacet zu dem des sorptiven SRB (Dollinger et al., 2017) wurde für diese drei Pestizide die Modellierung mit Sorptionsterm gewählt (Tab. 3). Bei Metazachlor wurde sich wegen dessen, zu Uranin ähnlichem, schwach ausgeprägten Sedimentsorptionsverhalten für die Modellierung mit Zerfallsterm entschieden.

4 Ergebnisse

4.1 Abflussanalyse

In den meisten Fällen von Datenlücken der Radarsonden am oberen Pegel konnte eine Auffüllung mit den Wasserstandsdaten einer der Drucksonden erfolgen. Die einzige längere Datenlücke lag zwischen dem 17.02.2017 und 30.03.2017. Beim unteren Pegel gab es ebenfalls nur eine größere Datenlücke (10.05.2017 - 18.05.2017). Der entsprechend rück- oder überstaukorrigierte, aus den Wasserstandsdaten abgeleitete Abfluss der beiden Pegel ist in Abb. 17 zu sehen.

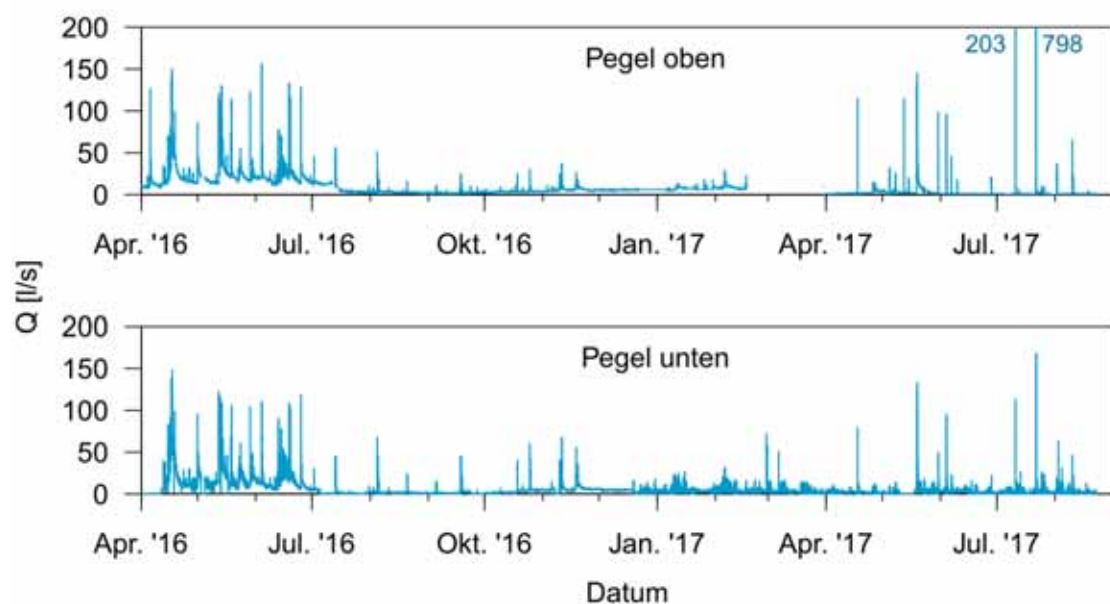


Abb. 17: Korrigierter Abfluss am oberen und unteren Pegel. Zahlen in der Grafik zeigen maximale Werte außerhalb des dargestellten Bereichs an.

Insgesamt konnte man an beiden Pegeln dieselben saisonalen Schwankungen des Abflusses mit größeren Abflussereignissen im Sommerhalbjahr als im Winterhalbjahr beobachten. Ebenfalls fanden sich Gemeinsamkeiten im Verlauf des Abflusses beim Vergleich der zwei betrachteten Jahre. Für den Abfluss am oberen Pegel (Abb. 17) fällt auf, dass 2016 der Basisabfluss von April bis August höher und Abflussspitzen häufiger und ausgeprägter waren als während dieser Monate 2017. Am 21.07.2017 wurde der maximale Pegel von 0.84 m nach einem sehr starken Regenereignis gemessen und somit auch der maximale Abfluss dieser Zeitreihe von 798 l/s berechnet. Aufgrund der Einstauung des Wassers aus dem Regenereignis war dieses Abflussereignis am unteren Pegel zwar durch einen maximalen Abfluss von 168.1 l/s gekennzeichnet, dieser war aber deutlich niedri-

ger als der Maximalwert während des Ereignisses am oberen Pegel. Auch am unteren Pegel wurden 2016 ausgeprägtere Abflussereignisse registriert als 2017. Seit dem Wechsel der Schieberöffnungen am 19.12.2016 maß das Radar dort deutlich mehr Schwankungen innerhalb kurzer Zeit, was auch im Verlauf des Abflusses zu sehen war.

Für den Zeitraum des Tracerversuchs sind die Abflussdaten beider Pegel sowie der gemessene Niederschlag in Abb. 18 dargestellt. Der Verlauf des Abflusses war an beiden Pegeln ähnlich mit insgesamt einem ersten hohen Peak sowie vier darauffolgenden kleineren Abflussspitzen. Dabei wurde am oberen Pegel ein Maximum

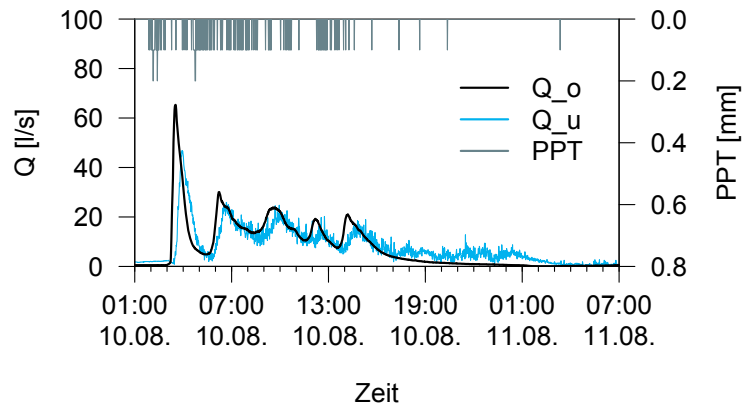


Abb. 18: Abfluss an oberem und unterem Pegel sowie Niederschlag im Zeitraum des Tracerversuchs

von 65.3 l/s und am unteren Pegel von 46.9 l/s mit einer Verzögerung von einer halben Stunde festgestellt. Vor und während des Abflussereignisses regnete es insgesamt 16 mm.

4.1.1 Qualitätskontrolle der korrigierten Abflussdaten

Die Bilanzierung der abgeflossenen Wasservolumina an den Pegeln zur Kontrolle der berechneten Abflüsse ergab, dass den unteren Pegel innerhalb der betrachteten 14 h 17.38 m^3 mehr Wasser durchflossen als den oberen. In diesem Zeitraum fielen auf die Fläche von Schilfzone und Teich insgesamt 5.97 m^3 Niederschlag. Die über die "Auslitern"-Methode gemessenen sowie die über die Radarsonden ermittelten Abflusswerte sind in Abb. 19 und 20 dargestellt.

Vergleicht man die am Messwehr mittels "Auslitern" gemessenen Abflusswerte mit den über den Radarpegel berechneten Werten (Abb. 19 und 20), fällt auf, dass sich die Werte um bis zu 1.89 l/s unterschieden. Man kann zudem keine kontinuierliche Richtung, in die die Abflusswerte voneinander abweichen, erkennen. Am oberen Pegel war der "ausgeliterte" Abfluss bei zwei Messungen höher als der über den Radarpegel ermittelte, während sich dieses Verhältnis bei der dritten Messung umdrehte. Ähnliches ließ sich für den unteren Pegel feststellen. Auch hier wichen die auf die verschiedenen Wege ermittelten Abflusswerte teils stark voneinander ab und keine Richtung der Abweichungen

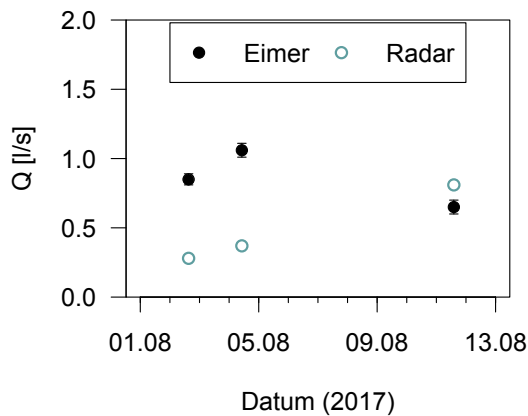


Abb. 19: Vergleich des Abflusses am oberen Pegel, berechnet über Radarpegeldaten, mit ausgeliterten Werten

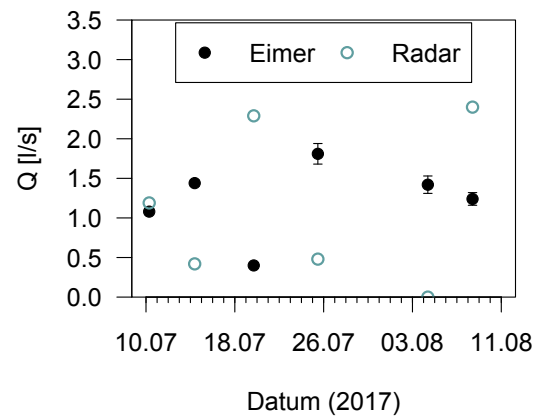


Abb. 20: Vergleich des Abflusses am unteren Pegel, berechnet über Radarpegeldaten, mit ausgeliterten Werten

war erkennbar. Der mittlere Wert der Abweichungen lag für den oberen Pegel bei 0.37 l/s (entspricht 97.3 % des mittleren berechneten Abflusses), für den unteren bei 1.16 l/s (entspricht 102.2 % des mittleren berechneten Abflusses). Bei den "ausgeliterten" Messwerten lag die Standardabweichung zwischen 0.03 und 0.13 l/s.

4.2 Wasserausbreitung im Rückhaltebecken

Die Simulation der überfluteten Fläche in Abhängigkeit vom Wasserstand am unteren Pegel erwies sich als am sinnvollsten in 0.5 m-Schritten. Grund hierfür waren die Formen der erstellten Höhenlinien sowie die sich daraus ergebende Anschaulichkeit bei der grafischen Darstellung der Überflutungsflächen (Abb. 21). Mit zunehmendem Wasserstand breitete sich auch das aufgestaute Wasser im Rückhaltebecken stärker aus (Abb. 21). Der über die Simulation berechnete Zusammenhang zwischen der überfluteten Fläche $A_{\text{eingestaut}}$ und dem Wasserstand P_u lautet (Formel 18):

$$A_{\text{eingestaut}} = 1821.5 * P_u^2 + 317.9 * P_u + 2.97 \quad (18)$$

$A_{\text{eingestaut}}$: überflutete Fläche [L²]

P_u : Wasserstand am unteren Pegel [L]

Die simulierte Ausdehnung der überfluteten Fläche für einen Wasserstand von 0.4 m war etwas größer als die maximale beobachtete Überflutung während des Tracerversuchs am

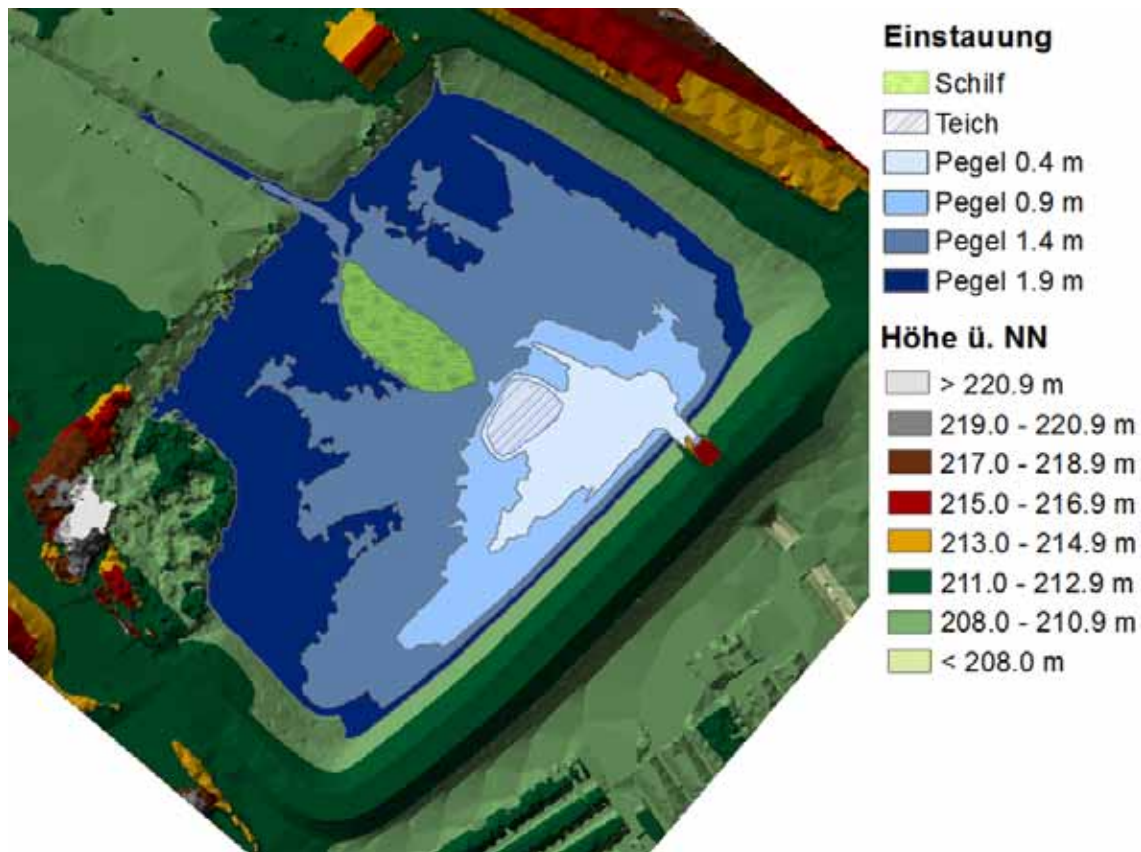


Abb. 21: Wasserausbreitung im Rückhaltebecken in Abhängigkeit vom Wasserstand am unteren Pegel

10.08.2017. Damals wurde ein maximaler Wasserstand von 0.39 m erfasst. Die beobachtete Größe der überfluteten Fläche während und nach dem Versuch ist in Abb. 22 und 23 dargestellt. Zweieinhalb und zwölf Stunden nach dem Abflussmaximum waren immer noch Bereiche des Rückhaltebeckens von Wasser überflutet. Dabei nahm die mit Wasser bedeckte Fläche mit der Zeit immer weiter ab. Zu Erkennen sind auch die zurückgebliebenen Pfützen aus den überschwemmten Wiesenbereichen rechts der Feuchtfläche, die sich nachts während des Tracerversuchs gebildet hatten. Im Schilf konnte ebenfalls die erhöhte Wassermenge durch einen Pegelanstieg beobachtet werden (Abb. 24 und 25).

Der Wasserstandsanstieg im Schilf setzte 15 min nach dem am oberen Pegel ein und brauchte eine Stunde zum Erreichen des Maximalwerts sowie anschließend zwei Stunden bis zum nächsten Minimalwert. Dabei betrug die Differenz zwischen minimalem und maximalem Pegel 20 cm (Abb. 24 und 25). Alle weiteren Abflusspeaks waren über die Wildkamera in der Feuchtfläche zu erkennen und zeigten einen Anstieg um 14, 13, 12 und 12 cm im Vergleich zum minimalen Pegel zu Beginn des Versuchs.



Abb. 22: Überflutete Fläche am 10.08.2017 um 07:00 Uhr. Das Wasser im Bypass (rechts) stand still oder floss sehr langsam.



Abb. 23: Überflutete Fläche am 10.08.2017 um 15:32 Uhr und maximale Ausdehnung während des Tracerversuchs (gestrichelte Linie)



Abb. 24: Wasserstand im Schilf am 10.08.2017 um 03:25 Uhr



Abb. 25: Maximaler Wasserstand im Schilf am 10.08.2017 um 04:30 Uhr

4.3 Tracerversuch

4.3.1 Bromid

Für reines Wasser wird bei 25 °C eine Viskosität von 0.8903 mPa*s angegeben, für eine 0.1 mol/kg NaBr-Lösung 0.8956 mPa*s und für eine 0.5 mol/kg NaBr-Lösung 0.9162 mPa*s (Isono, 1984). Hieraus ergab sich eine Viskosität von 0.9074 mPa*s für die eingespeiste Tracerlösung mit 0.23 mol/kg NaBr. Folglich wurde eine Veränderung der Pumprate durch die Lösung des Tracers aufgrund des geringen Unterschieds zwischen den Viskositäten von reinem Wasser und der Bromidlösung als vernachlässigbar klein angesehen.

Mittels der Wasserproben, welche manuell, über das APEG oder den ISCO am unteren Pegel genommen wurden, ließ sich der in Abb. 26 dargestellte Verlauf der Bromidkonzentration messen. Da in der Blindprobe keine Bromid-Hintergrundkonzentration gefunden wurde, konnten die Messwerte nach der Herausrechnung des Verdünnungsfaktors direkt verwendet werden.

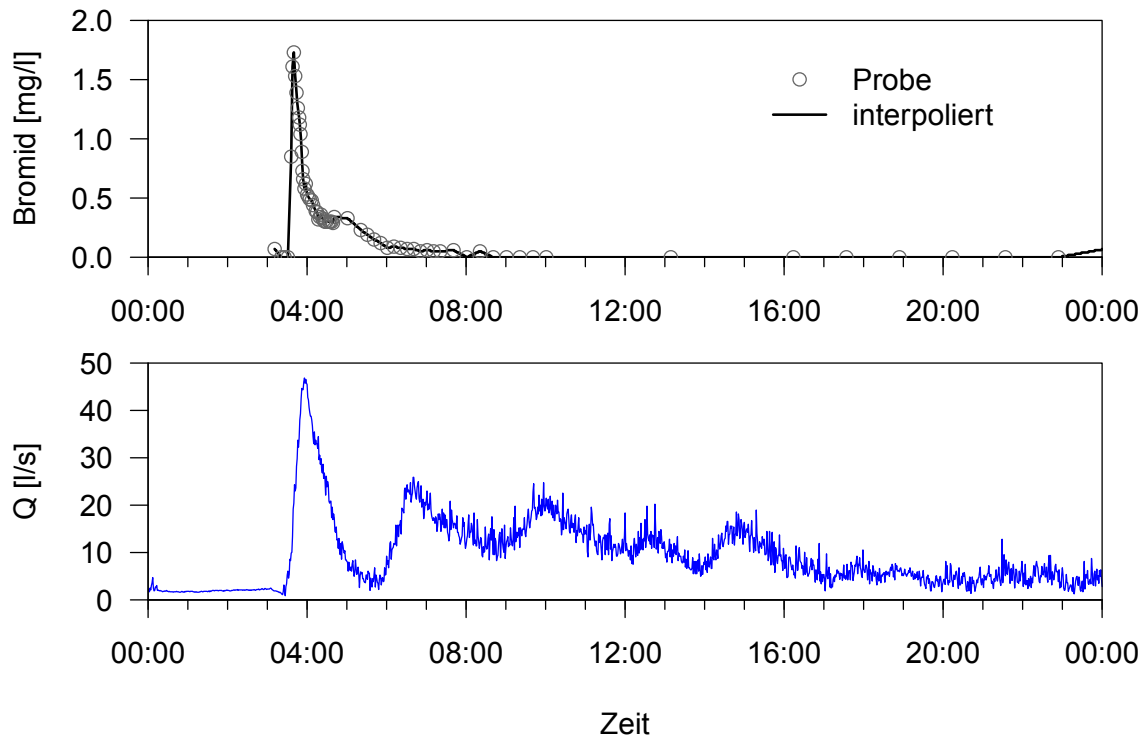


Abb. 26: Bromidkonzentration und Abfluss am unteren Pegel

Nach der Einspeisung der Tracerlösung ab 03:10 Uhr am 10.08.2017 konnte der Bromid-durchgang ab 03:36 Uhr am unteren Pegel zusammenfallend mit dem Anstieg des Abflusses registriert werden (Abb. 26). Die Konzentration stieg schnell auf ihr Maximum von 1.73 ± 0.005 mg/l, was eine Reduktion des Konzentrationsmaximums von 98 % im Vergleich zum Einspeisungsort (89.78 ± 0.005 mg/l) ergab. Auf den raschen Anstieg folgte ein ebenso schnelles Absinken auf einen etwa 45 min andauernden Plateauwert im Bereich von 0.3 ± 0.005 mg/l. Von dort nahm die Konzentration weiter ab, wobei sie ab dem Beginn des zweiten Abflussanstiegs um 05:50 Uhr schneller sank als während der Abflussabnahme bis zu diesem Zeitpunkt. 5.5 h nach der Einspeisung erreichte die Bromidkonzentration wieder die Ausgangskonzentration von 0.0 mg/l. Die Konzentration veränderte sich nochmals beim Betrachten der nachfolgenden acht Tage (Abb. 27).

Ab dem 11.08.2017 fanden sich in allen bis auf einer Probe wieder Bromidkonzentrationen (Abb. 27). In diesem Zeitraum traten kleine Konzentrationsmaxima dabei oftmals

während oder nach kleinen Abflussmaxima auf. Die über den kurzen (langen) betrachteten Zeitraum berechnete mediane Aufenthaltszeit betrug 24 min (48 min), die mediane Abstandsgeschwindigkeit 0.2 m/s (0.1 m/s). Außerhalb des Hauptfließweges fand sich Bromid in den aus Pfützen gewonnenen Proben nur um 04:30 Uhr im überschwemmten Bereich nördlich des Bypasses mit einer Konzentration von 0.33 ± 0.005 mg/l wieder.

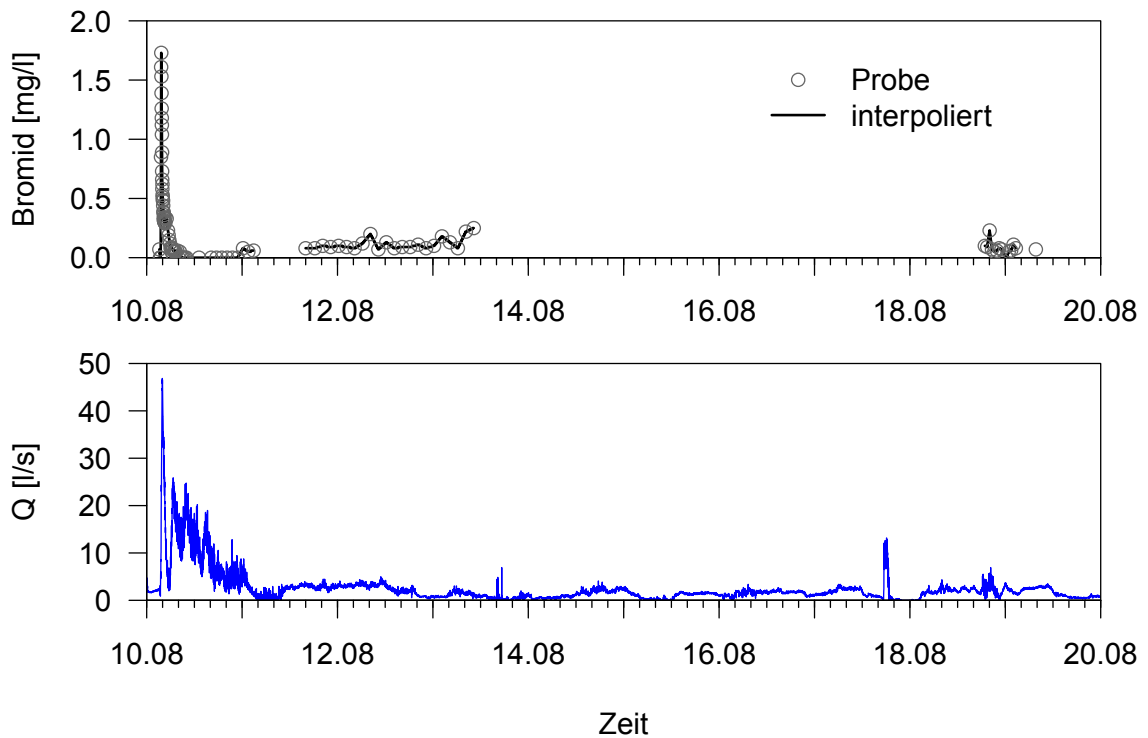


Abb. 27: Bromidkonzentration und Abfluss am unteren Pegel über neun Tage

Bei der Kalibrierung der Bromidsonde traten trotz mehrfacher Wiederholung der Messungen große Schwierigkeiten auf, einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der von der Sonde ausgegebenen Spannung U_{Sonde} und der in den Probengefäßen eingestellten Bromidkonzentration $c(\text{Br})$ zu erkennen. So stellten sich konstante Messwerte erst nach frühestens 30 min ein und diese Werte unterschieden sich zwischen den verschiedenen Kalibrierungen deutlich. Deshalb ergab sich nur unter der Unsicherheit von ± 2.7 mg/l folgende Kalibriergleichung (Formel 19).

$$c(\text{Br}) = 0.0006 * U_{\text{Sonde}} - 0.0048 \quad (19)$$

U_{Sonde} : von der Bromidsonde gemessene Spannung [mV]

$c(\text{Br})$: eingestellte Bromidkonzentration im Probengefaß [M/L³]

Der Verlauf der aufgezeichneten Spannung durch die Bromidsonde ist zusammen mit der Bromidkonzentration in den genommenen Wasserproben in Abb. 28 dargestellt. Dabei wurde der Wertebereich des Bromidsondensignals so angepasst, dass die Maxima der beiden Parameterverläufe zur besseren Vergleichbarkeit übereinander liegen.

