

Vergleich von Probenahmestrategien für dynamisch in Oberflächengewässer eingetragene Substanzen

S. Spycher, M. Frey, C. Hofer

17. Juli 2025

Impressum

Auftragnehmer

Daten Spycher GmbH
Dr. Simon Spycher
Ringstrasse 35
8057 Zürich

ZHAW School of Engineering
Dr. Martin Frey, Dr. Christoph Hofer
Technikumstrasse 81
8400 Winterthur

Auftraggeberin

Bundesamt für Umwelt (BAFU)
Abteilung Wasser
Monbijoustrasse 40
CH-3011 Bern

Begleitung BAFU: Antonio Hernández Hungerbühler, Dr. Anke Hofacker

Begleitung VSA Plattform Wasserqualität: Dr. Tobias Doppler

Hinweis

Diese Studie wurde im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU) verfasst. Für den Inhalt ist allein der Auftragnehmer verantwortlich.

Zusammenfassung

Im Projekt «Vergleich von Probenahmestrategien für dynamisch in Oberflächengewässer eingetragene Substanzen» wurde anhand von drei Datensätzen untersucht, inwiefern eine Beprobung mit Misch- bzw. Stichproben zu Unterschieden in der Erfassung der Belastung durch Mikroverunreinigungen und der Gewässerbeurteilung führt. Untersucht wurden die Anzahl nachgewiesener Substanzen, die mittlere Konzentration über zwei Wochen bzw. über das Jahr und die Risikoquotienten über zwei Wochen bzw. über das Jahr. Zudem wurden die Daten verwendet, um künftige Werte zu simulieren bzw. abzuschätzen, inwiefern die Probenahmestrategien tatsächliche Trends erkennen bzw. verpassen.

Beim ersten Datensatz handelt es sich um eine Zusammenstellung kantonaler Daten aus Einzugsgebieten, die mit beiden Probenahmestrategien beprobt wurden. Es konnten Daten aus 10 im Kanton Freiburg in den Jahren 2019-2023 untersuchten Einzugsgebieten aus fünf im Kanton Waadt und einem im Kanton Zürich in den Jahren 2018-2020 untersuchten Einzugsgebieten ausgewertet werden (kombinierter Datensatz). Beim zweiten Datensatz handelt es sich um zeitlich hochaufgelöste Daten von 32 Substanzen, die während 7 Wochen mit einer Auflösung von 20 Minuten im Eschelisbach im Kanton Thurgau gemessen wurden (Eschelisbach MS2field). Um langfristige Zeitverläufe mit unterschiedlich starken Trends zu simulieren, wurden diese Daten zudem in das ebenfalls im Eschelisbach laufende Routinemonitoring eingebettet. Beim dritten Datensatz handelt es sich um eine 11-jährige Datenreihe der Jahre 2013 bis 2023, von mit hochaufgelöster Massenspektroskopie untersuchten Tagesmischproben der Rheinüberwachungsstation (RÜS) in Weil am Rhein bei Basel. Mit dieser Datenreihe wurde untersucht, wie sich die Probenahmestrategie (monatliche Tagesmischproben im Vergleich zu kontinuierlichen Zweiwochenmischproben) auf die Trenddetektion auswirkt.

Die Anzahl mit Mischproben nachgewiesener Substanzen ist im kombinierten Datensatz im Median um 16% höher als mit Stichproben und im zeitlich hochaufgelösten Eschelisbach-Datensatz um einen Drittel höher.

Die mittlere Konzentration über einen Monat lag im zeitlich hochaufgelösten Eschelisbach-Datensatz je nach Substanz zwischen 40 und 140% höher als der im Median mit Stichproben bestimmte Wert. Die mittlere Konzentration über ein Jahr wurde im kombinierten Datensatz mit Mischproben im Median um 35% höher geschätzt als mit Stichproben, wobei die Unterschätzung durch Stichproben bei Substanzgruppen mit dynamischen Einträgen deutlich ausgeprägter ist als bei Substanzgruppen mit kontinuierlichen Einträgen. Die Verteilung der Abweichungen ist sehr schief, d.h. es gibt deutlich mehr Fälle bei denen in Mischproben deutlich höhere Jahresmittelwerte als in Stichproben bestimmt wurden als umgekehrt. Besonders ausgeprägte Unterschiede ergaben sich, wenn die maximale Zweiwochenmischprobe mit dem mit Stichproben bestimmten Jahresmittelwert verglichen werden und zwar im Median über alle Substanzen eine Faktor 6 und für Pestizide ein Faktor 9.