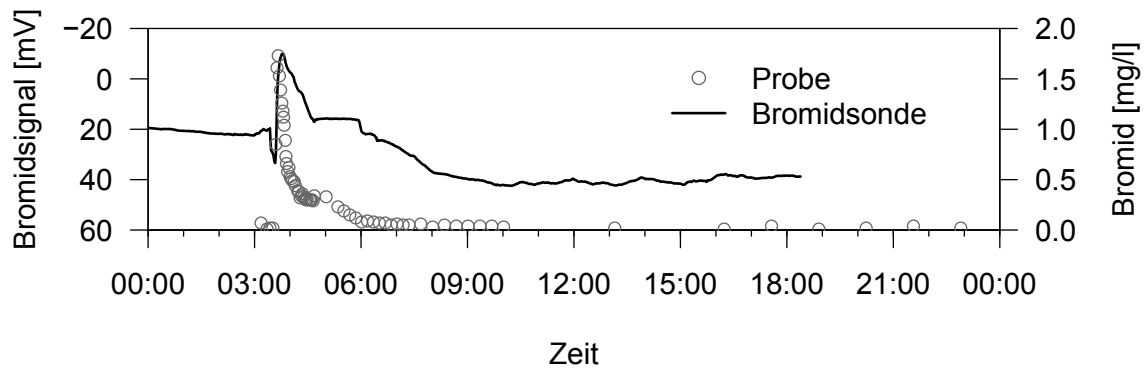


Abb. 28: Vergleich von Bromidsonde und Wasserproben

Ab 03:00 Uhr stieg das Bromidsignal zunächst für 20 min an, bevor es absank, um kurz darauf, zum selben Zeitpunkt wie die Bromidkonzentration in den Wasserproben, anzusteigen. Während des Anstiegs der Bromidkonzentration verhielten sich die beiden Bromidparameter ähnlich. Im weiteren Verlauf zeigte sich aber bei der Bromidsonde eine zeitliche Verzögerung um etwa 0.5 - 2 h im Vergleich zur Konzentration in den Proben, welche bereits während der Kalibrierung aufgefallen war. Zu Erkennen war auch bei den Sondenmesswerten ein Verweilen der Messwerte auf einem ähnlichen Wert nach dem ersten raschen Abfallen der Konzentration. Dieses Verweilen wies jedoch neben der zeitlichen Verzögerung auch eine längere Dauer auf als das der Probenwerte. Insgesamt war der Verlauf der beiden Bromidmessungen nach dem Peak nicht mehr vergleichbar. Die Bromidsonde (Abb. 28) erreichte im Peakbereich um 03:48 Uhr als minimalen Wert -10.0 mV. Dies entsprach laut Kalibrierung einer Bromidkonzentration von -0.01 ± 2.7 mg/l mg/l beziehungsweise 0 mg/l, da dieser Wert außerhalb des sowohl kalibrierbaren als auch möglichen Bereichs lag. Die ionenchromatografische Analyse der Wasserprobe, welche ebenfalls um 03:48 Uhr genommen wurde, ergab jedoch eine Bromidkonzentration von 1.18 ± 0.005 mg/l. Eine weitere Kontrollgröße war die elektrische Leitfähigkeit (Abb. 29).

Im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 29) war zu erkennen, wie diese zeitgleich mit dem Anstieg des Abflusses von 0.75 auf 0.25 mS/cm abfällt. Während des Tracerdurchgangs (vgl. Abb. 28) wurde dann eine kontinuierlich um durchschnittlich 0.1 mS/cm höhere elektrische Leitfähigkeit gemessen als vor der ersten Detektion von

Bromid. Mit absinkendem Abfluss stieg die elektrische Leitfähigkeit wieder auf ein Niveau ähnlich dem vor dem Abflussereignis an.

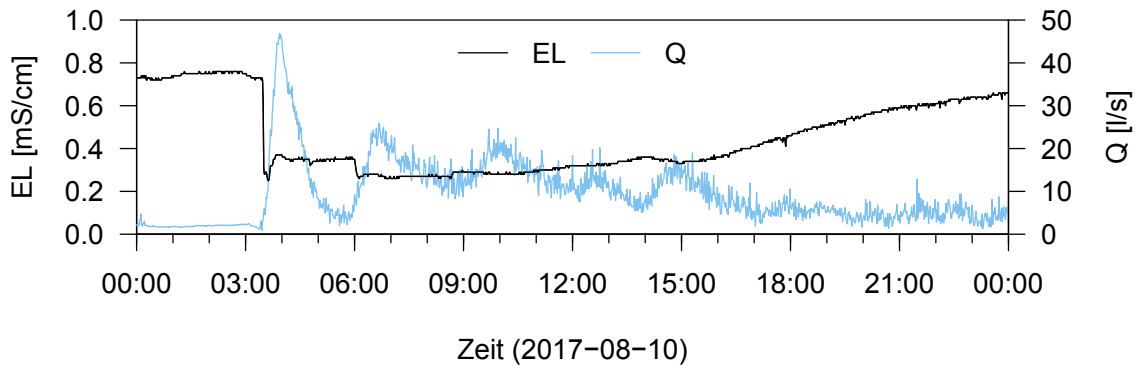


Abb. 29: Gemessene elektrische Leitfähigkeit (EL) am unteren Pegel

4.3.2 Fluoreszenztracer

Im Gegensatz zur Bromidanalyse mussten für die Fluoreszenztraceranalyse die Proben im Peakbereich bis zu fünfzigfach verdünnt werden. Die Messung der Fluoreszenztracer Uranin und SRB in den Wasserproben der manuellen Probennahme sowie über APEG und ISCO ergab die in Abb. 30 dargestellten Verläufe der jeweiligen Konzentration.

Anders als bei Bromid konnte man bereits in der Probe um 03:26 Uhr beide Fluoreszenztracer nachweisen (Abb. 30, Tab. 5). Die Maximalkonzentrationen von 0.27 mg/l für Uranin und 0.24 mg/l für SRB fanden sich 12 min früher als der Peak von Bromid, ergeben aber ebenfalls eine Reduktion der Maximalkonzentration um 98 %. Der weitere Verlauf der drei Tracerkonzentrationen war sehr ähnlich. So stimmt auch hier der Zeitpunkt, an dem der Abfluss ein zweites Mal anstieg, mit der Beschleunigung der Konzentrationsabnahme der Tracer ab 05:50 Uhr überein. Allerdings gab es kein Stagnieren der Konzentrationen von Uranin und SRB nach dem ersten Abfallen der Konzentrationen, dafür aber eine deutlich verringerte Konzentrationsabnahme pro Zeitschritt. Während man ab 10:00 Uhr für Uranin nur noch sehr kleine und schließlich gar keine Konzentration mehr fand, stieg diese für SRB noch einmal auf bis zu 14.1 $\mu\text{g/l}$ an, um dann ab 15:30 Uhr ebenfalls nur noch sehr kleine Werte und schließlich einen Nullwert anzunehmen. Dies galt auch für sämtliche gemessene Proben bis zum 19.08.2017.

Auch die Fluoreszenztracer fanden sich in den Proben aus dem überfluteten Bereich nordöstlich des Teichs. Dabei unterschieden sich diese "Pfützen"-Konzentrationen zum einen in ihrer Höhe von den eine Minute später genommenen Bachwasserproben und

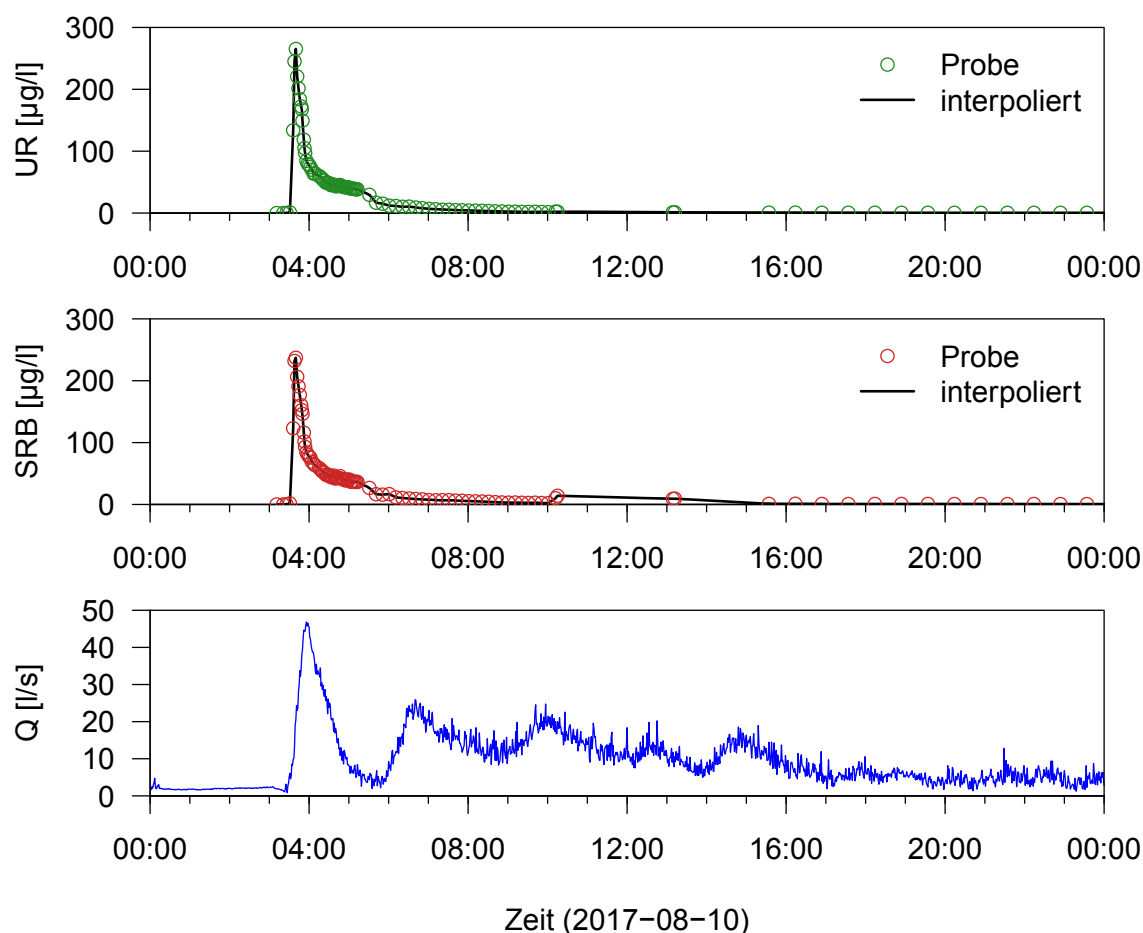


Abb. 30: Uranin- und SRB-Konzentration am unteren Pegel während des Tracerversuchs

zum anderen in dem Verhältnis der beiden Tracerkonzentrationen zueinander (Tab. 4). Im Bachwasser fanden sich in der Regel zu jedem Zeitpunkt fast gleich große Konzentrationen der

beiden Tracer. In den Pfützenproben jedoch waren die Konzentrationen von Uranin zum jeweiligen Zeitpunkt um 30 % höher als die von SRB.

Tab. 4: Vergleich von Tracerkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$] in Pfützen- und Bachproben

Uhrzeit	$c_{\text{Ur,Bach}}$	$c_{\text{Ur,Pfütze}}$	$c_{\text{SRB,Bach}}$	$c_{\text{SRB,Pfütze}}$
04:25/:24	49.3	82.1	48.5	63.6
05:01/:00	40.3	36.5	40.1	28.0

Als Kontrollgröße für Uranin und SRB wurde ein Durchfluss-Fluorometer verwendet. Der Vergleich des Verlaufs der Fluoreszenztracerkonzentrationen, gemessen durch das Durchfluss-Fluorometer und in den Wasserproben durch das Lumineszenz-Spektrometer sowie die Trübungsintensität sind in Abb. 31 zu sehen.

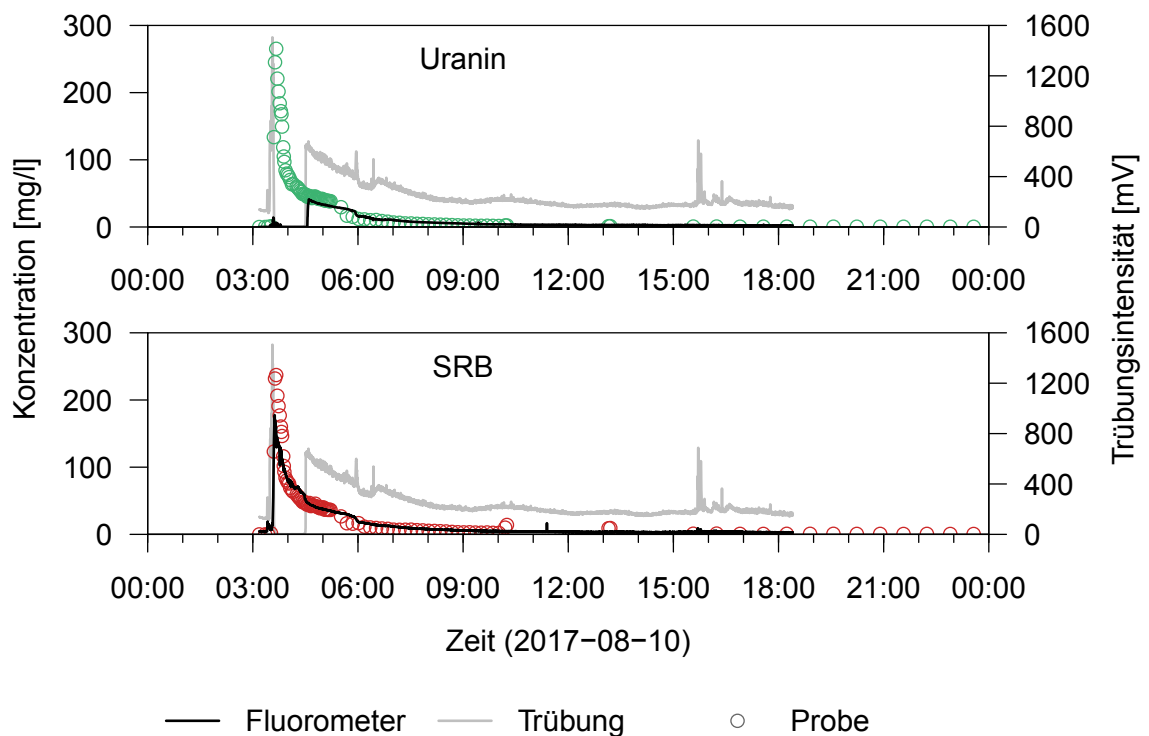


Abb. 31: Uranin- und SRB-Konzentrationen, gemessen über das Fluorometer und in den Wasserproben

Sowohl die Konzentration von Uranin als auch die von SRB, welche mit dem Fluorometer gemessen wurden, erreichen nicht denselben Maximalwert wie die Wasserproben. Der Uranindetektor zeichnete während des Peaks nur sehr kleine Werte auf, sodass dieser im Signal bis auf den späteren Teil des Absinkens der Konzentration fehlte. Bei SRB war ein der Konzentration der Wasserproben ähnlicher Verlauf zu erkennen, allerdings mit deutlich niedrigeren Werten. Die Erhöhung der Konzentrationsabnahme mit der Zeit war bei beiden Tracern auch im Fluorometersignal um etwa 05:50 Uhr zu erkennen. Im Bereich des zweiten kleinen Peaks bei SRB (zwischen 10:00 und 13:15 Uhr) stieg die Konzentration im Fluorometer noch einmal für 10 s auf $5.1 \mu\text{g/l}$ an, fiel jedoch gleich wieder zurück auf den vorherigen Wert von $2.2 \mu\text{g/l}$ ab. Da die Trübung im Peakbereich ebenfalls scheinbar nicht korrekt gemessen wurde, war eine Korrektur der Tracerkonzentrationen über diese nicht möglich. Beim Rückerhalt der eingespeisten Tracermassen, berechnet über die Wasserproben, ergaben sich Unterschiede zwischen den einzelnen Tracern (Abb. 32).

Zu Beginn des Tracerver-
suchs nahm der Rücker-
halt für alle Tracer gleich
schnell zu. Nach dem Durch-
gang des großen Konzen-
trationspeaks verweilte der
Rückerhalt für Bromid und
Uranin zunächst auf 51 %,
während er durch die er-
neute kurzzeitige Konzen-
trationszunahme bei SRB
nochmals um 10 % auf
60.10 % anstieg (Tab. 5).

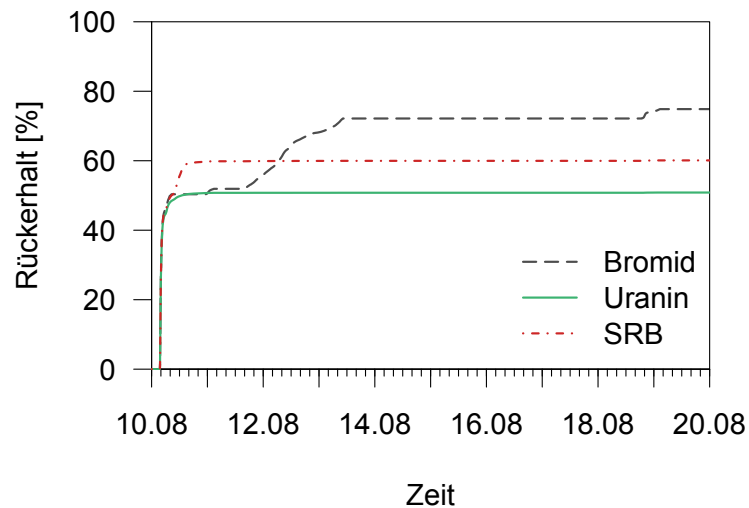


Abb. 32: Rückerhalt der Tracer

Aufgrund der erhöhten Bromidkonzentrationen in den Proben der weiteren acht be-
trachteten Tage stieg der Rückerhalt für Bromid dann noch zweimal an und belief sich
schließlich auf 74.86 %. Die, abzüglich der beobachteten Verluste und aus der Einspeise-
lösungsprobe geschlossenen, tatsächlich eingespeisten Tracermassen sowie die Rücker-
halte sind in Tab. 5 zusammengefasst. Verluste von Tracermasse fanden sich als Rück-
stände im Behälter (280 ml) sowie im Schlauch und der Pumpe (30 ml).

Tab. 5: Eingespeiste Massen m_{ein} , Anteil der rückerhaltenen Massen an m_{ein} sowie ver-
gangene Zeit bis zum ersten Auftretens der Tracer t_1 sowie der Maximalkonzentration
 t_{max}

Tracer	$m_{\text{ein}}[\text{g}]$	Rückerhalt [%]	t_1 [min]	t_{max} [min]
Bromid	184.56	74.86	26	32
Uranin	27.67	50.85	16	20
SRB	26.21	60.10	16	20

4.4 Sedimentanalyse

Für die Sedimentanalyse konnten alle Hauptkompartimente innerhalb des betrachteten
Systems beprobt werden: Bach-, Bypass-, Feuchtflächen- und Teichsediment sowie zeit-
weise überfluteter Wiesenboden seitlich des Schilfs. Bei der Analyse der Sedimente auf
die Fluoreszenztracer fanden sich sehr große Unterschiede in den Intensitäten der Hin-
tergrundwerte zwischen den einzelnen beprobten Stellen. Die Intensitätsverläufe des

Hintergrunds an jeweils demselben Probenort vor und nach dem Tracerversuch waren jedoch sehr ähnlich. Nur bei Probenpunkt 06a mussten zehn Intensitätseinheiten vor der Konzentrationsberechnung zur vor dem Tracerversuch gemessenen Hintergrundintensität addiert werden. So konnte ein Übereinanderliegen der Intensitätsverläufe der vor und nach dem Versuch genommenen Probe gewährleistet werden. Da Punkt 10 aufgrund der Beobachtung von sich dort anstauender Tracerlösung nur nach dem Versuch beprobt wurde, wurde dieser wegen der fast identischen Hintergrundintensität mit Messpunkt 07b vor dem Versuch verglichen. Die so ermittelte Tracerkonzentration in den Proben nach dem Versuch ist in Abb. 33 dargestellt.

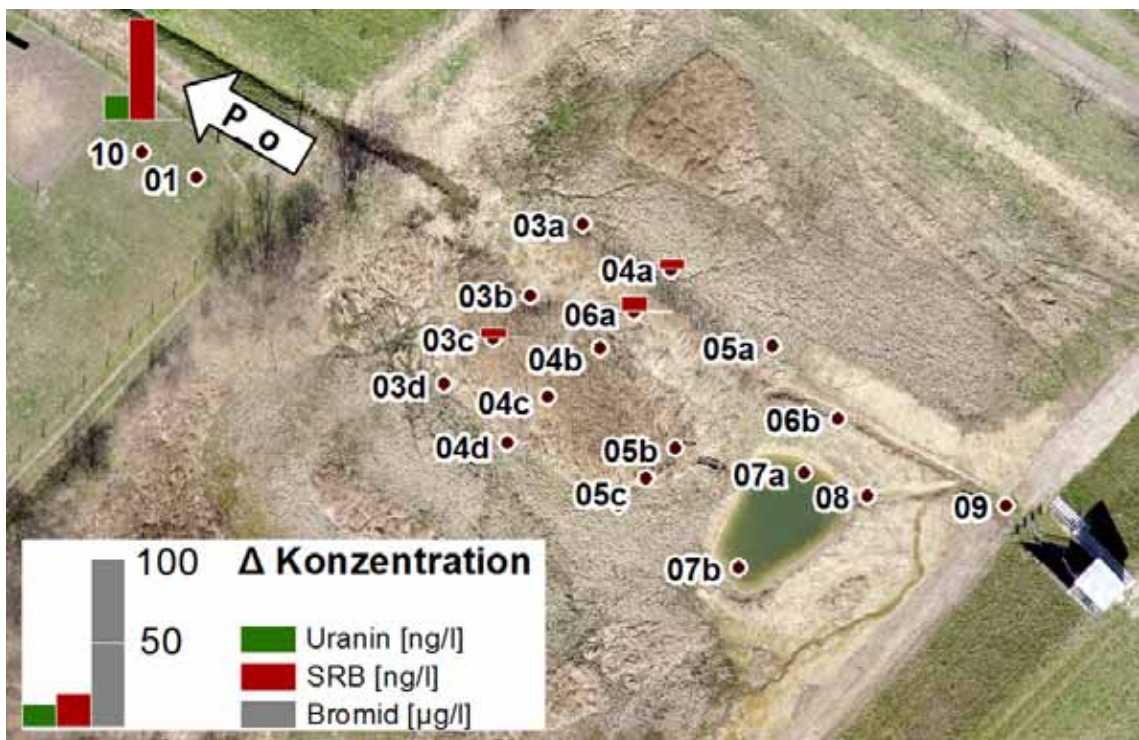


Abb. 33: Tracerkonzentration im Sediment nach dem Tracerversuch. Luftfoto abgeändert von WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR (2016)

Vor dem Tracerversuch konnte keiner der Tracer im Sediment nachgewiesen werden (Abb. 33). An 16 von 20 beprobten Stellen fand sich zudem keine Zunahme der Tracerkonzentration nach dem Versuch, sodass dort keine Sorption nachzuweisen war. Nur an den Beprobungspunkten 03c, 04a, 06a und 10 nach dem Versuch konnten Peaks bei der Fluoreszenzanalyse im Wellenlängenbereich SRBs detektiert werden. Hierbei lag die SRB-Konzentration an Punkt 03c bei 8.2 ng/g, an Punkt 04a bei 8.4 ng/g, an Punkt 06a bei 12.7 ng/g sowie an Punkt 10 bei 81.1 ng/g. Uranin konnte nur an Punkt 10 mit einer Konzentration von 20.0 ng/g nachgewiesen werden. Dies war auch die einzige Stelle, an der Bromid mit einer Konzentration von 0.3 µg/g zu finden war.