Bei den ökotoxikologischen Aspekten sind die Unterschiede von Stich- zu Mischproben etwas weniger ungleich verteilt. Das dürfte sich dadurch erklären lassen, dass die Gesamtbeurteilung in der Regel von wenigen Substanzen dominiert wird und dass es sich im vorliegenden Datensatz häufig um Arzneimittel wie Diclofenac und Ibuprofen handelt. Die Dominanz der Arzneimittel dürfte u.a. damit zusammenhängen, dass die vorliegenden Daten vergleichsweise wenige Insektizide und keine Pyrethroide enthalten.

Stichproben führen nicht nur zu einer Unterschätzung der oben genannten Aspekte, sondern auch zu einer erhöhten Variabilität. In der Folge lassen sich Trends in den Jahresmittelwerten weniger zuverlässig erkennen. Dieser Effekt wird zusätzlich verstärkt, wenn ein signifikanter Anteil der Messwerte unterhalb der Bestimmungsgrenze liegt – ein Indiz für eine ausgeprägte kurzzeitige Variabilität. In solchen Fällen erweist sich die Probenahmestrategie mittels Zweiwochenmischproben als robuster, wie die Analyse der Datenreihe der RÜS zeigt. Eine Simulationsstudie auf Basis der Daten aus dem Eschelisbach zeigt für die untersuchten Substanzen Thiaclopid, Terbutylazin und Fluopyram, dass die Trenddetektion auf Jahresmittelwerten einer zehnjährigen Messreihe bei Mischproben etwa viermal zuverlässiger ist als bei Einzelstichproben. Allgemein hängt die Zuverlässigkeit der Trenddetektion von der Stärke des zugrunde liegenden Trends ab.

Wie stark die untersuchten Größen unterschätzt werden, hängt davon ab, wie dynamisch die Substanzen eingetragen werden bzw. wie langschwänzig die Verteilung der Konzentrationen ist. Während sich für Substanzen die kontinuierlich, etwa über den Einsatz in Haushalten oder bei sich in der Umwelt bildenden Transformationsprodukten, in Gewässer gelangen nur minimale Unterschiede in Bezug auf Anzahl Nachweise und die geschätzten mittleren Konzentrationen zeigen, sind diese bei dynamisch eingetragenen Substanzen wie z.B. Pflanzenschutzmitteln sehr ausgeprägt.

Anhand der drei untersuchten Datensätze und den auf zwei Datensätzen aufbauenden Modellierungen lassen sich folgende Schlussfolgerungen ziehen: Stichproben unterschätzen die Anzahl nachgewiesener Substanzen, die mittlere Konzentration und als Folge davon auch die ökotoxikologische Belastung. Zudem lassen sich Trends weniger zuverlässig erkennen.

Für eine korrekte Erfassung der Belastung von Mikroverunreinigungen sind daher kontinuierliche Mischproben zu empfehlen, insbesondere zur Erfassung von dynamisch eingetragenen Substanzen.