Die Analyse des Schwebstoffs in den Wasserproben lieferte keine Tracerfunde. Zunächst wurden die Schwebstoffe aus dem Wasserproben mit den höchsten Tracerkonzentrationen im Wasser untersucht. Da diese keine detektierbaren Konzentrationen enthielten (Abb. 34), wurden die Schwebstoffe der restlichen Proben nicht mehr analysiert. Insbesondere Proben aus Zeiträumen mit nahezu Basisabfluss enthielten zudem keinen sichtbaren Schwebstoff.

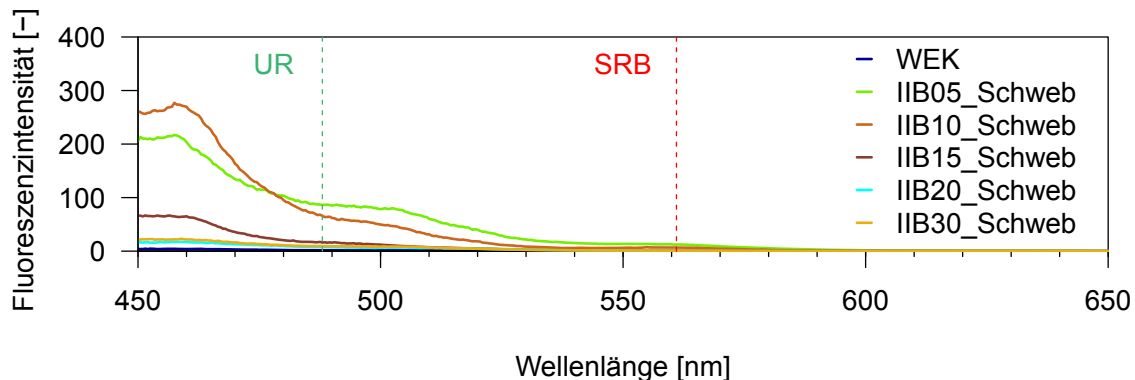


Abb. 34: Scans der Schwebstoffproben im Lumineszenz-Spektrometer

Kein Verlauf der Fluoreszenzintensitäten der Schwebstoffproben zeigte einen Peak bei der entsprechenden Absorptionswellenlänge von Uranin (488 nm) oder SRB (561 nm), der sich vom Verlauf des Hintergrunds deutlich abgrenzen würde (Abb. 34). Somit wurden mit dieser Methode jeweils $0.0 \mu\text{g/g}$ Fluoreszenztracer im Schwebstoff gefunden. Auch die Analyse dieser Proben auf Bromid ergab keine Funde.

4.5 Pestizidproben

Im Jahr 2016 wurden insgesamt fünf, im Jahr 2017 insgesamt zehn Abflussereignisse beprobt und die Wasserproben auf Pestizid- und TP-Konzentrationen hin untersucht. Für den Verlauf der Pestizidkonzentrationen während der Abflussereignisse konnte ein in Abb. 35 beispielhaft abgebildetes Muster erkannt werden. Alle weiteren beprobten Ereignisse sind im Anhang Abb. 1 - 2 zu finden.

Während elf der 15 Ereignisse stiegen die Pestizidkonzentrationen mit dem Abfluss an und erreichten zum Zeitpunkt des oder kurz nach dem Abflusspeak ebenfalls ihr Maximum (Abb. 35). Anschließend sanken die Konzentrationen wieder ab. Dabei wurde ein der Ausgangskonzentration ähnlicher Wert am oberen Pegel in drei, am unteren Pegel in fünf Fällen wieder erreicht. Es gab sieben Ereignisse, bei denen mehr als ein Abfluss-

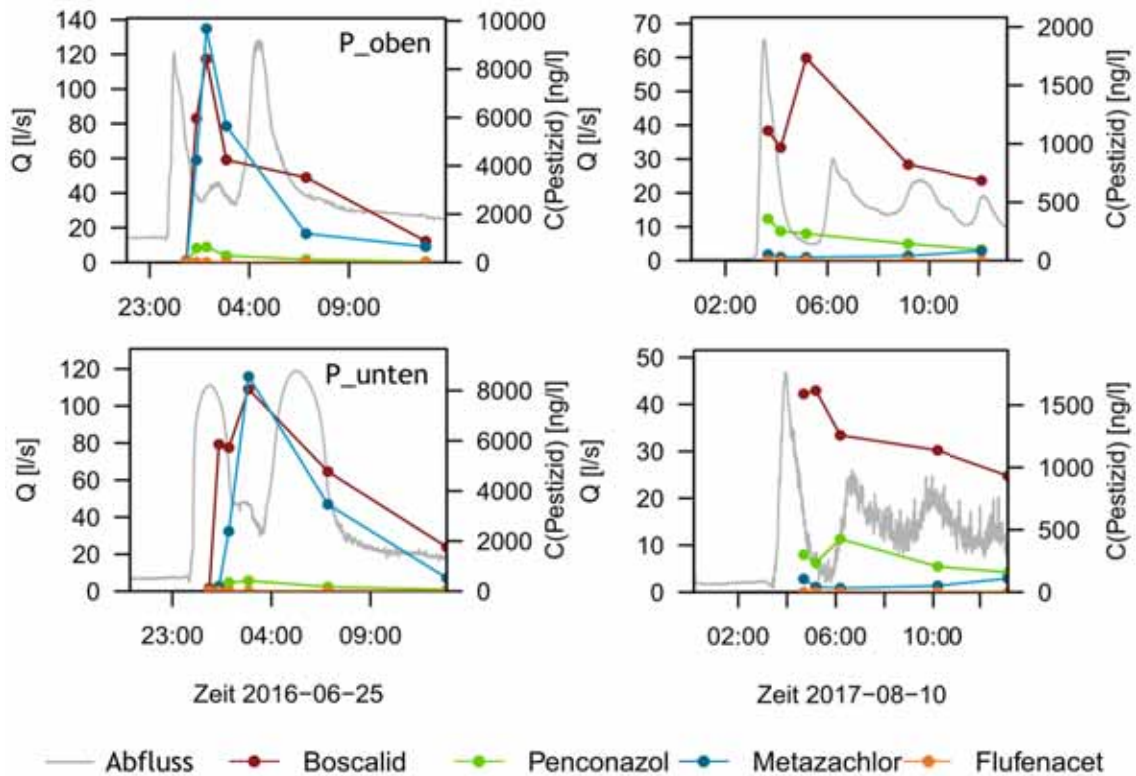


Abb. 35: Verlauf der Pestizidkonzentrationen am 25.06.2016 10.08.2017 im Zusammenhang mit dem Abfluss

peak zu erkennen war. Unter diesen war das Ereignis vom 25.06.2016 das mit dem höchsten Maximalabfluss (etwa doppelt so viel wie das nächstgrößte Multipeakereignis). Von diesen sieben Ereignissen konnte man bei sechs Ereignissen keine Beeinflussung der Pestizidkonzentration durch weitere Abflussspitzen feststellen. Beim siebten Ereignis (15.06.2016) stieg die Pestizidkonzentration nochmals mit dem zweiten, deutlich größeren Abflusspeak als der erste, an.

Aufgrund veränderter Bedingungen bei der Probennahme, den Messungen und somit auch bei der Datenlage bei den Ereignissen am 13.05.2017, 05.07.2017, 09.05.2017 und 26.07.2017 (vgl. Anhang Abb. 1 und 2) wurden diese beim Vergleich der Frachtreduktionen herausgenommen. Für sich genommen sowie bei der Betrachtung der Maximalkonzentrationen (auch im Vergleich mit den anderen Ereignissen) war eine Auswertung dieser Ereignisse aber möglich. Dies hängt damit zusammen, dass für die Vergleichbarkeit der Frachten diese über einen stets gleich langen Zeitraum interpoliert und aufsummiert werden müssen, während bei Maximalkonzentrationen Einzelwerte ausreichen. Die Maximalkonzentrationen jedes Ereignisses sind für den oberen Pegel in Abb. 36 zu sehen, für den unteren Pegel finden sich die Maximalkonzentrationen im Anhang, Abb. 3.

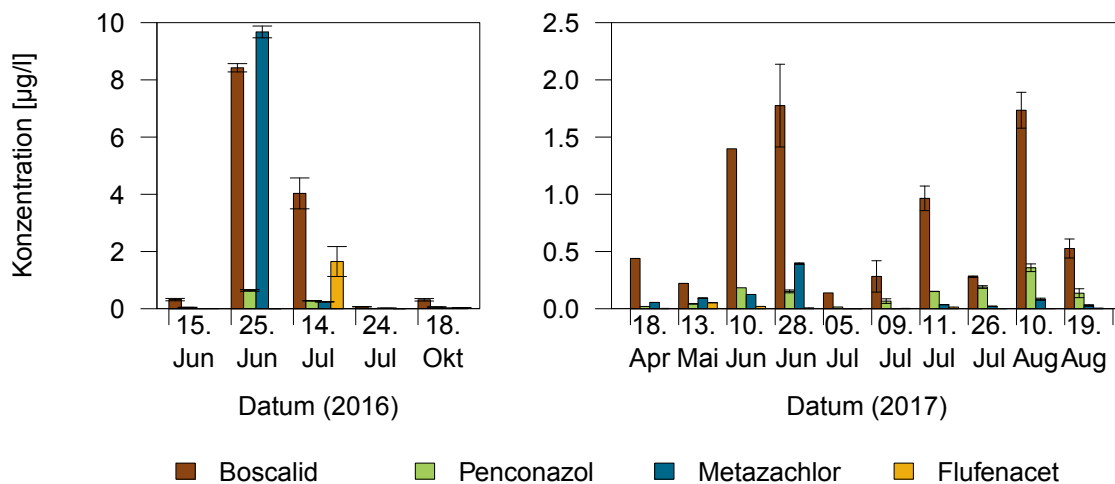


Abb. 36: Maximalkonzentrationen der Pestizide und deren Messfehler am oberen Pegel 2016 und 2017

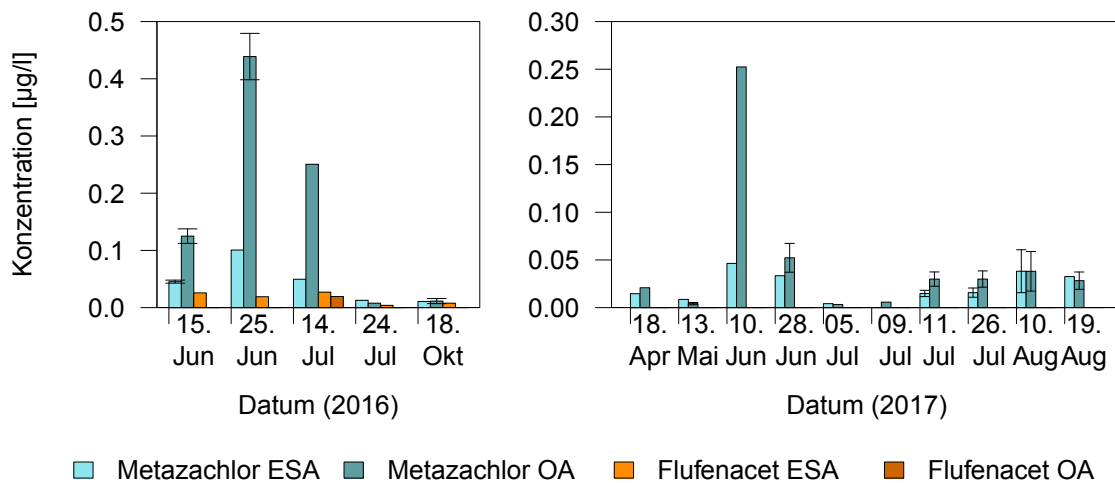


Abb. 37: Maximalkonzentrationen der TP's und deren Messfehler am oberen Pegel 2016 und 2017

2016 stachen der 25. Juni und 14. Juli durch die höchsten Maximalkonzentrationen von Boscalid ($8.42 \pm 0.15 \text{ ng/l}$ und $4.03 \pm 0.54 \text{ µg/l}$) sowie Metazachlor bzw. Flufenacet ($9.68 \pm 0.21 \text{ µg/l}$ bzw. $1.65 \pm 0.52 \text{ µg/l}$) heraus (Abb. 36). 2017 wurden die höchsten Maximalkonzentrationen am 28. Juni und 10. August bei Boscalid ($1.78 \pm 0.36 \text{ µg/l}$ und $1.73 \pm 0.16 \text{ µg/l}$) gemessen. Diese waren um das Fünffache kleiner als die größten Werte 2016. Generell wies Boscalid bei 14 von 15 Ereignissen die höchsten Maximalkonzentrationen während eines Abflussereignisses auf. Bis auf Flufenacet am 15.06.2016 und 10.08.2017 fanden sich bei jedem Ereignis alle Pestizide im Bachwasser. Obwohl die Applikations-saison bereits spätestens am 29.08.2016 (Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, 2016c) beendet war, fanden sich am 18.10.2016 noch alle betrachteten Pestizide im Löchernbach. Bei den TP's war die Situation eine andere (Abb. 37; unterer Pegel: Anhang, Abb. 4).

Während Metazachlor OA und ESA (mit Ausnahme des 09.07.2017) in allen Proben beider Jahre zu finden waren, wurde Flufenacet ESA nur bei allen Ereignissen 2016 und Flufenacet OA ausschließlich am 14.07.2016 nachgewiesen (Abb. 37). In elf von 15 Fällen war das TP mit der höchsten Maximalkonzentration Metazachlor OA. Wie bei den Pestiziden auch war die höchste Maximalkonzentration 2016 (Metazachlor OA am 25.07.2016: $0.44 \pm 0.041 \mu\text{g/l}$) größer als die 2017 (Metazachlor OA am 10.07.2017: $0.25 \mu\text{g/l}$, Messfehler nicht ermittelbar). Insgesamt wurden deutlich niedrigere Maximalkonzentrationen bei den TPs im Vergleich zu denen der Pestizide gefunden. Auch hier fanden sich noch, außer Flufenacet OA, alle TPs nach dem Ende der Spritzsaison (18.10.2016) im Bachwasser. Die Reduktion der Maximalkonzentration der Pestizide im Rückhaltebecken ist in Abb. 38 zu sehen.

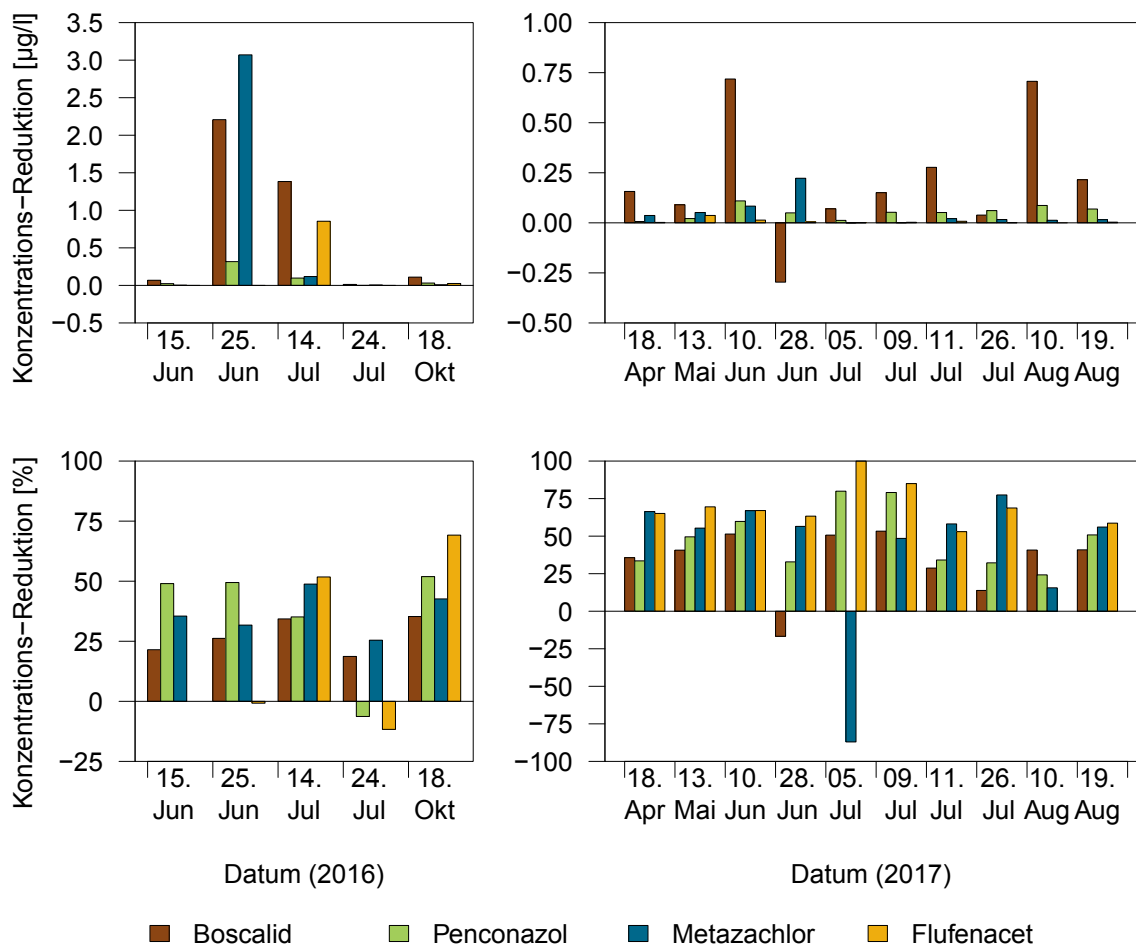


Abb. 38: Absolute (oben) und über die am oberen Pegel gemessene Maximalkonzentration normierte Reduktion (unten) der Maximalkonzentration von Pestiziden 2016 und 2017

Insgesamt wurde die Maximalkonzentration aller Pestizide bei elf von 15 Ereignissen zwischen dem oberen und unteren Pegel reduziert (Abb. 38). Bei den restlichen vier

Ereignissen wurden mindestens zwei der vier Pestizide in ihren Maximalkonzentrationen reduziert, jedoch erhöhte sich diese zum Beispiel für Metazachlor am 05.07.2017 um $87.04 \mu\text{g/l}$ und für Boscalid am 28.06.2017 um $16.69 \mu\text{g/l}$. Bei der Konzentrationszunahme war Flufenacet zweimal, alle anderen Pestizide jeweils einmal betroffen. Während des Tracerversuchs am 10.08.2017 wurden Pestizidreduktionen zwischen 16 und 41 % beobachtet. Die Reduktion der Maximalkonzentrationen bei den TPs zeigte Abweichungen zu der von Pestiziden (Abb. 39).

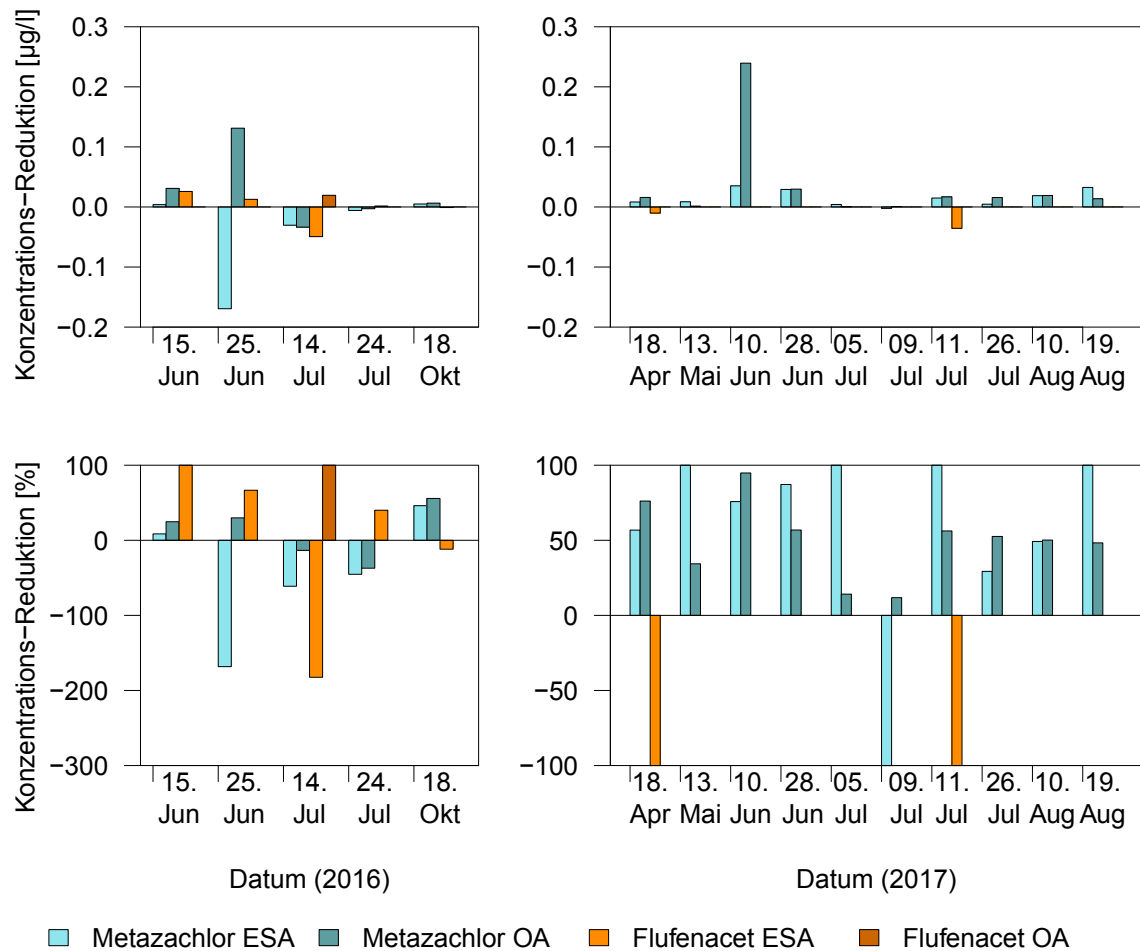


Abb. 39: Absolute (oben) und über die am oberen Pegel gemessene Maximalkonzentration normierte Reduktion (unten) der Maximalkonzentration von TPs 2016 und 2017

Bei den TPs wurden alle untersuchten Substanzen während acht der 15 Ereignisse reduziert (Abb. 39). Es gab kein Ereignis, bei dem nicht mindestens für ein TP die Reduktion der Maximalkonzentration im Rückhaltebecken nachgewiesen wurde. Im Vergleich zu den Pestiziden kam es bei den TPs dreimal vor, dass am unteren Pegel ein Stoff gemessen wurde, während er beim selben Ereignis am oberen Pegel nicht detektiert wurde. Dies wurde durch die Reduktion von -100 % dargestellt. Auch hier konnte man nicht feststellen, dass die Maximalkonzentration eines TP im Vergleich zu den anderen wesentlich

häufiger ab- oder zugenommen hatte. Betrachtete man die Reduktion der Frachten von Pestiziden, so ergab sich ein zur Reduktion der Maximalkonzentrationen unterschiedliches Bild (Abb. 40).