Zusammenfassung	3
1. Einleitung	6
2. Methoden	8
2.1. Datengrundlagen	8
2.2. Datenaufbereitung	8
2.2.1. Kombiniert	8
2.2.2. Eschelisbach	10
2.2.3. RÜS	10
2.2.4. Daten zu Substanzeigenschaften	10
2.3. Methodische Grundlagen	11
2.3.1. Anzahl nachgewiesene Substanzen	11
2.3.2. Mittelwert bei zensierten Daten	11
2.3.3. Mittlere Konzentrationen	12
2.3.4. Risikoquotienten	13
2.3.5. Trenddetektion	13
2.4. Einstufung der Eignung der verschiedenen Datensätze	16
3. Resultate und Diskussion	17
3.1. Anzahl nachgewiesene Substanzen	17
3.1.1. Kombinierte Daten	17
3.1.2. Eschelisbach MS2field	18
3.1.3. RÜS	18
3.2. Mittlere Konzentration	19
3.2.1. Vergleich von Monatsmittelwerten: Eschelisbach	19
3.2.2. Vergleich von Jahresmittelwerten	20
3.2.3. Vergleich maximaler Zweiwochenmischproben mit Jahresmittelwerten	23
3.3. Ökotoxikologische Bewertung	26
3.3.1. Kombinierte Daten	26
3.4. Trenddetektion	27
3.4.1. RÜS	27
3.4.2. Eschelisbach	32
4. Schlussfolgerungen und Empfehlungen	36
5. Literatur	38
Anhang	40
Anhang A: Eigenschaften der Einzugsgebiete des kombinierten Datensatzes	40
Anhang B: Mittlere Konzentration über einen Monat	42
Anhang C: Trenddetektion an der RÜS	45
Anhang D: Trenddetektion Eschelisbach	51

1. Einleitung

Zur Erfassung der chemischen Belastung von Oberflächengewässern muss ein Monitoring durchgeführt werden. Je nachdem wie Substanzen in Oberflächengewässer eingetragen werden, ob kontinuierlich oder dynamisch, eignen sich unterschiedliche Probenahmestrategien. In den meisten europäischen Ländern erfolgt die Probenahme mittels Stichproben. In Schweden, Norwegen und seit einigen Jahren auch in der Schweiz hat sich hingegen die Probenahme mittels Mischproben etabliert.

Was die Höhe von Konzentrationsspitzen betrifft, ist bekannt, dass Stichproben tendenziell die Konzentrationsspitzen verpassen und zu einer Unterschätzung führen. Bei einem in einem kanadischen Einzugsgebiet in den Jahren 2003 bis 2005 durchgeführten experimentellen Vergleich wöchentlicher Stichproben (SP) mit ereignisbasierten Proben (EP) wurde festgestellt, dass die Konzentrationsspitzen bei EP bis zu drei Grössenordnungen höher liegen können (Xing *et al.* 2013). Am detailliertesten konnte die, vor allem in kleinen Gewässern auftretende, hohe Konzentrationsdynamik im Eschelisbach in der Schweiz aufgezeigt werden (la Cecilia *et al.* 2021). In dem im Sommer 2019 über knapp 7 Wochen mit einer zeitlichen Auflösung von 20 Minuten untersuchten Bach konnte festgestellt werden, dass Unterschiede von mehr als einer Grössenordnung innerhalb von 20 Minuten möglich sind und der Anstieg vom Basisniveau bis zu den Konzentrationsmaxima innerhalb weniger Stunden erfolgt.

Weniger klar ist der Einfluss der Probenahmestrategie auf die Nachweishäufigkeit und die mittlere Konzentration über einen definierten Zeitraum – z.B. zwei Wochen. In der kanadischen Studie lag die Nachweishäufigkeit der 5 mit EP nachgewiesenen Wirkstoffen zwischen 2 und 25%, während sie bei SP zwischen 0 und 1% lag. Die mittlere Konzentration der mit beiden Probenahmestrategien nachgewiesenen Wirkstoffe war bei EP etwa doppelt so hoch. Eine ähnliche, aber räumlich und stofflich deutlich umfassendere Analyse, erfolgt im Teilvorhaben "Pilotphase Kleingewässermonitoring" des Nationalen Aktionsplans Pflanzenschutzmittel (NAP) in Deutschland (Halbach *et al.* 2021, Liess *et al.* 2021, UBA 2022). Insgesamt 105 Messtellen wurden in den Jahren 2018 und 2019 auf 76 PSM-Wirkstoffe und 32 Metaboliten hin untersucht. Dabei wurden ebenfalls SP und EP als Probenahmestrategie verglichen, wobei die SP alle drei Wochen genommen wurden und die EP mittels automatischer Probenehmer, die bei einem vordefinierten Anstieg des Pegels während 3 h und 20 Minuten alle 5 Minuten eine Teilprobe von 5 ml zogen. Mit SP wurden im Median 5 Wirkstoffe mit einer Konzentrationssumme von 0.07 µg/L bestimmt, während mit den EP im Median 14 Wirkstoffe mit einer Konzentrationssumme von 0.7 µg/L bestimmt wurden (Halbach *et al.* 2021).

Der Hauptfokus der oben genannten Studien lag auf der Frage, inwiefern Probenahmestrategien besser auf die Erfassung von Konzentrationsspitzen ausgerichtet werden können. Für den bezüglich der Häufigkeit von Überschreitungen besonders relevanten Vergleich mit chronischen Qualitätskriterien sind hingegen zeitliche Durchschnittskonzentrationen die massgebliche Grösse (Junghans 2017, Ashauer 2020). Im Beurteilungskonzept für Mikroverunreinigungen aus diffusen Einträgen wurden anhand der damals verfügbaren, zeitlich hochaufgelösten Konzentrationsmessungen für den Wirkstoff Atrazin aufgezeigt, wie stark die mit SP ermittelten Befunde vom Zeitpunkt abhängen und postuliert, dass mit SP vor allem in kleinen Gewässern niedrigere Konzentrationen ermittelt werden als mit mehrwöchigen Mischproben (Wittmer *et al.* 2014).

In einer aktuellen Studie wurden ab Juni 2023 in zwei in Österreich liegenden Oberflächengewässern über die Dauer von 12 Monaten kontinuierlich abfluss- und zeitproportionale Mischproben und zugleich alle 14 Tage eine Stichprobe entnommen

(Weber *et al.* 2024). Die mit den drei Probenahmestrategien untersuchten Proben wurden auf Metalle, Arzneimittel, PFAS und Pestizide hin untersucht. Der Wert der Studie liegt unter anderem darin, dass nicht nur die mit verschiedenen Probenahmestrategien bestimmten mittleren Konzentrationen verglichen wurde, sondern auch eine ökotoxikologische Beurteilung vorgenommen wurde. Es zeigte sich, dass die Erfassung der Konzentrationen und vor allem der Frachten von Stoffen, die bei bestimmten Ereignissen emittiert bzw. transportiert werden (z.B. einige Pestizide, einige PFAS oder Gesamtmetalle), mit Stichproben nur eingeschränkt möglich und die Verwendung integrierender Proben sich in dieser Situation als vorteilhaft erweist. Die Unterschiede bei der ökotoxikologischen Beurteilung waren weniger klar, was eventuell auf die begrenzte, in die Beurteilung eingeflossene Stoffauswahl zurückzuführen ist.

Im Rahmen der vorliegenden Studie wurde anhand für die Schweiz verfügbarer Daten mit hoher zeitlicher Auflösung der Einfluss von Probenahmestrategien systematisch untersucht – konkret für unterschiedliche Substanzen, längere Zeiträume und im Hinblick auf die ökotoxikologische Gesamtbeurteilung. Die verfügbaren Datensätze weisen eine sehr unterschiedliche Vielfalt an Substanzen (wenige Dutzend bis mehrere Hundert), zeitlicher Abdeckung (wenige Wochen bis Jahrzehnte) und Einzugsgebietsgrößen (wenige km² bis 36'000 km² im Fall des Rheineinzugsgebiets bis Basel) auf, weshalb nicht jeder Datensatz für alle zu untersuchenden Größen geeignet ist, aber jeder Datensatz erlaubt zumindest partielle Einblicke. Die wichtige Frage, ob und wie schnell sich Verbesserungen der Wasserqualität zeigen, würde heute noch nicht verfügbare langjährige Zeitreihen erfordern und wurde deshalb mit Hilfe statistischer Simulationen untersucht.