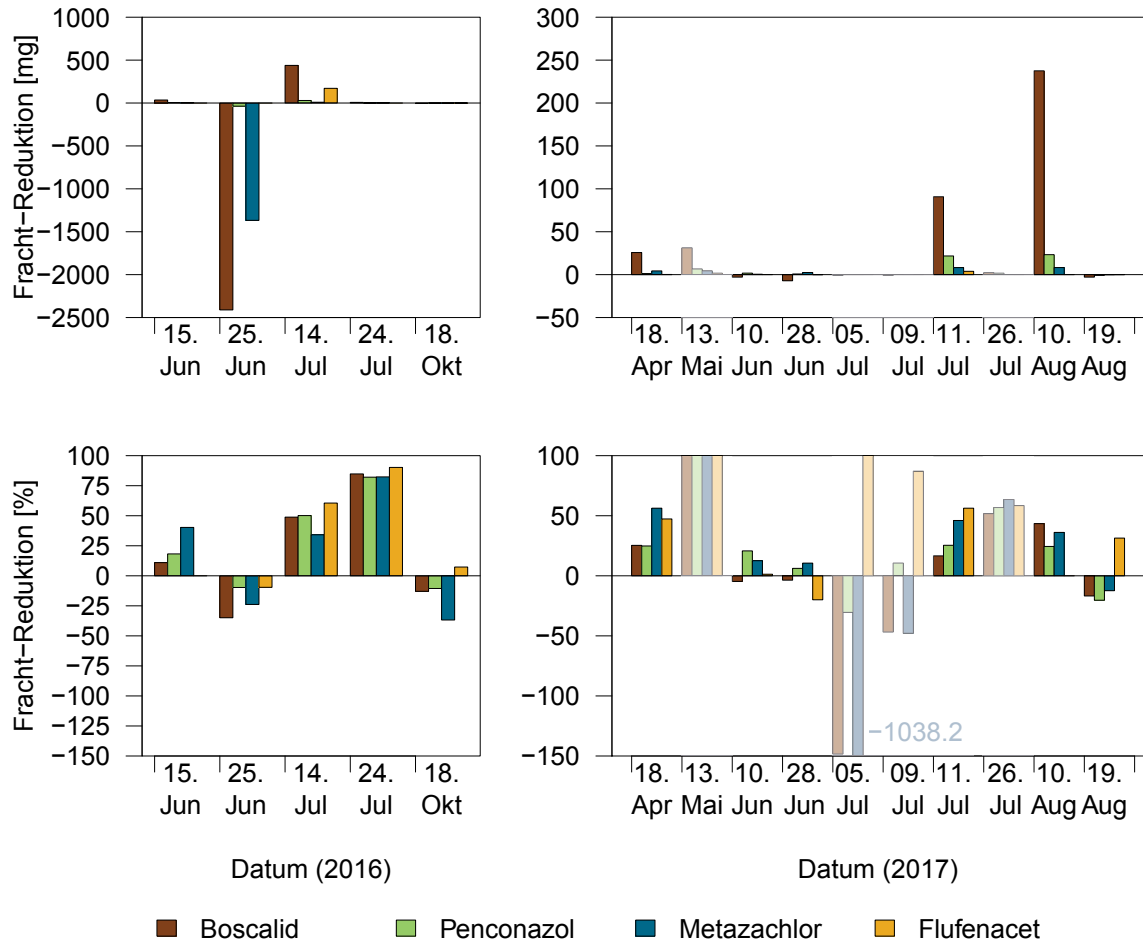


Abb. 40: Absolute (oben) und über die am oberen Pegel berechnete Fracht normierte Reduktion (unten) der Frachten von Pestiziden 2016 und 2017. Transparent: Abweichende Datenlage

In sechs von elf Fällen konnte die Fracht aller Pestizide zwischen oberem und unterem Pegel reduziert werden (Abb. 40). Während die Maximalkonzentrationen von Boscalid, Penconazol und Metazachlor am 25.06.2016 reduziert wurden, nahmen die Frachten ebenso wie die von Flufenacet bei diesem Ereignis im Rückhaltebecken zu. Ähnliches galt für den 18.10.2016, bei dem allerdings, im Gegensatz zu den anderen drei Pestiziden, die Flufenacetfracht reduziert wurde. Betrachtet man die Ereignisse mit veränderter Datenlage (transparent in Abb. 40), ergab sich am 13.05.2017 eine komplette Reduktion aller Pestizide. Dies ist mit fehlenden Abflussdaten und somit auch fehlenden Frachten am unteren Pegel begründet und kann somit als nichtig angesehen werden. Weiterhin konnten am 05.07.2017 nur je zwei Proben im Abstand von sechs Stunden an beiden Pegeln

genommen werden. Diese Proben deckten am unteren Pegel ein Abflussereignis mit maximalem Abfluss von 6.5 l/s ab, welches am oberen Pegel verpasst wurde. Am 09.07.2017 wurden nur jeweils vier Proben über zwei Stunden während eines ebenfalls kleinen Abflussereignisses (maximal 6.1 l/s am unteren Pegel) genommen. Während am oberen Pegel ein deutlicher Peak mit schneller Zu- und Abnahme registriert wurde, dehnte sich das Abflussereignis am unteren Pegel über einen längeren Zeitraum aus. Daraus folgte dort ein für eine längere Zeit als am oberen Pegel erhöhter Abfluss. Beim Abflussereignis am 26.07.2017 konnten am oberen Pegel nur drei, am unteren nur zwei Proben jeweils im Abstand von 30 min im Zeitraum des ersten Abflusspeaks genommen werden. Hier ist der für die Frachtreduktion limitierende Faktor folglich die unterschiedliche Anzahl an Proben. Während des Tracerversuchs fanden sich Pestizidfrachtreduktionen von 25 - 43 %. Die Reduktion der Frachten bei den TPs ist in Abb. 41 dargestellt.

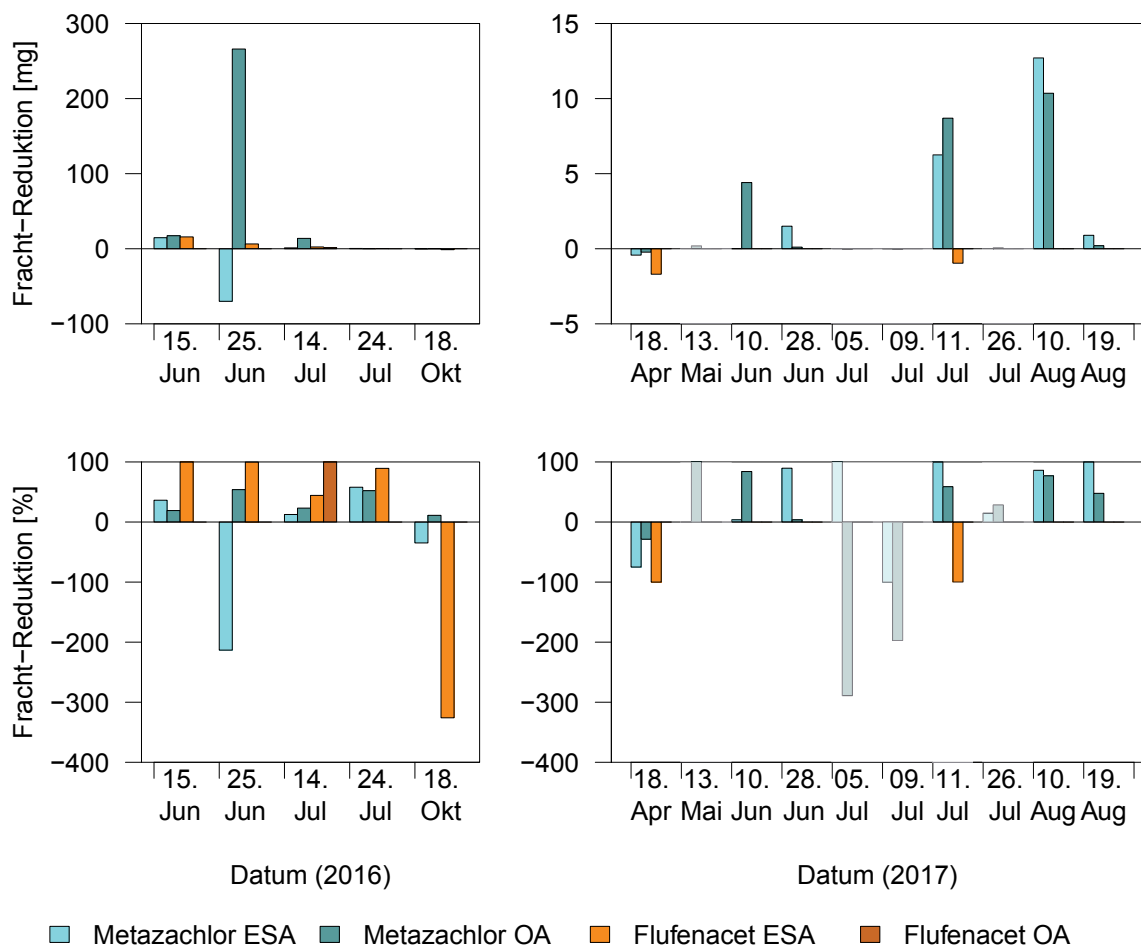


Abb. 41: Absolute (oben) und über die am oberen Pegel berechnete Fracht normierte Reduktion (unten) der Frachten von TPs 2016 und 2017. Transparent: Abweichende Datenlage

Bei sieben der elf Ereignisse mit regulärer Beprobung wurde für alle TP-Frachten ein Rückhalt im Becken festgestellt (Abb. 40). Siebenmal konnte ein vollständiger Rückhalt beobachtet werden. Auffallend war der 18.04.2017, bei dem alle drei gefundenen TPs eine höhere Fracht am unteren als am oberen Pegel aufwiesen. Bei den restlichen vier Ereignissen wurde die Fracht von mindestens einem TP reduziert. Alle normierten Reduktionen sind zur Übersicht in Tab. 6 zusammengefasst.

Zusammenhänge zwischen der Frachtreduktion und Maximalkonzentration sowie dem Wetter der vergangenen ein bis zwei Tage konnten nur in zwei Fällen gefunden werden. Die einzigen signifikanten ($p < 0.05$) Korrelationen ergaben sich zwischen der Maximalkonzentration am oberen Pegel und der absoluten Frachtreduktion am unteren Pegel für Metazachlor-OA beziehungsweise

für Flufenacet-ESA. Allerdings lag mit einem Wert des Kendalls Tau von 0.52 beziehungsweise 0.53 keine deutliche Korrelation vor.

Tab. 6: Normierte Reduktion von Maximalkonzentrationen R_{cmax} und Frachten R_{Fracht} der Pestizide sowie deren TPs

Substanz	R_{cmax} [%]	R_{Fracht} [%]
Boscalid	-16.7 bis 53.3	-148.3 bis 84.8
Penconazol	- 6.3 bis 80.0	-30.4 bis 82.1
Metazachlor	-87.0 bis 77.4	-1038.2 bis 82.4
Flufenacet	-11.67 bis 100.0	-20.0 bis 90.2
Metazachlor ESA	-168.3 bis 100.0	-213.3 bis 100.0
Metazachlor OA	-37.5 bis 94.8	-289.1 bis 84.1
Flufenacet ESA	-100.0 bis 100.0	-326.0 bis 100.0
Flufenacet OA	100.0	100.0

4.6 Modellierung

4.6.1 Tracer

Die Anpassung der Parameter im Modell OTIS lieferte für die Basisparameter über Bromid die in Tab. 7 aufgelisteten Werte. So ergab sich eine vergleichsweise große Querschnittsfläche der Speicherzone A_{SZ}

Tab. 7: Beste Kombination von Parameterwerten für die Bromidmodellierung

Parameter	Bach 1	Schilf	Teich	Bach 2
A_{SZ} [m ²]	4.79e-03	1.30e-01	5.92e+00	6.91e-01
D [m ² /s]	5.24e+01	7.42e-03	1.28e+00	5.14e-02
α [1/s]	8.48e-04	8.39e-03	5.11e-02	2.71e-04

für den Teich, während die der anderen Abschnitte um ein bis drei Größenordnungen kleiner waren (Tab. 7). Im Bachabschnitt 1 fand sich der höchste longitudinale Dispersionskoeffizient D . Auch im Teich war dieser im Vergleich zu Schilf und Bach 2 hoch. Die Austauschrate α zwischen HK und SZ war im Teich am größten. Mit dieser Parameterwertkombination wurde eine NSE von 0.960 beim Vergleich von beobachteten und modellierten Bromidkonzentrationen erreicht. Für alle verwendeten Basisparameter von OTIS sind die eingegrenzten Parameterwertebereiche in Abb. 42 abgebildet.

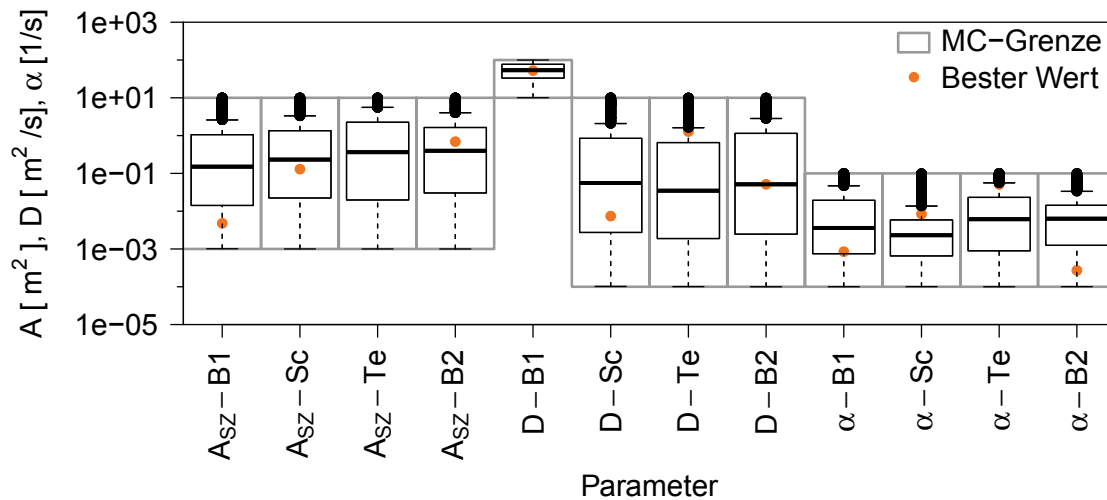


Abb. 42: Boxplots der Basisparameter von OTIS. Dargestellt sind die Werte aus den besten 5 % ($\cong 1500$) der Monte-Carlo Simulationen. Orangener Punkt: Parameterwert aus der Parameterwertkombination mit der höchsten NSE. MC-Grenze: Zugelassener Wertebereich bei der Monte-Carlo-Simulation

Es stellte sich heraus, dass mithilfe der Boxplots nur einer der zwölf Parameter, D-B1, gut eingegrenzt werden konnte (Abb. 42). Bei α -Sc und -B2 ließ sich zumindest ein Wertebereich von drei Größenordnungen bestimmen, während bei allen anderen Parametern die Bereiche noch über vier (A_{SZ}) oder fünf Größenordnungen (D-Sc bis -B2) reichten. Selbst bei einer Veränderung der Parameterwertebereiche stellte sich kein eindeutigeres Bild ein. Deshalb muss für die Modellanpassung

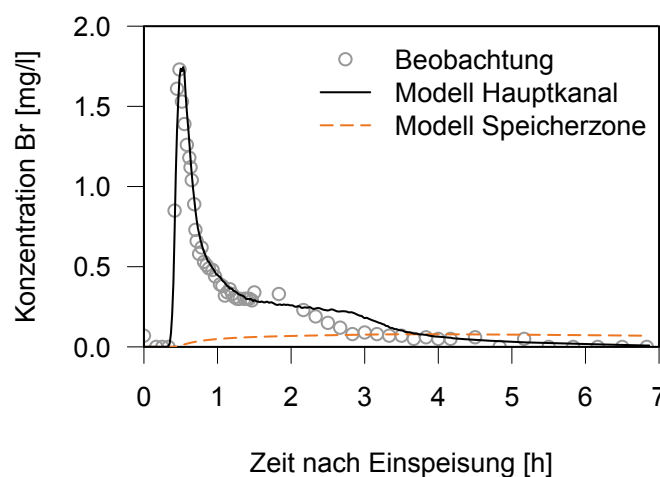


Abb. 43: Beste Modellanpassung für Bromid

mit der besten NSE (Abb. 43) beachtet werden, dass andere Kombinationen mit Parameterwerten, die sich teils deutlich von denen der besten Kombination unterscheiden, zu einem ähnlichen Ergebnis führen könnten.

Im Bereich des ersten starken Anstiegs und Abfalls sowie des Auslaufens (ab Stunde vier nach der Einspeisung) der Bromidkonzentration konnte das Modell die beobachteten Konzentrationen im Hauptkanal sehr gut darstellen (Abb. 43). Die modellierte Maximalkonzentration (1.74 mg/l) wich um 0.01 mg/l von der beobachteten (1.73 mg/l) ab. Im Gegensatz dazu wurde im Bereich vor, während und nach des plateauhaften Gleichbleibens der Konzentration diese zunächst durch das Modell unter- und dann überschätzt. Ein plateauartiges Andauern einer ähnlichen Konzentration war auch in der Modellausgabe vorhanden. Es begann ebenfalls 1.33 h nach der Einspeisung, war jedoch um 1 h länger als das in den beobachteten Daten. In der Speicherzone wurde ebenfalls ein Anstieg der Bromidkonzentration mit dem Anstieg dieser im Hauptkanal modelliert. Allerdings nahm in der Speicherzone laut Modell die Konzentration deutlich langsamer zu und erreichte mit einer Maximalkonzentration von 0.08 mg/l nach 3.7 h nur ein $\frac{1}{22}$ der im Hauptkanal modellierten. Nach 7 h war laut Modell immer noch Bromid in der Speicherzone vorhanden.

Für die Modellierung von Uranin stellvertretend für Pestizide mit ähnlichen physiochemischen Eigenschaften wurde der Zerfallsterm von OTIS zugeschaltet. Aus der Parameterwerteanpassung mittels Monte-Carlo-

Tab. 8: Beste Kombination von Parameterwerten für die Uraninmodellierung mit Zerfall

Parameter	Bach 1	Schilf	Teich	Bach 2
λ_{HK} [1/s]	5.47e-05	1.14e-05	1.60e-05	1.28e-05
λ_{SZ} [1/s]	1.95e-05	5.95e-05	1.84e-05	1.33e-03

Simulation ergaben sich die in Tab. 8 aufgelisteten beste Parameterwerte. Bis auf die Zerfallskonstante in der Speicherzone λ_{SZ} lagen alle Zerfallskonstanten zwischen 1e-05 und 6e-05/s, was im Modell einem Wert von Null gleichkommt. Die angepassten Parameterwerte führten zu einer NSE von 0.966 beim Vergleich von beobachteten mit modellierten Uraninkonzentrationen. Im Gegensatz zu den Basisparametern ließen sich die Zerfallparameter λ_{HK} und λ_{SZ} besser bestimmen (Abb. 44). Deutlich eingegrenzt werden konnten λ_{HK} -Sc, λ_{HK} -B2 und λ_{SZ} -Te, während der Wertebereich für λ_{SZ} -B2 nicht weiter als auf fünf Größenordnungen verkleinert werden konnte. Alle weiteren Parameter konnten auf ein oder zwei Größenordnungen genau bestimmt werden. Mit den so ermittelten Werten erhielt man das in Abb. 45 dargestellte Modell.

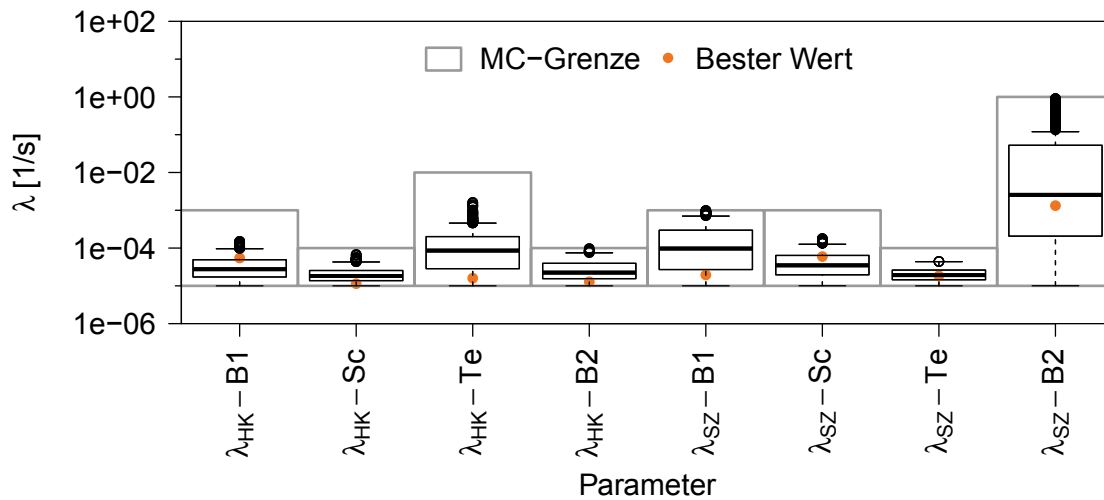


Abb. 44: Boxplots der Zerfallsparameter von OTIS. Dargestellt sind die Werte aus den besten 5 % ($\hat{=}$ 500) der Monte-Carlo Simulationen. Orangener Punkt: Parameterwert aus der Parameterwertekombination mit der höchsten NSE. MC-Grenze: Zugelassener Wertebereich bei der Monte-Carlo-Simulation

Der Verlauf der modellierten Uraninkonzentration im Hauptkanal war dem der Bromidkonzentration in vielen Bereichen ähnlich. Unterschiede zum Basismodell fanden sich in einem Unterschätzen des Maximums (0.27 mg/l) um 0.02 mg/l sowie dem besseren Übereinstimmen der modellierten mit den beobachteten Daten im auslaufenden Konzentrationsbereich ab 2.5 h nach der Einspeisung (Abb. 45). In der Speicherzone wurde ebenfalls ein zeitlich variabler Verlauf der Tracerkonzentration modelliert. Allerdings betrug hier das Verhältnis von Maximalkonzentration in der Speicherzone zu dieser im Hauptkanal $0.002 \text{ mg/l} : 0.25 \text{ mg/l} = 1 : 125$ und Konzentrationen im analysierbaren Bereich wurden nur 0.5 - 4 h nach der Einspeisung vom Modell ausgegeben.

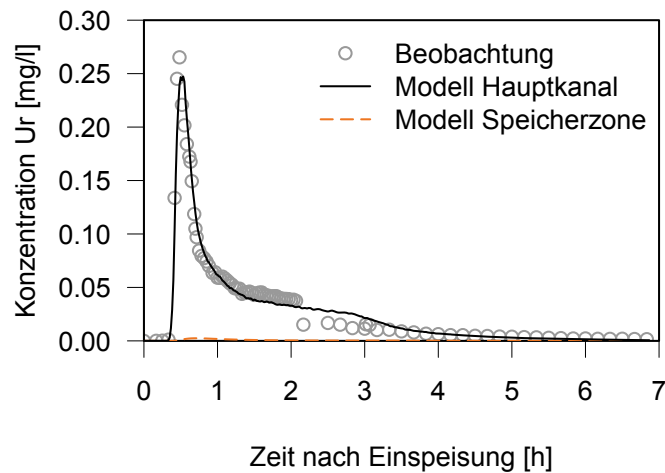


Abb. 45: Beste Modellanpassung für Uranin

Bei der Modellierung von SRB wurde statt des Zerfallsterms der Sorptions-term in OTIS aktiviert. Eine Veränderung der anfänglich verwendeten Parameterwertebereiche konnte das Modell nur noch geringfügig verbessern, dieses erreichte eine NSE von 0.970.

Tab. 9: Beste Kombination von Parameterwerten für die SRB-Modellierung mit Sorption

Parameter	Bach 1	Schilf	Teich	Bach 2
$\hat{\lambda}_{HK}$ [1/s]	1.74e-04	2.33e-02	1.14e-01	1.03e-05
$\hat{\lambda}_{SZ}$ [1/s]	9.42e-04	2.51e-05	6.36e-05	2.49e-04
ρ [m ³]	4.55e-01	3.78e-05	4.51e-03	1.53e-03
K_D [1/m ³]	1.84e+00	3.55e-04	7.82e-05	2.85e-03

So ergaben sich die in Tab. 9 aufgelisteten besten Parameterwerte. Die Hintergrundkonzentration in der Speicherzone (c_{SZ}) wurde immer auf 0 mg/l gesetzt. Für Schilf und Teich wurden die höchsten Sorptionsraten $\hat{\lambda}_{HK}$ modelliert, während alle weiteren Sorptionsraten in HK und SZ deutlich niedriger waren (Tab. 9). Das größte Volumen an zur Verfügung stehendem Sediment ρ war bei der Modellierung im Bach 1 zu finden, genauso wie der höchste Verteilungskoeffizient K_D . In allen anderen Abschnitten war ρ um mindestens zwei und K_D um mindestens drei Zehnerpotenzen kleiner. Gut eingrenzen ließen sich während der Parameterbestimmung nur zwei der 16 Sorptionsparameter (Abb. 46).

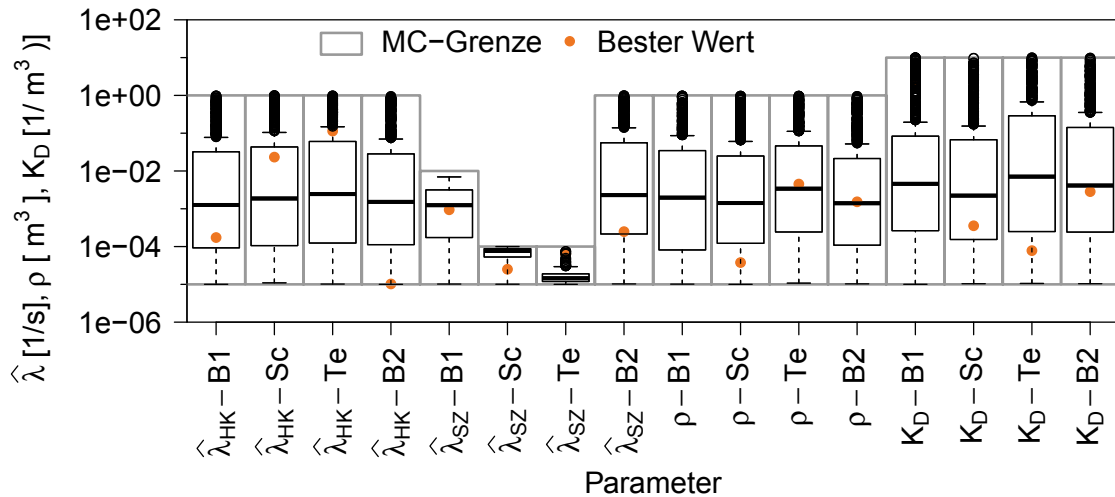


Abb. 46: Boxplots der Sorptionsparameter von OTIS. Dargestellt sind die Werte aus den besten 5 % ($\cong 500$) der Monte-Carlo Simulationen. Orangener Punkt: Parameterwert aus der Parameterwertekombination mit der höchsten NSE. MC-Grenze: Zugelassener Wertebereich bei der Monte-Carlo-Simulation

Für $\hat{\lambda}_{SZ}$ in Schilf und Teich konnte der mögliche Wertebereich auf zwei Größenordnungen eingeschränkt werden (Abb. 46). Der beste Wert lag allerdings für den Teich außerhalb der 50 % der Daten in der Box. Während $\hat{\lambda}_{SZ-B1}$ noch auf drei Zehnerpoten-

zen eingrenzbar war, waren dies bei allen anderen Sorptionsraten sowie ρ fünf. Bei der Bestimmung des K_D -Werts konnte der ursprüngliche Wertebereich über sechs Größenordnungen nicht besser bestimmt werden. Mit den Werten aus der besten Parameterkombination ergab sich die in Abb. 47 dargestellte Modellanpassung.

Auch der modellierte Verlauf der SRB-Konzentration im Hauptkanal (Abb. 47) war dem von Bromid und somit dem von Uranin ähnlich. Unterschiede zum Uraninmodell fanden sich in der geringeren Unterschätzung des beobachteten SRB-Konzentrationsmaximums 0.006 mg/l sowie höheren SRB-Konzentrationen in der

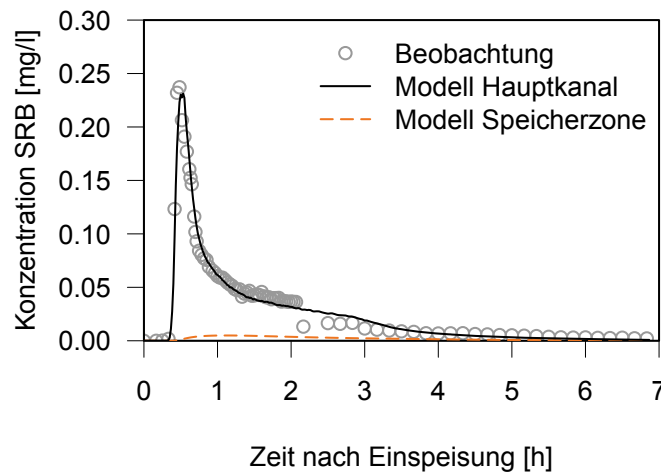


Abb. 47: Beste Modellanpassung für SRB

SZ. Sowohl bei Uranin als auch bei SRB wurde kaum eine deutliche Veränderung der Konzentration über die Zeit modelliert. Für SRB fiel diese mit einer Maximalkonzentration von 0.005 mg/l allerdings mehr als doppelt so hoch aus wie bei Uranin. Es ergab sich ein Verhältnis von Maximalkonzentration in der Speicherzone zu der im Hauptkanal von 1 : 46.2.

4.6.2 Pestizide

Die Modellierung der Pestizidkonzentrationen mit OTIS stellte sich als schwierig heraus. Bei Boscalid konnten nur am 11.07.2017, für Penconazol am 15.06.2016, 09.07.2017 und 11.07.2017 sowie für alle Ereignisse mit einer konstanten Konzentration von 0.0 ng/l eines Pestizids zufriedenstellende Ergebnisse mit der verwendeten Methode erzielt werden (Abb. 48). Alle weiteren beobachteten Pestizidkonzentrationen ließen sich nicht durch das über die Tracerdurchgänge angepasste Modell mit entsprechend zugeschaltetem Sorptions- oder Zerfallsterm darstellen (siehe Anhang Abb. 5 - 8).

Bis auf die vier Ereignisse sowie die Ereignisse ohne detektierte Konzentration, bei denen die Modellierung der Pestizidkonzentrationen zufriedenstellend funktioniert hat (Abb. 48), wurden die Konzentrationen vom Modell bei Boscalid in 14, bei Penconazol in zwölf, bei Metazachlor in 13 und bei Flufenacet in sieben von 15 Fällen bei der Mehrheit der

Datenpunkte unterschätzt. Dabei war die Konzentration in der SZ im Vergleich zu der im HK wie bei den Tracern auch deutlich niedriger bis gar nicht vorhanden.

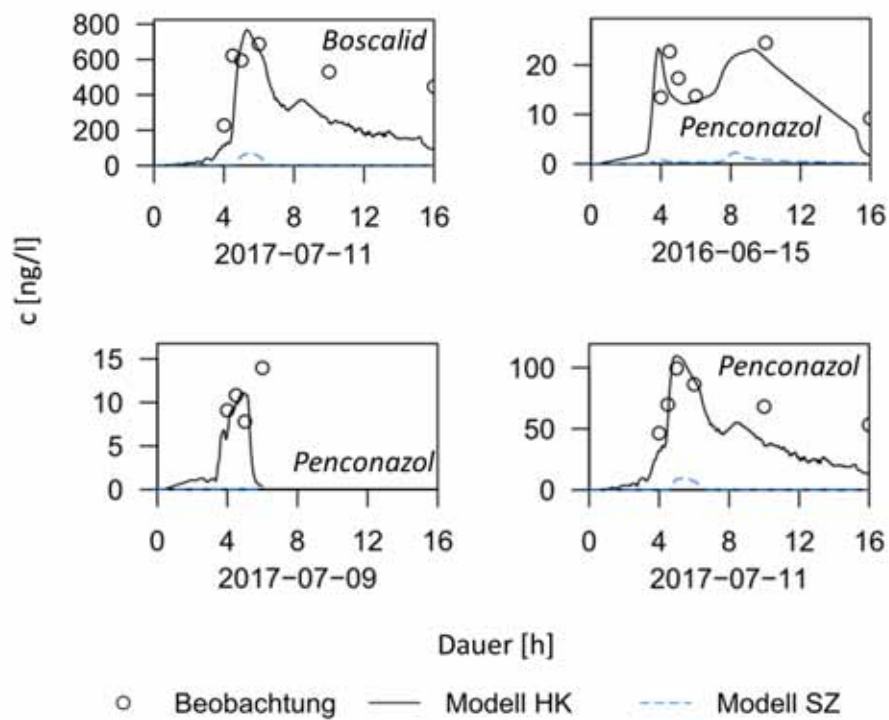


Abb. 48: Modellierte Pestizidkonzentrationen mit gutem Fit

5 Diskussion

Anhand eines Tracerversuchs sowie der Beprobung und Pestizidanalyse des Löchernbachs konnte das Verhalten der Tracer und Pestizide sowie deren TPs bei Ereignisabfluss beobachtet werden. Dies ließ Rückschlüsse auf das Retentionspotenzial des Rückhaltebeckens unter instationären Abflussbedingungen zu. Zunächst mussten jedoch die Wasserstandszeitreihen an oberem und unterem Pegel korrigiert und in Abflusswerte umgerechnet werden.

5.1 Abflusskorrektur

Die Ermittlung des Abflusses an beiden Pegeln brachte insbesondere im Basisabflussbereich Unsicherheiten mit sich. So sollte der untere Pegel für die verwendete Berechnungsmethode mindestens 0.15 m betragen (Morgenschweis, 2010), was allerdings nicht immer gegeben war. Des Weiteren wird von Morgenschweis (2010) empfohlen, dass die benetzte Querschnittsfläche der Fließrinne unterhalb des Radarpegels mindestens die zehnfache Größe der Schieberöffnung aufweist. Auch dies war während Basisabfluss beim Löchernbach nicht der Fall. Insbesondere beim oberen Pegel gab es nur wenige Vergleichswerte, die “ausgelitert” wurden. Allerdings fand sich auch beim unteren Pegel, für den wesentlich mehr Vergleichswerte vorlagen, kein eindeutiges Bild (Abb. 19 und 20). Die Abweichungen von bis zu über 100 % der “ausgeliterten” zu den über die Radarpegel berechneten Abflüsse sind als sehr hoch einzustufen. Sie ließen sich auf die Ungenauigkeit der Radarsonden bei Basisabfluss zurückführen. Gerade das Messwehr am oberen Pegel verfälschte durch eine starke Aufweitung der Fließrinnenbreite bei Basisabfluss die Wasserstandsmessung. Vor allem 2017 konnte beobachtet werden, dass der Löchernbach bei Basisabfluss gerade ausreichend Wasser führte, um den Boden des Messwehrkanals zu bedecken. Zudem lagerte sich Sediment teils bis über die Wasseroberfläche ab, sodass das Wehr etwa einmal in der Woche vom Sediment befreit werden musste. Diese Faktoren spielten bei Ereignisabfluss keine Rolle. Daraus folgte, dass die Unsicherheit bei Ereignisabfluss aufgrund der höheren Messgenauigkeit der Radarsonden in Kombination mit der Messwehr- beziehungsweise Fließquerschnittsgeometrie geringer ausfallen musste. Um die Unsicherheit der Abflussermittlung über die Radarsonden unter diesen Bedingungen abschätzen zu können, wären Abflussmessungen bei erhöhtem Abfluss benötigt worden (vgl. beispielsweise Coxon et al. (2015); Le Coz (2012)). Dies war aber aufgrund des kleinen, maximal messbaren Wasservolumens mit der verwendeten Methode nicht möglich.

Die Bilanzierung des Abflussereignisses von oberem und unterem Pegel während des Tracerversuchs sprach allerdings dafür, dass über die Korrekturen und Abflussberechnungen zumindest während erhöhter Wasserstände der Abfluss gut ermittelt werden konnte. Ein um 17.38 m^3 größeres Gesamtabflussvolumen am unteren im Vergleich zum oberen Pegel könnte zum einen über den ständig gefallenen Regen erklärt werden. Dieser summierte sich bei den gemessenen Niederschlagswerten zu 5.97 m^3 für die Gesamtfläche von Schilfzone und Teich auf. Zusätzlich käme durch den Regen entstehender Oberflächenabfluss in den Bach hinzu. Dieser ließ sich aber nicht quantifizieren, da die Infiltrationsrate im HRB nicht bekannt war. Zum anderen ist es möglich, einen Teil des höheren Gesamtabflussvolumens am unteren Pegel über mindestens zwei beobachtete, geringfügige laterale Zuflüsse von beiden Seiten des Rückhaltebeckens zu erklären. Diese müssten, um die fehlenden 11.41 m^3 zu ergänzen, jeweils beispielsweise über fünf Stunden einen kontinuierlichen Abfluss von 0.32 l/s aufweisen. Solche Abflusswerte konnten durch Beobachtungen als möglich eingestuft werden.

5.2 Wasserstandsausbreitung im Becken

Das verwendete DSM hatte eine Auflösung von 3 cm , welche aufgrund von Hardwaregrenzen bei der Erstellung von Höhenlinien auf 10 cm und bei der Berechnung des TIN auf 30 cm sank. Somit wurden insbesondere in der Feuchtfläche die Informationen über die Tiefenstufen reduziert. Dies wurde jedoch als annehmbar eingestuft, da die verwendeten Tiefenstufen der Feuchtfläche auf dem Stand von 2010 waren und sich diese aufgrund von Sedimenteintrag in die Fläche bereits teilweise aufgefüllt hatten. Aufgrund der ähnlichen Größe und Lage der überfluteten Fläche während des Tracerversuchs mit der simulierten Fläche für einen nur um 1 cm höheren Wasserstand (Abb. 21 und 23) kann man davon ausgehen, dass die Simulation zumindest für kleinere Wasserstände gut mit der Realität übereinstimmte. Für höhere Wasserstände fehlte hierfür der Vergleich.

Was durch die Simulation der Wasserstandsausbreitung nicht abgedeckt werden konnte war die Ausbreitung des Wassers aus lateralen Zuflüssen oder neuen Fließwegen des Löchernbachs während Regenereignissen. Aufgrund der Zusedimentierung und des starken Bewuchses an der Gabelung von Bypass und Einlass in die Feuchtfläche wurde die Annahme getroffen, dass während des Versuchs Bachwasser von dort nicht nur in Bypass und Feuchtfläche floss, sondern auch über die Wiese nordöstlich der Feuchtfläche strömte. Dort mischte es sich vermutlich mit geringfügigem lateralem Zufluss aus einem Rohr am nordöstlichen Ende des Beckens. Dies wurde als Grund für die Überströmung

und daraus folgende Pfützenbildung in diesem Bereich angesehen. Bestätigt wurde diese Vermutung durch Tracerfunde in den Pfützenproben nordöstlich der Feuchthfläche.

Während des Tracerversuchs stieg der Wasserstand in der Feuchthfläche selbst um einen ähnlichen Wert wie der am unteren Pegel an. Das Maximum war allerdings um eine halbe Stunde später im Schilf zu beobachten als am unteren Pegel (Abb. 25). Ebenfalls verzögert war das Absinken des Wasserstands im Schilf im Vergleich zum unteren Pegel. Dies bedeutet, dass sich das Wasser in der Feuchthfläche ausbreitete und zuvor trockene Bereiche bedeckte, was zu einem langsameren Pegelanstieg führte. Das Wasser sammelte sich folglich im Schilfbereich, bevor es wieder zum Abfluss beitrug.

5.3 Tracerversuche

Zu Beginn des Tracerdurchgangs konnte der Konzentrationsverlauf mit den genommenen Proben gut abgedeckt werden (Abb. 26 und 30). Fraglich ist jedoch, ob eine durchgehende Probennahme vom Start der Einspeisung bis zum 19.08.2017 zu weiteren Tracerfunden geführt hätte. Für Uranin erschien dies aufgrund des raschen Absinkens der Konzentration auf den Ausgangswert als nicht gegeben. Bei SRB und insbesondere Bromid fanden sich durch erhöhte Konzentrationen in Proben deutlich nach dem raschen Peakdurchgang ausreichend Hinweise, um diese Vermutung zu begründen. Die aufgezeichneten Schwankungen im Signal der Bromidsonde würden dies für Bromid bestätigen. Allerdings erwies die Sonde sich als zu unzuverlässig, um Rückschlüsse auf den tatsächlichen Verlauf der Bromidkonzentration zuzulassen. Für den zweiten kleinen Anstieg der SRB-Konzentration ließ sich durch das Fluorometer nur ein kurzer Hinweis mittels eines zehnstündigen Anstiegs auf $5.1 \mu\text{g/l}$ finden (Abb. 28). Wahrscheinlich handelte es sich hierbei um einen Fehlerwert. Da aber drei Proben die leicht erhöhte Konzentration in diesem Bereich zeigen, wurde dieser Messwert zwar nicht weiter in die Ergebnisse miteinbezogen, aber auch nicht verworfen.

Der erste Durchbruch aller Tracer erfolgte sehr schnell nach der Einspeisung, der Peak schloss sich sofort an. Frühere Tracerversuche mit Impulseinspeisung von Bromid und Uranin bei Basisabfluss im selben Untersuchungsgebiet zeigten ein um 30 - 45 min späteres Auftreten erster Tracerkonzentrationen sowie ebenso stark verzögerte Maximalkonzentrationen (Greiwe, 2016; Winter, 2016). Ein Versuch mit 30-minütiger kontinuierlicher Einspeisung von Bromid, Uranin und SRB bei Basisabfluss wies den ersten Durchbruch nach 1.5 h, den Peak nach 2.5 h auf (Schütz et al, 2012). Zu beachten ist bei letzterem Versuch, dass der Teich noch nicht angelegt und die Feuchthflächenvegetation

noch deutlich weniger ausgeprägt war. Während Ereignisabfluss wurde somit die Aufenthaltszeit der Substanzen im HRB verkürzt, auch mit dem Teich und ausgeprägterem Schilfbewuchs als zusätzliche GBMs.

Alle gemessenen Verläufe der Tracerkonzentrationen lassen zwei Fließwege in Schilf und/ oder Teich vermuten. Zunächst konnte ein kurzer, starker Anstieg und ebenso schneller Abfall der Konzentrationen beobachtet werden (Abb. 26 und 30), was auf einen schnellen, direkten Fließweg hinweist. Ein zweiter, langsamerer und längerer Fließweg, beispielsweise über Bereiche im Schilf außerhalb des direkten Hauptfließwegs oder Verwirbelungen im Teich, könnte den zweiten, plateauartigen Bereich des Konzentrationsverlaufs zur Folge haben. Dafür spricht, dass dieser Verlauf bei allen drei Tracern beobachtet wurde. Weiterhin verhält sich die Zu- oder Abnahme der Konzentrationen trotz kontinuierlicher Einspeisung nur selten in Relation zur Veränderung des Abflusses. Dies ist nur bei der Beschleunigung der Konzentrationsabnahme 2.5 h nach Einspeisungsstart zu erkennen. Bei einem einzelnen Fließweg ohne Retentionsprozesse wäre die Verdünnung der Tracerkonzentration jedoch stets proportional zum Abflussvolumen. Auch dies könnte auf unterschiedliche Fließwege schließen lassen, kann aber auch durch den Rückhalt oder Abbau der Tracer bedingt worden sein.

Der vermeintlich konservative Tracer Bromid verhielt sich nicht konservativ. Bei Momentaneinspeisungen sollte der Rückerhalt eines für die Bestimmung der Hydraulik verwendeten Tracers bei mindestens 80 % (Headley und Kadlec, 2007) liegen. Obwohl hier eine kontinuierliche Tracereinspeisung angewandt wurde, wird davon ausgegangen, dass dieser Prozentwert auf kontinuierliche Einspeisungen mit einer relativ kurzen Einspeisedauer von 25 min übertragen werden kann. Bromidkonzentrationen, welche deutlich nach dem Peakdurchgang im Löchernbach gefunden wurden, ließen auf eine Auswaschung von zunächst im System zurückgehaltenem Bromid schließen. Bromid wurde 1.33 h nach Einspeisungsbeginn in einer geringen Konzentration in der überschwemmten Fläche nordöstlich des Bypasses nachgewiesen, 30 min später allerdings schon nicht mehr. Zudem wurde Bromid nur in Sediment, das 25 min lang mit der Einspeiselösung in Kontakt kam, in kleiner Konzentration gefunden, im Rückhaltebeckensediment aber nicht. Dies spricht dafür, dass Bromid weder in Pfützen aus überfluteten Bereichen noch im Sediment über eine längere Zeit eingelagert wurde, sondern während eines Abflussereignisses in Gewässerbereichen außerhalb des Hauptfließwegs nur kurz zwischengespeichert werden kann. Dies stimmt mit bisherigen Erkenntnissen, dass Bromid sich nicht sorptiv verhält, überein (Flury und Papritz, 1993). Möglicherweise wurde ein Teil des Bromids von den Pflanzen aufgenommen (Xu et al., 2004), jedoch ist es wahrscheinlich, dass für größere Bromidverluste die Kontaktzeit zwischen Pflanzenwurzeln

und Tracer zu kurz und die Pflanzenaktivität nachts deutlich reduziert war. Schütz et al. (2012) ermittelten bei stationärem Abfluss und einer kontinuierlichen Einspeisung über 30 min für die noch weniger bewachsene Feuchtfläche ebenfalls einen Rückerhalt von 75 %, sodass der Verlust von 25 % des Bromids unabhängig von Abfluss und zusätzlichen GBMs gegeben erscheint. Aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen könnte dies aber auch nur Zufall sein. Für die noch unausgebaute, kleine Feuchtfläche fanden Lange et al. (2011) bei Basisabfluss und Impulseinspeisung einen Rückerhalt von 93 %. So kann zumindest davon ausgegangen werden, dass die Vergrößerung der Feuchtfläche die Bromidretention erhöhte.

Durch das rasche Reagieren des Wasserstands im Löchernbach auf Regenereignisse (Abb. 18) wurde vermutet, dass der Ereigniswasseranteil im Bach sehr hoch war. Aufgrund der in der Regel deutlich geringeren elektrischen Leitfähigkeit von Regen- im Vergleich zu Bachwasser lässt sich daraus schließen, dass der Verlauf der gemessenen elektrischen Leitfähigkeit (Abb. 29) stärker mit dem Abfluss zusammenhing als mit dem eingespeisten Bromid. Dies wurde im Zusammenfall von Absinken der Leitfähigkeit mit steigendem Abfluss sowie Ansteigen der Leitfähigkeit mit sinkendem Abfluss erkennbar. Trotzdem war der Bromiddurchgang über die Leitfähigkeit registrierbar. Allerdings war hier nur eine Angabe über die Zeitspanne, wie lange Bromid im Bachwasser zu finden war, möglich, nicht aber eine Aussage über die Bromidkonzentration. Folglich konnte die Bromidkonzentration im Bach zu Zeiten ohne Wasserproben auch über die elektrische Leitfähigkeit nicht besser abgeschätzt werden.

Die fehlenden 39.90 % bei der wiedergefundenen SRB-Masse (Abb. 32) könnten über Sorption erklärbar sein. Funde von SRB in Sedimentproben sowie weitere Studien (Dollinger et al., 2017; Schütz et al., 2012) bestätigen dies. Allerdings kann man möglicherweise davon ausgehen, dass, wie bei Bromid, ebenfalls ein Viertel der Tracermasse auf dieselbe ungeklärte Weise zurückgehalten wurde wie Bromid. Somit könnte man auf einen sorbierten Anteil von 14.90 % des Fluoreszenztracers schließen. Weiterhin sprachen die um 30 % niedrigeren SRB-Konzentrationen als die von Uranin in den Pfützenproben für Sorption von SRB an Sediment beziehungsweise Wiesenboden. Insbesondere spricht dafür, dass die beprobte Pfütze in Fließrichtung der überfluteten Fläche unterhalb des Beprobungsortes lag, in dessen Sediment SRB gefunden wurde. Wie bei Bromid entsprach der Rückerhalt von SRB dem bei Schütz et al. (2012) gefundenen von 60 %. Lange et al. (2011) maßen mit der kleineren Feuchtfläche einen Rückerhalt von 68 %. Bei diesem Tracer gab es folglich ebenfalls keinen deutlichen Unterschied im Rückerhalt zwischen den verschiedenen Abfluss- und Systemstrukturbedingungen.

Im Gegensatz dazu lag für Uranin der hier ermittelte Rückerhalt um 30 % über dem von Schütz et al. (2012) (21 %). Somit konnte hier ein Unterschied zwischen diesen beiden Versuchen festgestellt werden, der wohl in den verschiedenen Tageszeiten zu begründet ist. Während der vorliegende Versuch nachts und somit ohne Photolyse stattfand, konnte Uranin tagsüber während des Versuchs von Schütz et al. (2012) potenziell über Lichtabbau reduziert werden. Folglich fällt für die Erklärung des zur Hälfte wiedergefundenen Uranins Photolyse weg. Greiwe (2016) und Winter (2016) maßen dahingegen bei Basisabfluss und nach dem Anlegen des Teichs im Durchschnitt einen Rückerhalt von 66 %. Da bei Impulseinspeisung, Tageslicht und Basisabfluss im selben HRB der Rückerhalt von Uranin um 15 % höher war als bei kontinuierlicher Einspeisung, nachts und Ereignisabfluss, kann nur der Schluss gezogen werden, dass weitere Prozesse den Rückhalt von Uranin bedingen. Allerdings wurde mikrobieller Abbau in der notwendigen Größenordnung als unwahrscheinlich eingestuft, da hierfür lange Aufenthaltszeiten entscheidend sind (Dollinger et al., 2017) und die Aufenthaltszeit der Tracer im System bei instationärem Abfluss wahrscheinlich zu gering war.

Bis auf das Sediment neben der Einspeisung zeigte keine weitere Sedimentprobe eine Uraninkonzentration, sodass die Retention über Sorption an Sediment zumindest für größere Mengen Uranin ausgeschlossen werden konnte. Für die Sorption Uranins an mineralische Substanz war der pH-Wert zu hoch (Peterson, 2009). Allerdings sorbiert Uranin im Gegensatz zu Sediment stark an Streu (Dollinger et al., 2017). Innerhalb der Feuchtfläche gab es während des Tracerversuchs viel abgestorbenes Schilfmateriel, welches sich auf oder im Wasser befand. Im Gegensatz dazu war die Feuchtfläche beim Versuch von Schütz et al. (2012) gerade erst bepflanzt worden und enthielt folglich wenig abgestorbene organische Substanz. Zwar wird bei Schütz et al. (2012) hauptsächlich die kaum vorhandene Beschattung und somit das größere Photolysepotenzial im Vergleich zum nächtlichen Tracerversuch die entscheidende Rolle beim Uraninrückhalt gespielt haben. Da aber in beiden Versuchen keine Analyse von Pflanzenmaterial stattfand, wäre es interessant gewesen, auch die organische Substanz aus der Feuchtfläche auf Tracer hin zu untersuchen.

Eine Störquelle bei der Uraninanalyse ist ein kleinerer pH-Wert als 8 (Wernli, 2011). Der pH-Wert in den während des Tracerversuchs von den ISCOs genommenen Wasserproben schwankte zwischen 7.8 und 8.0. Da diese sehr nahe oder im pH-Bereich ohne Beeinflussung der Fluoreszenzintensität Uranins lagen, wurde auf eine Pufferung der Proben verzichtet. Hieraus könnte also folglich nur ein geringfügiger Fehler bei der

Fluoreszenzintensitätsmessung und der daraus berechneten Uraninfracht sowie dem Rückerhalt resultieren. Zudem wurde generell eine Fehleinschätzung der eingespeisten Tracermassen als unwahrscheinlich angesehen, da sämtliche Verluste in Rührbehälter, Schlauch und Pumpe aufgezeichnet wurden sowie eine Probe der für vier Minuten gerührten Tracerlösung während der Einspeisung zur Verfügung stand.

5.4 Sedimentanalyse

Der am häufigsten und mit den höchsten Konzentrationen im Sediment wiedergefundene Tracer war SRB (Abb. 33). Dies war stimmig mit den Sorptionseigenschaften der drei eingesetzten Tracer, unter denen SRB sich am stärksten sorptiv verhält (Dollinger et al., 2017). Dazu passt auch, dass der als konservativ angenommene Tracer Bromid ausschließlich im Sediment seitlich des Messwehrs, wo zu Beginn des Versuchs eine Aufstauung kaum verdünnter eingespeister Tracerlösung auftrat, in einer niedrigen Konzentration zu finden war. Das nur gering sorptive Uranin fand sich ebenfalls nur an dieser Stelle im Sediment. An den Beprobungsstellen, an denen Sorption von SRB nachgewiesen werden konnte, ist diese möglicherweise mit langsameren Fließgeschwindigkeiten und somit einer längeren Kontaktzeit des Tracers mit dem Sediment zu erklären. Während des Tracerversuchs bildeten sich im Bereich von 04a überschwemmte Flächen auf der Wiese, die sich später zu Pfützen mit stehendem Wasser verkleinerten (Abb. 22). Eventuell floß mit Tracer beladenes Wasser in diesen Bereich und verweilte eine für die Sorption von SRB ausreichend lange Zeit dort, wie bereits über die veränderten Konzentrationsverhältnisse von Uranin zu SRB in den Pfützenproben vermutet wurde. Auch der Grasbewuchs wird zu einer Verlangsamung der Fließgeschwindigkeit beigetragen haben. Ähnliches könnte für das gefundene SRB im Bypass (06a) gelten, welcher nur zeitweise von Wasser durchströmt wurde und ebenfalls starken Bewuchs, hier Schilf und Gras, aufwies. Für diese Theorie spricht, dass entlang des Hauptfließweges im Schilf (03b, 04b, 05b), wo die höchsten Fließgeschwindigkeiten während Basisabfluss beobachtet werden konnten, kein Tracer im Sediment zu finden war. Zudem befanden sich abgesehen von Nummer 10 alle Probenorte mit nachgewiesener Sorption in oder neben der zuerst durchflossenen Hälfte der Feuchtfläche, in der die höchsten Konzentrationen innerhalb der Fläche aufgrund der Nähe zum Einlass zu vermuten waren.

Der Fund von SRB bei Punkt 03c lag möglicherweise am Zusammenspiel aus noch ausreichend hoher Tracerkonzentration im in die Feuchtfläche strömenden Wasser, durch steigende Wasserstände zunehmender Beteiligung dieses bei Basisabfluss nahezu stehenden Bereichs am Abfluss und gleichzeitig noch ausreichend langsamen Fließgeschwindigkei-

ten. Dadurch könnte eine ausreichend lange Kontaktzeit zwischen SRB und Sediment ermöglicht worden sein. Auch die Ausbreitung und Ansammlung von Wasser in der Feuchthfläche, die zur Verzögerung der Reaktion des Wasserstands dort auf den erhöhten Abfluss führte, könnte zur Sorption von SRB im HRB beigetragen haben.

Fraglich ist, ob sich durch eine andere Methodik oder zusätzlichen Schritten während der Analyse wie beispielsweise dem Filtern der Messlösung für die Fluoreszenzmessung oder das Fällern organischer Substanzen Tracerkonzentrationen auch an weiteren Probenorten gefunden hätten. Allerdings spricht hiergegen, dass selbst bei niedrigen Hintergrundwerten keine Hinweise auf weitere Tracerkonzentrationen zu finden waren. Vorher wäre zudem zu klären, wie hoch der Fluoreszenztracerverlust in den Disk-Filtern ist.

5.5 Pestizidproben

Der Verlauf der Pestizidkonzentrationen während eines Abflussereignisses war oftmals ähnlich (Abb. 35, Anhang Abb. 1 und 2). Er verdeutlichte den Zusammenhang zwischen Regenereignissen und dem Eintrag von Pestiziden in den Löchernbach. Dieser wurde auch schon in der Literatur beschrieben (Leu et al., 2004; Tourné et al., 2017). Über die elektrische Leitfähigkeit sowie die schnelle Reaktion des Wasserstands im Bach auf Regenereignisse konnte bereits auf einen hohen Ereigniswasseranteil im Löchernbach während Abflussspitzen geschlossen werden. Nun zeigen die Verläufe der Pestizidkonzentrationen, dass eine Auswaschung von Pestiziden mit dem Niederschlag und eine Einbringung dieser mit dem durch das Drainagen- und Asphaltwegenetz schnell entstehenden Abflusses in den Löchernbach sehr wahrscheinlich ist. Verdeutlicht wurde dies durch Abflussereignisse mit mehreren Peaks. Dass sich in $\frac{6}{7}$ der Fälle nur das erste Abflussmaximum in den Pestizidkonzentrationen zeigte, lässt darauf schließen, dass bei weiteren, kurz auf das erste Regenereignis folgenden Niederschlägen die Pestizide bereits von den Weinbergen ausgewaschen waren. Das Abflussereignis vom 15.06.2016 unterstreicht diese Theorie ebenfalls. Während des ersten kleinen Abflusspeaks wurde eine niedrigere Konzentration gemessen als kurz nach dem deutlich größeren zweiten Peak. Scheinbar wurde während des ersten kleineren Regenereignisses nur ein Teil der Pestizide von den Anbauflächen mobilisiert. Der größere Teil konnte vermutlich erst vom zweiten Regenereignis, welches den zweiten Abflusspeak verursachte, in den Löchernbach gespült werden.

Dieser Zusammenhang war bei TP's weniger eindeutig. Hieraus ergab sich die Überlegung, ob diese TP's im HRB gebildet wurden. Ein entscheidender Faktor für den Ab-

bau von Pestiziden ist eine lange Aufenthaltszeit (Gregoire et al., 2009). Zudem erhöhen Pflanzen in ihrer Wachstumsphase den Abbau von Pestiziden (Maillard und Imfeld, 2014). Daher könnte es sein, dass bei der Degradation von in der Schilffläche zurückgehaltenen Pestiziden TPs entstanden, welche nach entsprechender Verweilzeit bei nachfolgenden Abflussereignissen mobilisiert wurden.

Es wurden im Jahr 2016 deutlich höhere Maximalkonzentrationen bei Pestiziden und TPs im Vergleich zu 2017 festgestellt (Abb. 36). Dies könnte mit dem feuchten Frühjahr 2016 zu tun haben, in dem Weinbauern verstärkt insbesondere Fungizide gegen echten Mehltau sowie Unkrautvernichter einsetzten (Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, 2016a; Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, 2016b). Im Gegensatz zu Blankenberg et al. (2006) konnte kein Zusammenhang zwischen der Pestizidretention und der anfänglichen Pestizidkonzentration gefunden werden. Unabhängig von der Maximalkonzentration wurden diese in fast allen Fällen bei den Pestiziden reduziert (Abb. 38), sodass man hierbei von einer guten Retentionswirkung des Rückhaltebeckens sprechen kann. Dies war bei den TPs ebenso der Fall, allerdings weniger eindeutig (Abb. 39). Eventuell hängt dies mit der bereits erläuterten Theorie der möglichen Bildung von TPs im Becken zusammen. Der Pestizideinsatz begann in beiden Jahren im Mai (Weinbauberatung für den Bereich Kaiserstuhl, 2016; Weinbauberatung für den Bereich Kaiserstuhl, 2017). Dennoch wurden am 18.04.2017 Pestizide und TPs im Löchernbach gefunden. Für Flufenacet ESA fand sich bei diesem Ereignis sogar eine Frachtzunahme. Auch nach dem Ende des Zeitraums für Pestizideinsatz (bis maximal 29.08.2016, Staatliches Weinbauinstitut Freiburg (2016c)) wurden am 18.10.2016 noch Pestizide und TPs in den Proben detektiert. Dies spricht dafür, dass Pestizide zum einen im Rückhaltebecken verbleiben, dort teilweise abgebaut sowie in TPs umgewandelt werden und zum anderen wieder remobilisiert werden können.

Dass die Frachtreduktion (Abb. 40) geringer ausfällt als die Reduktion der Maximalkonzentration könnte an den gewählten Probenahmezeitpunkten liegen. So wurde für das Ereignis mit der größten absoluten Frachtzunahme (25.06.2016) die jeweils zweite und dritte Probe an oberem und unterem Pegel zu einem anderen Punkt im Verlauf der Abflusskurve genommen. Während diese am oberen Pegel im Bereich des Abflussminimums gezogen wurden, nahm der Probennehmer am unteren Pegel sie noch bei deutlich erhöhtem Abfluss im Bereich des absinkenden Wasserstands (Abb. 35). Wären diese Proben je eine halbe Stunde später genommen worden, so lägen alle vier Proben im Abflussminimum. Zeitgleich wiesen die Proben am unteren Pegel eine höhere interpolierte Konzentration auf. Diese würde bei der Frachtberechnung aber weniger ins Gewicht

fallen als der Abfluss. Somit stellt sich die Frage für weitere Untersuchungen, inwiefern sich der Beprobungszeitpunkt und -rhythmus auf das Ergebnis der Frachtreduktion auswirkt. Interessant wären zeitlich hochaufgelöste Beprobungen von Abflussereignissen, um den genauen Verlauf von Pestizidkonzentrationen während diesen beobachten zu können. Zusammenfassend kann man aber sagen, dass mittels der hier verwendeten Methode in den meisten Fällen auch bei der Fracht eine Reduktion nachzuweisen war.

Vergleicht man nun den Tracerversuch mit den Pestizidproben am 10.08.2017, so kann man zunächst keine Gemeinsamkeiten sowohl beim Verlauf der Konzentrationen als auch bei der Retention der Substanzen feststellen. Dies mag unter anderem an der unterschiedlichen Art der "Einspeisung" liegen. Während die Tracerlösung gezielt mit einer kontinuierlichen Pumprate und gleichbleibender Konzentration in den Bach injiziert wurde, gelangten die Pestizide über zunächst Auswaschung durch den Niederschlag, dann unterschiedlich lange Transportwege über Oberflächenabfluss auf Boden, Gras oder Asphaltwegen sowie zunächst durch Infiltration und dann in Drainagen zum Löchernbach. Zusammen mit unterschiedlich hohen Pestizidmassen, die wahrscheinlich auf den verschiedenen Weinbergen im Einzugsgebiet mobilisiert wurden, und verschiedenen langen Fließwegen zum Löchernbach führte dies zu einem zeitlich variablen Eintrag dieser Substanzen in den Bach. Dadurch wird der Vergleich von Tracer- und Pestizidverhalten erschwert. Dies könnte erklären, warum im Tracerversuch eine deutlich höhere Reduktion der Maximalkonzentration der Tracer im Vergleich zu der der zeitgleich analysierten Pestizide gefunden wurde. Auch für die Frachtreduktion von Uranin fand sich ein höherer Wert. Bei SRB jedoch war dieser vergleichbar mit den Frachtreduktionen von Boscalid und Metazachlor. In den in dieser Studie betrachteten physiochemischen Eigenschaften der Tracer und Pestizide (Tab. 3) lassen sich hiermit keine erklärenden Zusammenhänge finden.

Trotz unterschiedlicher Eintragspfade ermöglicht der Vergleich von Tracerversuch und Pestizidbeprobung die Annahme, dass auch Pestizide über Sorption im HRB zurückgehalten werden. Dies sollte man in weiteren Untersuchungen analysieren, scheiterte aber in dieser Arbeit an der noch nicht weit genug entwickelten Methodik zur Sedimentanalyse im ng/g-Konzentrationsbereich. In Untersuchungen zum generellen Sorptionsverhalten der untersuchten Pestizide wurde jedenfalls für alle Substanzen, insbesondere für Boscalid und Penconazol, Sorption an Sediment festgestellt (Canadian Pest Management Regulatory Agency, 2003; European Chemicals Agency - Committee for Risk Assessment, 2011; European Chemicals Agency - Committee for Risk Assessment, 2012; United States Environmental Protection Agency, 2003). Vermutlich ließe sich die Reten-

tion der Pestizide im HRB durch längere Aufenthaltszeiten (Tournebize et al., 2017) und somit längerem Kontakt zwischen Sediment und Pestiziden erhöhen.

5.6 Modellierung

Die Modellierung der Tracerdurchgänge konnte für den jeweiligen Peakbereich sowie für das Auslaufen der Konzentrationen gut abgeschlossen werden (Abb. 43, 45 und 47). Unzufriedenstellend war jedoch die mangelnde Übereinstimmung von beobachteten und modellierten Daten im jeweiligen plateauähnlichen Bereich zwischen ein und zwei Stunden nach der Einspeisung insbesondere bei Bromid. Da dies nicht durch das Anpassen der Parameterwertebereiche besser modelliert werden konnte, lag die Vermutung nahe, dass während des Versuchs Prozesse aufgetreten sind, die nicht durch das Modell abgedeckt werden. Ein weiteres Argument hierfür ist, dass dies bei allen drei Modellen, also sowohl dem Basismodell als auch den beiden weiteren mit zugeschaltetem Sorptions- oder Zerfallsterm, auftrat. Möglicherweise ist hierbei entscheidend, dass sich bei stationärem Abfluss neben diesem im verwendeten Modell nur noch A_{HK} verändert (Runkel, 1998). Es ist jedoch wahrscheinlich, dass bei schwankendem Abfluss auch alle anderen Parameter pro Zeitschritt angepasst werden müssten. So könnte man vermuten, dass sich mit dem erneuten Anstieg des Abflusses 2.5 h nach der Einspeisung auch die Speicherzone bzw. die Austauschrate mit dieser vergrößert hat. Folglich wären mehr Tracer in die Speicherzone gelangt als durch das Modell angenommen. Dies würde nicht nur bedeuten, dass die Konzentrationen in diesem Zeitraum im HK überschätzt, sondern in der SZ auch unterschätzt wurden. Zu sehen könnte dies an den stets niedrigen modellierten Konzentrationen in der SZ sein. Eine weitere mögliche Erklärung könnte der laterale Zufluss bieten. Falls dieser doch höher war als angenommen und somit nicht vernachlässigbar, hätte dies eine höhere Verdünnung der Tracerkonzentrationen im Bach zur Folge gehabt. Da kein lateraler Zufluss im Modell angegeben wurde, könnte dies der Grund für die zeitweise Überschätzung der gemessenen Tracerkonzentrationen durch OTIS sein. Für weitere Untersuchungen wären somit Abflussmessungen des lateralen Zuflusses empfehlenswert.

Zwar treten die Unstimmigkeiten zwischen modellierten und beobachteten Daten bei allen drei Tracern auf, bei Bromid ist sie aber am ausgeprägtesten. Dies könnte darauf hinweisen, dass Bromid, entgegen der Annahmen aus dem Tracerversuch selbst, von der Sorption ähnlichen Rückhaltsprozessen betroffen war. Die Überlegung, dass Bromid in Gewässerbereichen außerhalb des Hauptfließwegs kurzzeitig gespeichert und dann wieder abgegeben wurde, wird durch die modellierte Konzentration in der SZ bestä-

tigt. Diese enthielt auch 7 h nach der Einspeisung noch geringe Mengen an Bromid. Aufgrund der modellierten Querschnittsflächen der SZ und Austauschraten mit dieser spielen hierbei der Teich und das Schilf eine wichtige Rolle, während Bach 1 und 2 in diesem Zusammenhang vernachlässigt werden können. Zwar hat Bach 2 sogar eine größere modellierte SZ-Querschnittsfläche als das Schilf, dafür ist aber die Austauschrate sehr gering. Somit scheinen die beiden GBM-Elemente Schilf und Teich entscheidend beim zwischenzeitlichen Rückhalt der Tracer zu sein.

Die großen Unterschiede in der Dispersion lassen sich durch die verschiedenen Strukturen der Systemabschnitte begründen. So staute sich beispielsweise zu Beginn der Einspeisung Tracerlösung neben dem Messwehrüberfall auf, anstatt direkt abzufließen. Dies könnte die hohe modellierte Dispersion im Bachabschnitt vor der Feuchthfläche erklären, da kleine Mengen an Tracerlösung trotz des Aufstauens schon früh mit abgefließen sind. Auch im Teich schien Dispersion eine wichtige Rolle gespielt zu haben. Dies würde wieder die Theorie der zwei Fließwege im Teich aufgreifen, wodurch sich die Tracerwolke stärker auseinandergezogen hätte und im Modell mittels hoher Dispersionswerte zu implementieren wäre. Bei all den Überlegungen muss man allerdings beachten, dass die Dispersionswerte bei der Modellanpassung nicht gut eingrenzbar waren.

Im Gegensatz dazu waren die Zerfallskonstanten gut bestimmbar. Trotz des nächtlichen Versuchszeitpunkts und der somit wegfallenden Photolyse, zu sehen in den sehr kleinen Zerfallskonstanten, war die Zuschaltung des Zerfallsterms für eine gute Modellanpassung notwendig. Fraglich ist jedoch auch hierdurch wieder, ob nicht vielmehr Sorption von Uranin an abgestorbenes organisches Material eine Rolle gespielt hat. Da der Verlauf der modellierten Konzentrationen von Uranin über den Zerfallsterm und SRB über den Sorptionsterm sehr ähnlich waren, besteht diese Möglichkeit.

Hohe Sorptionsraten in Teich und Schilf sind ein weiteres Indiz für diese beiden Strukturen als wichtige GBMs für den Schadstoffrückhalt. Allerdings scheint hier laut SRB-Modell die jeweilige Speicherzone nicht an der Sorption der Stoffe beteiligt zu sein. Die durch das Modell ausgegebene kleinste Sorptionsrate in der Speicherzone der Feuchthfläche wird als unwahrscheinlich eingestuft. Begründet wird dies durch verlangsamte Fließgeschwindigkeiten aufgrund des Schilfs sowie einer Ausweitung der Fließrinne, wodurch mehr Bereiche des Gewässers als Speicherzone fungieren können als z.B. in den Bachabschnitten. Auch bei den Sorptionsparametern sind die hohen Unsicherheiten bei der Eingrenzung nahezu aller Werte zu beachten, die die Aussagekraft einschränken.

Die großen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Modellparameter werden zum einen auf die unrealistische Annahme, es würden sich bei instationärem Abfluss nur noch A_{SZ} sowie der laterale Zufluss ändern (Runkel, 1998), zurückgeführt. Zum anderen spielte die hohe Anzahl von Modellparametern (12 - 16), die gleichzeitig angepasst wurden, vermutlich eine Rolle. Ohne die Unterteilung der Fließstrecke in die vier Abschnitte, innerhalb derer die Parameterwerte räumlich nicht variierten, hätte die Parameteranzahl um 75 % reduziert werden können. Dies hätte allerdings eine wesentlich schlechtere Modellanpassung zur Folge gehabt, die die unterschiedlichen Strukturen im System nicht berücksichtigt hätte. Bei weiteren Tracerversuchen mit instationärem Abfluss sollten daher, wie bei Greiwe (2016), Wasserproben nach jedem der Systemabschnitte über entsprechend lange Zeiträume genommen werden. So ließen sich die Abschnitte einzeln und mit der reduzierten Parameteranzahl modellieren. Aufgrund der teilweisen Automatisierung des Versuchs und der nächtlichen Uhrzeit war dies jedoch hier nicht möglich. Zusammenfassend kann man also sagen, dass eine gute Modellanpassung gelungen, die physikalische Interpretation der Parameter jedoch mit Vorsicht zu betrachten ist.

6 Schlussfolgerungen

Mithilfe eines Tracerversuchs im HRB Breitenweg konnte der Rückhalt von Substanzen, die sich für die Simulation des Verhaltens von Pestiziden eignen, während eines Abflussereignisses nachgewiesen werden. Der Tracerverlust konnte unter anderem anhand von Konzentrationen im Sediment, insbesondere von SRB, über Sorption erklärt werden. Dieses Ergebnis stimmt mit vergleichbaren Untersuchungen aus der Literatur überein. Aufgrund der geringen Tracerkonzentrationen im Sediment wird jedoch davon ausgegangen, dass Sorption an dieses nur zum Teil für die zurückgehaltenen Tracermassen verantwortlich ist. Um jedoch zu überprüfen, inwiefern die Sorption an Biomasse oder die Aufnahme durch Pflanzen trotz geringer Verweilzeiten im System eine Rolle gespielt haben, müssten in weiteren Untersuchungen ebenfalls Analysen der Biomasse stattfinden.

Wie über die Sedimentanalyse gezeigt, war auch in der Modellierung der Tracerdurchgänge im Löcherbach die Speicherzone nur wenig an den den Tracerrückhalt oder -abbau betreffenden Prozessen beteiligt. Die Speicherzone kann teilweise aus Sediment bestehen und wies über die Modellierung eine geringe Größe oder eine kleine Austauschrate zwischen ihr und dem Hauptkanal auf. Hierbei muss aber beachtet werden, dass die Mehrheit der Modellparameter nur mit Unsicherheiten über mehrere Größenordnungen bestimmt werden konnten. Über die Modellierung konnte zudem gezeigt werden, dass Feuchtfläche und Teich die beiden wirksamsten Elemente für die Retention von Referenztracern und daher wahrscheinlich auch von entsprechenden Pestiziden sind. Hierbei wäre es interessant, Sediment auch auf Pestizide analysieren zu können.

Der Vergleich mit bereits im HRB Breitenweg durchgeführten Untersuchungen lieferte die Erkenntnis, dass Tracerrückhalte trotz unterschiedlicher Abfluss- und Systembedingungen oft ähnlich waren. Dafür fanden sich bei Basisabfluss längere Aufenthaltszeiten. Der Grund für deutliche Unterschiede zur Retention der Pestizide wurde in den unterschiedlichen Eintragspfade von Tracern durch lokale Einspeisung und Pestiziden über die Auswaschung durch Niederschlag aus dem Einzugsgebiet vermutet.

Unsicherheiten ergaben sich durch die Abflussmessung für die Berechnung der Frachten. Da gemessene Vergleichswerte bei erhöhtem Abfluss fehlten, konnte die Unsicherheit im Ereignisabflussbereich jedoch nicht quantifiziert werden. Aufgrund der geschlossenen Bilanz des abgeflossenen Wasservolumens kann jedoch von einer nur geringfügigen Unsicherheit ausgegangen werden.

Zusammenfassend konnte in der Mehrheit der untersuchten Ereignisse eine Reduktion von sowohl der Tracer-, Pestizid- und TP-Fracht als auch der Maximalkonzentration dieser Substanzen nachgewiesen werden. Somit wird das HRB Breitenweg mit Feuchthfläche und auch Teich als eine GBM bewertet, die zum Schutz vor Pestiziden in Ökosystemen aber auch Trinkwasserressourcen beitragen kann. Über eine Verlängerung der Aufenthaltszeit des belasteten Bachwassers ließe sich vermutlich die Retentionswirkung erhöhen. Beispiele für weitere Maßnahmen wären eine Verlängerung der Fließstrecke des momentan kanalartigen Löffernbachs durch Auflockern der linearen Struktur vor und im HRB selbst oder ein Einstauen auch kleinerer Abflussereignisse im HRB. Zu beachten ist hierbei aber, dass der Rückhalt von Pestiziden nicht immer gewährleistet werden kann. Deshalb darf dieses HRB nicht als einziges Mittel zur Retention von Pflanzenschutzmitteln aus dem Einzugsgebiet des Löffernbachs gesehen werden. Vielmehr sind weitere Schritte notwendig, um zunächst den Austrag dieser Substanzen aus den Weinbergen zu reduzieren und dann die trotzdem ins Gewässer gelangten Stoffe durch zusätzliche Maßnahmen zu entfernen.

Literaturverzeichnis

- Aigner, D., 2008. Überfälle. Dresdner Wasserbauliche Mitteilungen, 36: 162 - 176. DOI: ISBN 987-3-86005-571-7
- BASF, 2015. Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 in der jeweils gültigen Fassung - BUTISAN, Ludwigshafen.
- BASF, 2017. Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 - TOPAS, Ludwigshafen.
- Bayer CropScience, 2015. Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 - CADOU SC, Monheim am Rhein.
- Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, 2002. Hinweise für die Durchführung und die Begutachtung von Markierungsversuchen in Gewässern, 3.1/1, München.
- Bero, N.J., Ruark, M.D., Lowery, B., 2016. Bromide and chloride tracer application to determine sufficiency of plot size and well depth placement to capture preferential flow and solute leaching. Geoderma, 262: 94-100. DOI:10.1016/j.geoderma.2015.08.001
- Blankenberg, A.-G., Braskerud, B., Haarstad, K., 2006. Pesticide retention in two small constructed wetlands: Treating non-point source pollution from agriculture runoff. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 86(3-4): 225-231. DOI: 10.1080/03067310500247470
- Bollrich, G., 2007. Technische Hydromechanik 1, 6. Verlag Bauwesen, Berlin, pp. 456.
- Bos, M.G., 1989. Discharge Measurement Structures. International Institute for Land Reclamation and Improvement, Niederlande, pp. 248 - 268.
- Bowman, R.S., 1984. Evaluation of some new tracers for soil water studies. Soil Science Society of America Journal, 48(5): 987-993. DOI:10.2136/sssaj1984.03615995004800050007x
- Bruun, J., Pugliese, L., Hoffmann, C.C., Kjaergaard, C., 2016. Solute transport and nitrate removal in full-scale subsurface flow constructed wetlands of various designs treating agricultural drainage water. Ecological Engineering, 97: 88-97. DOI:10.1016.2016.07.010
- Bundesamt für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit, 2002. Boscalid (Nicobifen), Neue Wirkstoffe. Braunschweig.
- Bundesministerium für Gesundheit, Umweltbundesamt, 2015. Bericht des Bundesministerium für Gesundheit und des Umweltbundesamtes an die Verbraucherinnen und

Verbraucher über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasser) in Deutschland, Dessau-Roßlau.

Canadian Pest Management Regulatory Agency, 2003. Regulatory Decision Document - Flufenacet, Ottawa.

Coxon, G. et al., 2015. A novel framework for discharge uncertainty quantification applied to 500 UK gauging stations. *Water Resources Research*, 51(7): 5531-5546. DOI:10.1002/2014 WR016532

De Geronimo, E. et al., 2014. Presence of pesticides in surface water from four sub-basins in Argentina. *Chemosphere*, 107: 423-31. DOI:10.1016/j.chemosphere.2014.01.039

Dollinger, J., Dages, C., Voltz, M., 2017. Using fluorescent dyes as proxies to study herbicide removal by sorption in buffer zones. *Environmental Science and Pollution Research International*, 24(12): 11752-11763. DOI:10.1007/s11356-017-8703-4

Durst, R., Imfeld, G., Lange, J., 2013. Transport of pesticides and artificial tracers in vertical-flow lab-scale wetlands. *Water Resources Research*, 49(1): 554-564. DOI:10.1002/wrcr.20080

Elibariki, R., Maguta, M.M., 2017. Status of pesticides pollution in Tanzania - A review. *Chemosphere*, 178: 154-164. DOI:10.1016/j.chemosphere.2017.03.036

European Chemicals Agency - Committee for Risk Assessment, 2011. Annex 1 - Background Document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at Community level of Metazachlor Helsinki.

European Chemicals Agency - Committee for Risk Assessment, 2012. Annex 1 - Background document to the Opinion proposing harmonised classification and labelling at EU level of Penconazole, Helsinki.

Fahrmeir, L., Heumann, C., Künstler, R., Pigeot, I., Tutz, G., 2016. Statistik - Der Weg zur Datenanalyse, 8. Springer Spektrum, Wiesbaden, 581 pp.

Flury, M., Papritz, A., 1993. Bromide in the Natural Environment: Occurrence and Toxicity. *Journal of Environmental Quality*, 22(4): 747-758. DOI:10.2134/jeq1993.00472425002200040017x

Flury, M., Wai, N.N., 2003. Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Reviews of Geophysics*, 41(1). DOI:10.1029/2001rg000109

Gerke, K.M., Sidle, R.C., Mallants, D., 2013. Criteria for selecting fluorescent dye tracers for soil hydrological applications using Uranine as an example. *Journal of Hydrology and Hydromechanics*, 61(4). DOI:10.2478/johh-2013-0040

- Greenway, M., 2017. Stormwater wetlands for the enhancement of environmental ecosystem services: case studies for two retrofit wetlands in Brisbane, Australia. *Journal of Cleaner Production*, 163: S91-S100. DOI:10.1016/j.jclepro.2015.12.081
- Gregoire, C. et al., 2009. Mitigation of agricultural nonpoint-source pesticide pollution in artificial wetland ecosystems. *Environmental Chemistry Letters*, 7(3): 205-231. DOI:10.1007/s10311-008-0167-9
- Greiwe, J., 2016. Multitracerversuche zur Ermittlung des Potentials künstlicher Feuchflächen für den Pestizidabbau, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.. Unveröffentlichte Masterarbeit.
- Gutowski, L., Olsson, O., Lange, J., Kummerer, K., 2015. Photolytic transformation products and biological stability of the hydrological tracer Uranine. *Science of The Total Environment*, 533: 446-53. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.07.002
- Headley, T.R., Kadlec, R.H., 2007. Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands: a practical guide. *Ecohydrology & Hydrobiology*, 7(3): 269-282. DOI:10.1016/S1642-3593(07)70110-6
- Käss, W., 2004. Geohydrologische Markierungstechnik. *Lehrbuch der Hydrogeologie*, Band 9. Gebrüder Borntraeger, Stuttgart, 557 pp.
- Keefe, S.H. et al., 2004. Conservative and reactive solute transport in constructed wetlands. *Water Resources Research*, 40(1). DOI:10.1029/2003wr002130
- Kranjc, A., 1997. Tracer Hydrology 97 - Proceedings of the 7th International Symposium on Water Tracing, 7. AA Balkema, Rotterdam, Niederlande, pp. 464.
- Kremer, M., 2008. Bioassays zur Bestimmung von Pestiziden in Oberflächengewässern, Albert-Ludwigs Universität Freiburg. Unveröffentlichte Diplomarbeit.
- Lange, J. et al., 2011. Multi-tracer experiments to characterise contaminant mitigation capacities for different types of artificial wetlands. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91(7-8): 768-785. DOI:10.1080/03067319.2010.525635
- Le Coz, J., 2012. A literature review of methods for estimating the uncertainty associated with stage-discharge relations, WMO initiative on Assessment of the Performance of Flow Measurement Instruments and Techniques. Cemagref, Lyon, France.
- Lefrancq, M., Jadas-Hecart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S., 2017. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. *Science of the Total Environment*, 587-588: 75-86. DOI:10.1016/j.scitotenv.2017.02.022

- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C., 2009. Tracers in Hydrology. John Wiley & Sons, Ltd, 432 pp. DOI:10.1002/9780470747148.ch4
- 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): 3835-3841. DOI:10.1021/es0499593
- Lizotte, R.E., Shields, F.D., Knight, S.S., Bryant, C.T., 2009. Efficiency of a modified back-water wetland in trapping a pesticide mixture. *Ecohydrology*, 2(3): 287-293. DOI:10.1002/eco.52
- Maillard, E., Imfeld, G., 2014. Pesticide mass budget in a stormwater wetland. *Environmental Science & Technology*, 48(15): 8603-11. DOI:10.1021/es500586x
- Maillard, E. et al., 2011. Removal of pesticide mixtures in a stormwater wetland collecting runoff from a vineyard catchment. *Science of The Total Environment*, 409(11): 2317-2324. DOI:http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.057
- Malaj, E. et al., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *Proceedings of the National Academy of Science*, 111(26): 9549-54. DOI:10.1073/pnas.1321082111
- Martinez, C.J., Wise, W.R., 2003. Analysis of constructed treatment wetland hydraulics with the transient storage model OTIS. *Ecological Engineering*, 20(3): 211-222. DOI:10.1016/s0925-8574(03)00029-6
- McMahon, P.B. et al., 2003. Water movement through thick unsaturated zones overlying the central High Plains aquifer, southwestern Kansas, 2000-2001. *Geological Survey (U.S.)*, 2003-4171.
- Mohd Razali, N., Yap, B., 2011. Power Comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling Tests. *Journal of Statistical Modelling and Analysis*, 2: 21-33
- Morgenschweis, G., 2010. *Hydrometrie - Theorie und Praxis der Durchflussmessung in offenen Gerinnen*. Springer-Verlag, 582 pp.
- Morgenschweis, G., Luft, G., 1985. Einfluss von großflächigen Reliefumgestaltungen bei Flurbereinigungen in südbadischen Weinanbaugebieten auf Landschafts- und Wasserhaushalt. *Erdkunde*, 39(1): 1-11
- Ouyang, W., Cai, G., Huang, W., Hao, F., 2016. Temporal-spatial loss of diffuse pesticide and potential risks for water quality in China. *Science of the Total Environment*, 541: 551-558. DOI:10.1016/j.scitotenv.2015.09.120

- Parsons, D.F., Hayashi, M., van der Kamp, G., 2004. Infiltration and solute transport under a seasonal wetland: bromide tracer experiments in Saskatoon, Canada. *Hydrological Processes*, 18(11): 2011-2027. DOI: 10.1002/hyp.1345
- Peter, G., 2005. *Überfälle und Wehre*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 302 pp. DOI:10.1007/978-3-322-83016-6-1
- Peterson, C., 2009. pH Dependence and Unsuitability of Fluorescein Dye as a Tracer for Pesticide Mobility Studies in Acid Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 209(1-4): 473-481. DOI:10.1007/s11270-009-0215-5
- Rousis, N.I. et al., 2017. Monitoring a large number of pesticides and transformation products in water samples from Spain and Italy. *Environ Res*, 156: 31-38. DOI:10.1016/j.envres.2017.03.013
- Runkel, R.L., 1998. One-Dimensional Transport with Inflow and Storage (OTIS): A Solute Transport Model for Streams and Rivers. *Water-Resources Investigations Report*: 98-4018.
- Schulz, R., Peall, S.K.C., 2001. Effectiveness of a constructed wetland for retention of nonpoint-source pesticide pollution in the Lourens River catchment, South Africa. *Environmental Science & Technology*, 35(2): 422 - 426.
- Schütz, T., Weiler, M., Lange, J., 2012. Multitracer assessment of wetland succession: Effects on conservative and nonconservative transport processes. *Water Resources Research*, 48(6). DOI:10.1029/2011WR011292
- Sharley, D.J., Sharp, S.M., Marshall, S., Jeppe, K., Pettigrove, V.J., 2017. Linking urban land use to pollutants in constructed wetlands: Implications for stormwater and urban planning. *Landscape and Urban Planning*, 162: 80-91. DOI:10.1016/j.landurbplan.2016.12.016
- Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, 2016a. Überregionale Hinweise zum Rebschutz vom 08.06.2016 Freiburg.
- Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, 2016b. Überregionale Hinweise zum Rebschutz vom 25.05.2016, Freiburg.
- Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, 2016c. Wartezeiten von Pflanzenschutzmitteln - (Ertragsanlagen, Keltertrauben) im Weinbau 2016 Freiburg.
- Staatliches Weinbauinstitut Freiburg, 2016c. Wartezeiten von Pflanzenschutzmitteln - (Ertragsanlagen, Keltertrauben) im Weinbau 2016 Freiburg.

- Tournebize, J., Chaumont, C., Mander, Ü., 2017. Implications for constructed wetlands to mitigate nitrate and pesticide pollution in agricultural drained watersheds. *Ecological Engineering*, 103: 415-425. DOI:10.1016/j.ecoleng.2016.02.014
- United States Environmental Protection Agency, 1998. Pesticide Fact Sheet - Flufenacet, Washington, D. C.
- United States Environmental Protection Agency, 2003. Pesticide Fact Sheet - Boscalid, Washington, D. C.
- Villeneuve, A., Montuelle, B., Bouchez, A., 2011. Effects of flow regime and pesticides on periphytic communities: evolution and role of biodiversity. *Aquatic Toxicology*, 102(3-4): 123-33. DOI:10.1016/j.aquatox.2011.01.004
- Vymazal, J., Brezinova, T., 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage: a review. *Environment International*, 75: 11-20. DOI:10.1016/j.envint.2014.10.026
- Weinbauberatung für den Bereich Kaiserstuhl, 2016. Weinbauinfo Nr. 7 vom 25.05.2016 Landratsamt Breisgau Hochschwarzwald, Außenstelle Breisach.
- Weinbauberatung für den Bereich Kaiserstuhl, 2017. Weinbauinfo Nr. 9 vom 31.05.2017 Landratsamt Breisgau Hochschwarzwald, Außenstelle Breisach.
- Wernli, H.R., 2003. Einführung in die Tracerhydrologie - Hydrologisches Praktikum. Universität Bern - Geographisches Institut.
- Wernli, H.R., 2011. Einführung in die Tracerhydrologie - Hydrologisches Praktikum. Universität Bern - Geographisches Institut.
- Winter, C., 2016. Hydraulische Feuchtgebietscharakterisierung anhand von Uranin- und Bromid-Tracer in einem Teich in Eichstetten. Unveröffentlichter Abschlussbericht des Moduls Gewässerökologie I an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br..
- Woodman, N.D., Rees-White, T.C., Beaven, R.P., Stringfellow, A.M., Barker, J.A., 2017. Doublet tracer tests to determine the contaminant flushing properties of a municipal solid waste landfill. *Journal of Contaminant Hydrology*. DOI:10.1016/j.jconhyd.2017.05.008
- WWL Umweltplanung und Geoinformatik GbR, 2016. Drohnorthofoto Löchernbach. "260316-1-loechernbach-6cm-transparent-mosaic-group1.tif", Bad Krozingen.
- Xu, S., Leri, A.C., Myneni, S.C.B., Jaffe, P.R., 2004. Uptake of bromide by two wetland plants (*Typha latifolia* L. and *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud). *Environmental Science & Technology*, 38(21): 5642 - 5648.

Anhang

Tab. 1: Bedeutung der im Text verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
B1	Bachabschnitt zwischen oberem Pegel und Feuchtfläche
B2	Bachabschnitt zwischen Teich und unterem Pegel
GBM	Gewässerbewirtschaftungsmaßnahme
HK	Hauptkanal
HRB	Hochwasserrückhaltebecken
I	Einheit für elektrische Stromstärke, z.B. [A]
L	Längeneinheit, z.B. [m]
M	Masseneinheit, z.B. [kg]
MC	Monte-Carlo-Simulation
Sc	Schilffläche
SRB	Sulforhodamin B
SZ	Speicherzone
T	Zeiteinheit, z.B. [s]
Tab.	Tabelle
Te	Teich
TP	Transformationsprodukt
Ur	Uranin

Tab. 2: Bedeutung der im Text verwendeten Symbole

Symbol	Parameter	Einheit
α	Koeffizient für den Austausch mit der SZ	1/T
λ	Zerfallskonstante im HK	1/T
λ_S	Zerfallskonstante in der SZ	1/T
ρ_S	V des verfügbaren Sediments	L ³
A_{HK}	Querschnittsfläche des HK	L ²
A_{SZ}	Querschnittsfläche der SZ	L ²
\hat{c}_{SZ}	Hintergrundkonzentration in der SZ	M/L ³
D	Longitudinaler Dispersionskoeffizient	L ² /T
EL	Elektrische Leitfähigkeit	(T ³ I ²)/(M L ²)
K_D	Verteilungskoeffizient	1/L ³
$\hat{\lambda}_{HK}$	Sorptionsrate im HK	1/T
$\hat{\lambda}_{SZ}$	Sorptionsrate in der SZ	1/T

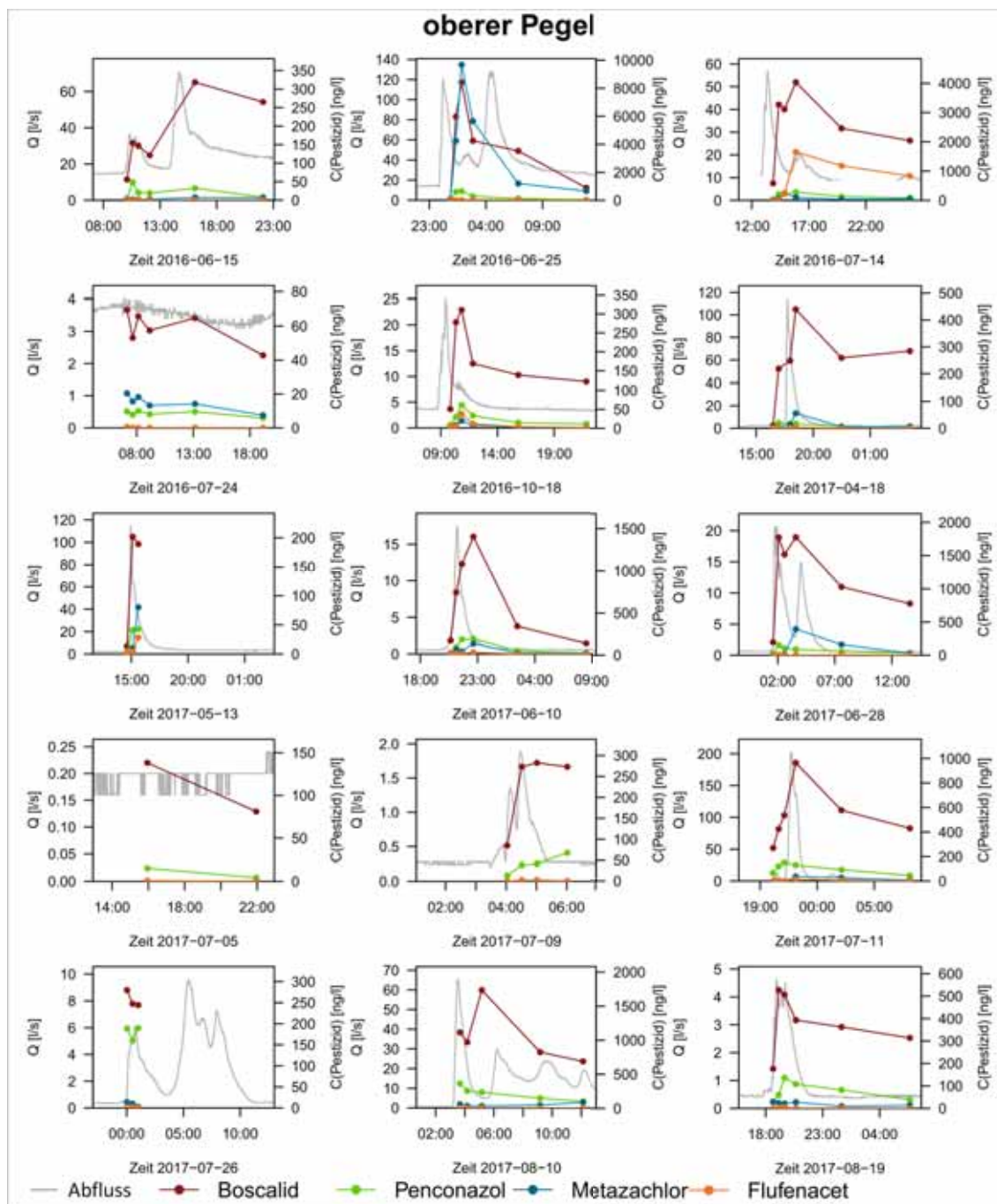


Abb. 1: Gemessene Pestizidkonzentrationen und Abfluss am oberen Pegel

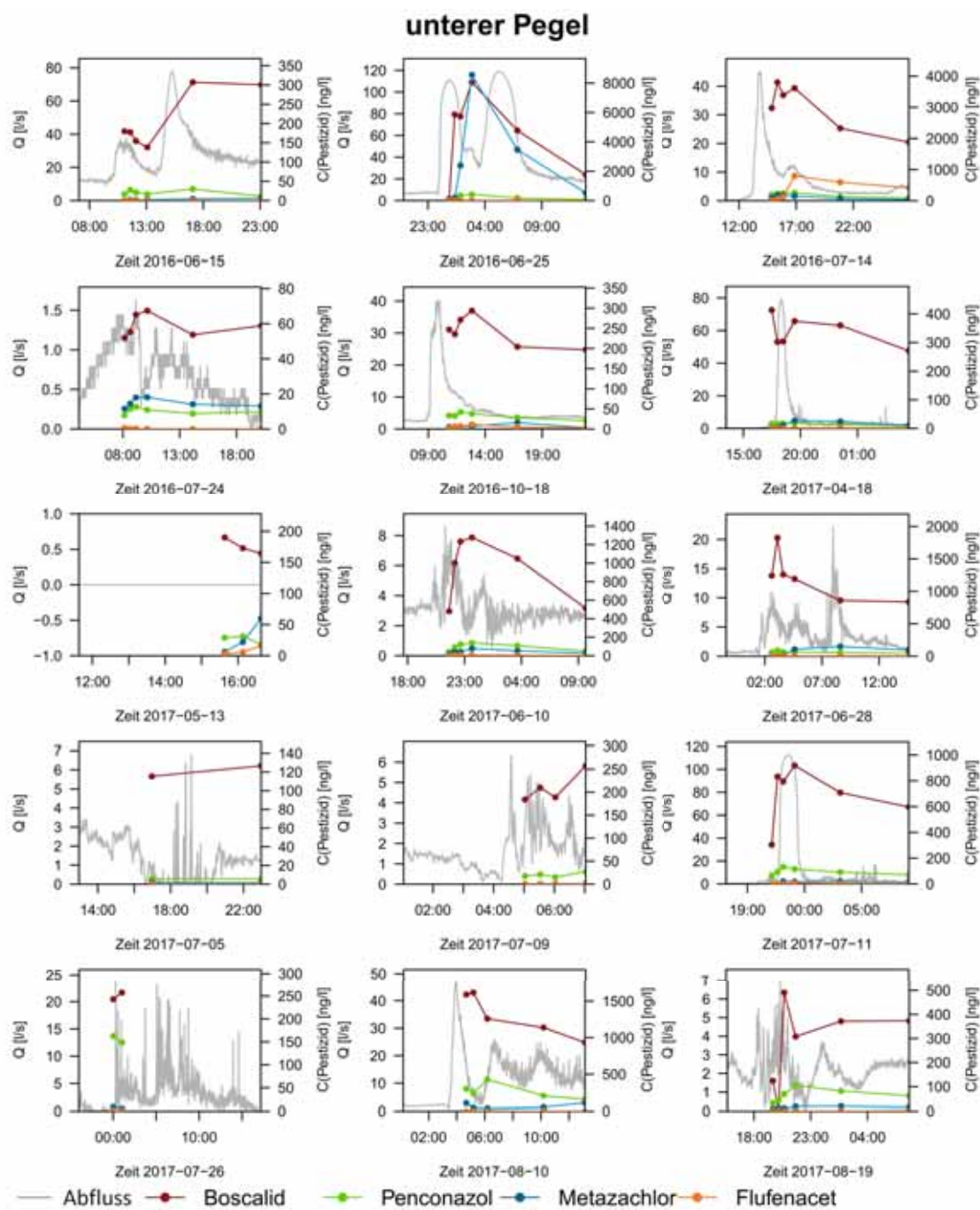


Abb. 2: Gemessene Pestizidkonzentrationen und Abfluss am unteren Pegel

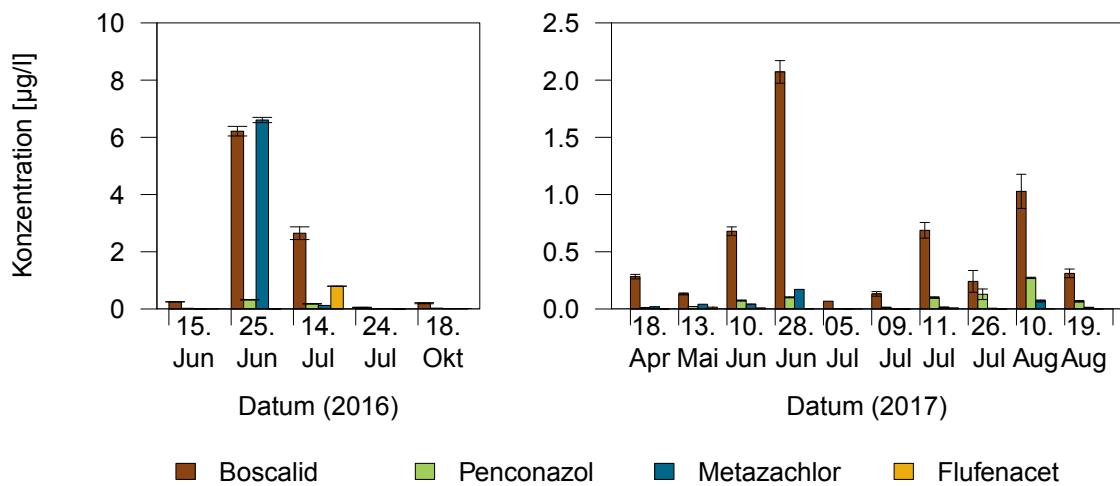


Abb. 3: Maximalkonzentrationen der Pestizide und deren Messfehler am unteren Pegel 2016 und 2017

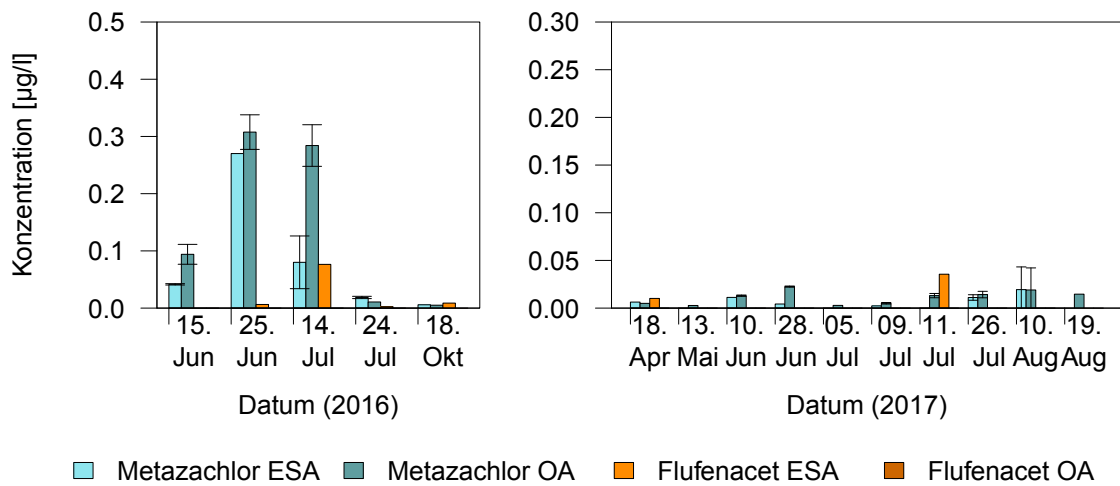


Abb. 4: Maximalkonzentrationen der TPs und deren Messfehler am unteren Pegel 2016 und 2017

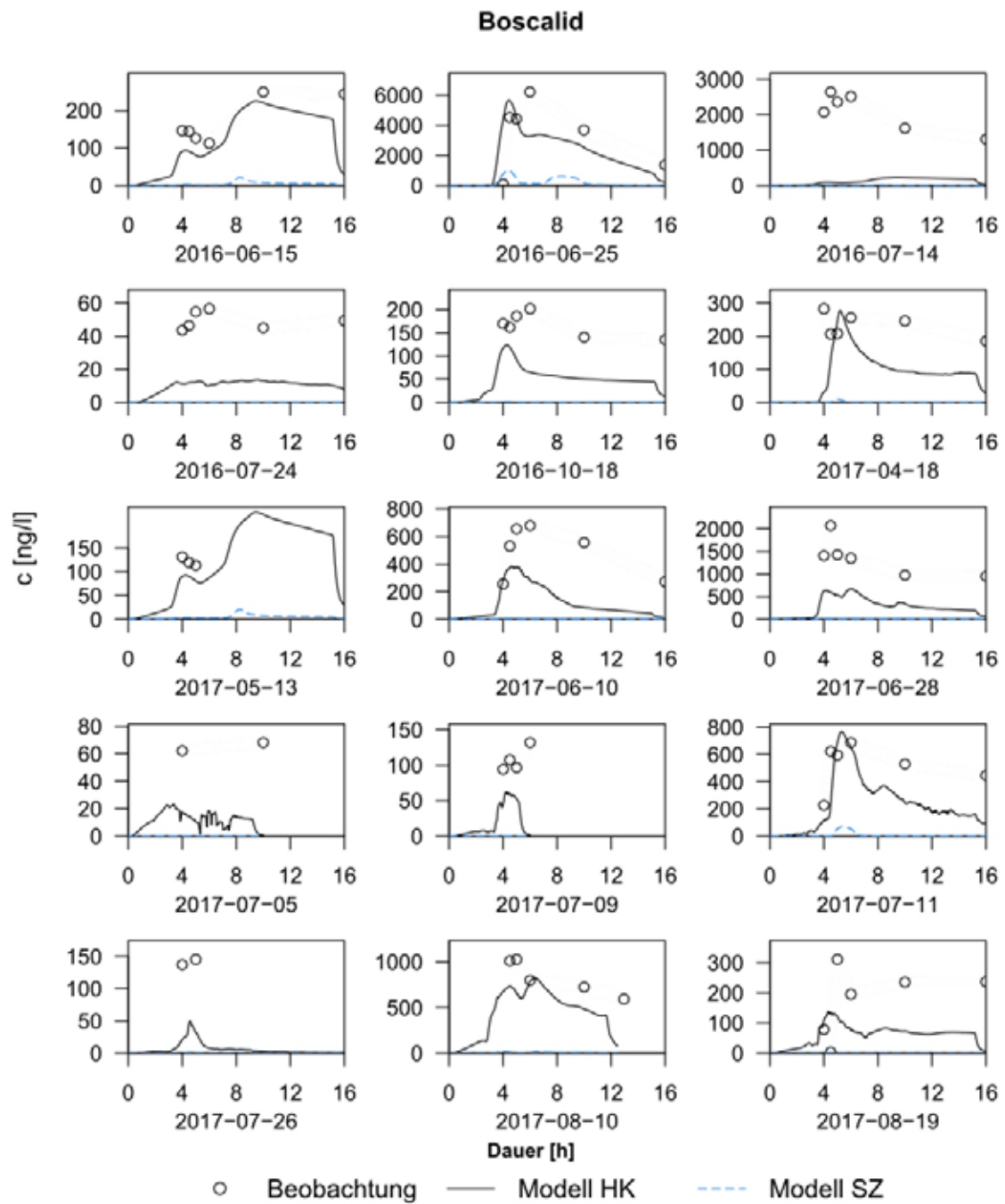


Abb. 5: Modellierte Boscalidkonzentrationen. HK: Hauptkanal, SZ: Speicherzone

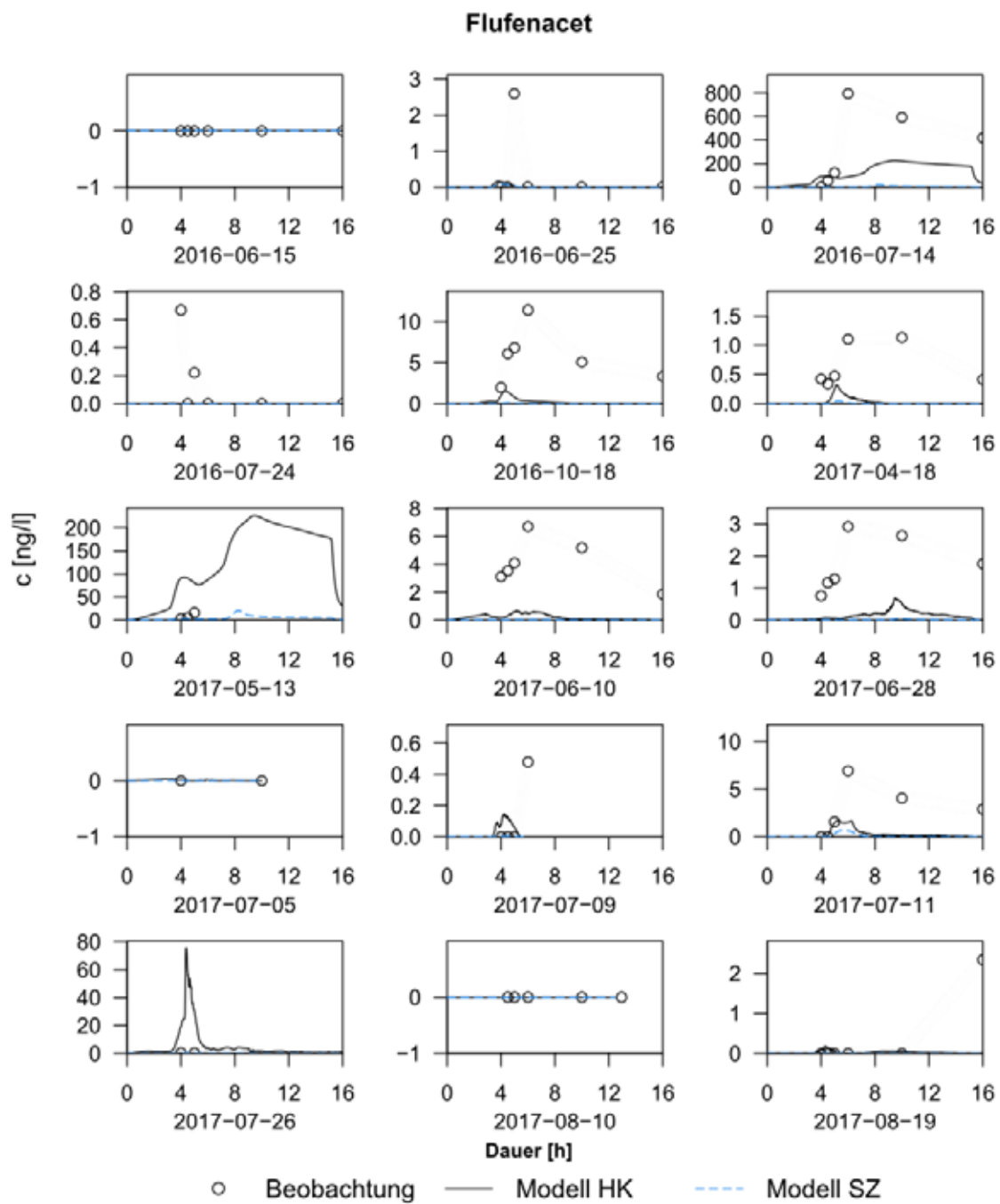


Abb. 6: Modellierte Penconazolkonzentrationen. HK: Hauptkanal, SZ: Speicherzone

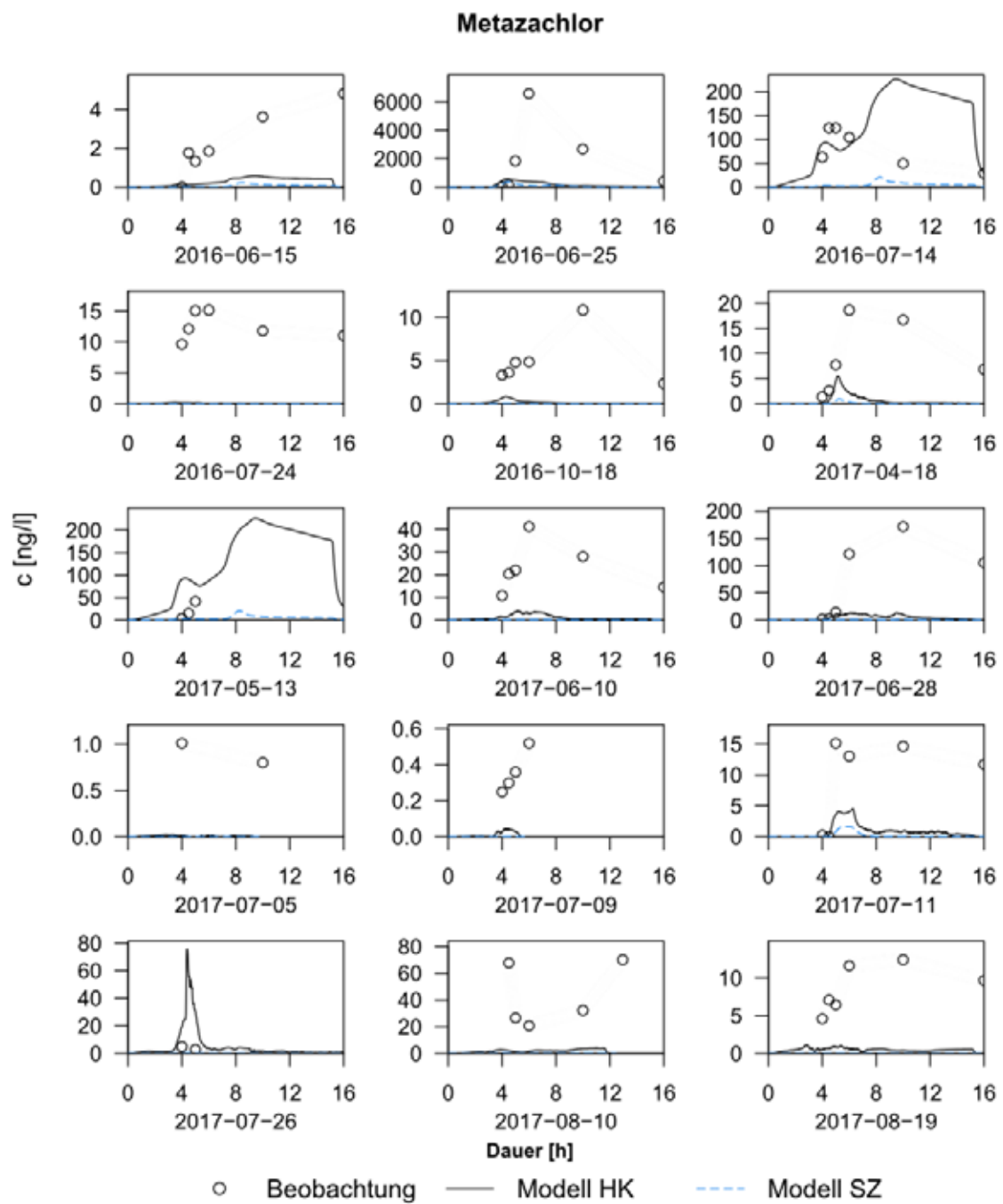


Abb. 7: Modellierte Metazachlorkonzentrationen. HK: Hauptkanal, SZ: Speicherzone

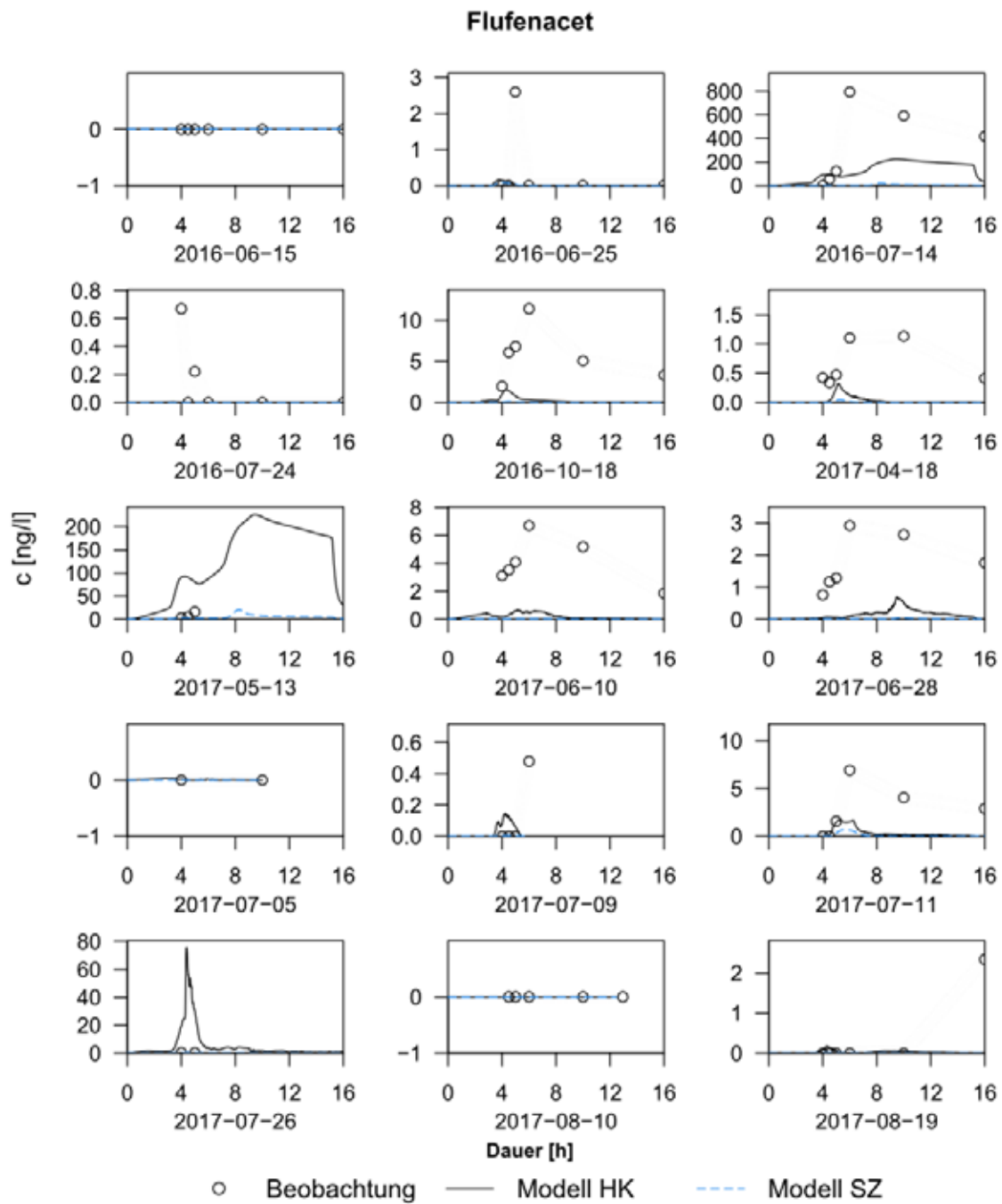


Abb. 8: Modellierte Flufenacetkonzentrationen. HK: Hauptkanal, SZ: Speicherzone

Ehrenwörtliche Erklärung

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

Freiburg, den 13.12.2017

.....
Birgit Müller