Ziel der Studie ist es daher zu untersuchen, inwiefern die Probenahme mittels Stichproben gegenüber der Probenahme mittels Zweiwochenmischproben zu Unterschieden in der Erfassung der chemischen Belastung und dadurch zu abweichenden Ergebnissen in der Gewässerbeurteilung führt. Dabei wurden folgende Größen untersucht:

- Anzahl nachgewiesene Substanzen
- mittlere Konzentration über zwei Wochen bzw. über das Jahr
- Risikoquotienten über zwei Wochen bzw. über das Jahr
- Fähigkeit Trends zu erkennen

2. Methoden

2.1. Datengrundlagen

Die Untersuchungen basieren auf drei von der Struktur her sehr unterschiedlichen Datensätzen (Tabelle 1), und zwar auf einem aus verschiedenen Quellen kombinierten Datensatz von Zweiwochenmischproben, die mit dem Entnahmezeitpunkt einer Stichprobe überlappen (Kombiniert), auf einem gemischten Datensatz des Eschelisbachs im Kanton Thurgau (Eschelisbach) und auf den für Tagesmischproben bestimmten Mikroverunreinigungsdaten der Rheinüberwachungsstation in Weil am Rhein (RÜS). Die drei Datensätze werden in den folgenden Abschnitten detaillierter beschreiben. Die in Tabelle 1 angegebenen quantitativen Angaben zur Anzahl Stoffe, Proben und Datenpunkte beziehen sich auf die Rohdaten vor der Eingrenzung auf die effektiv auswertbaren Daten.

Tabelle 1: Übersicht über die die verwendeten Datensätze.

Datensatz	Fläche Einzugsgebiet(e) [km ²]	n gemessene Parameter	Zeitliche Auflösung	Zeitliche Abdeckung	n Proben	n Datenpunkte
Kombiniert ^[1]	0.9-476	215 ^[2]	14 d bzw. Stichprobe	2018-2023	882 ^[2]	82'486 ^[2]
Eschelisbach MS2field bzw. Routinemonitoring ^[3]	2	32 171	20 min 3.5 bzw. 14 d	7 w 2018-2022	2'652 262	81'839 26'883
RÜS ^[4]	36'300	>600	1 d	2013-2023	4'017	1'181'905

^[1] Datenpunkte aus nationalem Routinemonitoring (NAWA TREND) und dem Monitoring des Kantons Freiburg für die sowohl Stich- als auch Mischproben vorliegen. ^[2] Für alle gemessenen Parameter. Subset der 129 über ganzes Jahr auswertbaren Substanzen: 28'900 Datenpunkte in 495 Proben. ^[3] Angaben des zeitlich hochaufgelösten MS2field-Datensatzes ergänzt um Routinemonitoring mit 3.5-Tages- bzw. Zweiwochenmischproben von 2019-2022, ^[4] Rheinüberwachungsstation (RÜS) in Weil am Rhein.

2.2. Datenaufbereitung

2.2.1. Kombiniert

Der kombinierte Datensatz, in dem neben Misch- auch Stichproben vorliegen, umfasst in unbereinigter Form 82'486 Datenpunkte von insgesamt 16 Einzugsgebieten mit unterschiedlichen Erhebungsjahren. Er enthält ein insgesamt 215 synthetisch-organische Substanzen umfassendes Stoffspektrum, sowie zusätzlich auch andere Parameter wie Nährstoffe und Metalle.

Zehn der 16 Einzugsgebiete wurden vom Kanton Freiburg in den Jahren 2019-2023 untersucht, fünf vom Kanton Waadt sowie eines vom Kanton Zürich jeweils in den Jahren 2018-2020 (Anhang A Tabelle 7). Drei der Standorte sind Teil des Schweizer Monitoringmessnetzes zur Beobachtung der Qualität von Oberflächengewässern (NAWA TREND), konkret Bainoz (FR), Ecublens, (Venoge, VD) und Rheinsfelden (Glatt, ZH). Die Konzentrationsmessungen der Mischproben an diesen drei Stationen sind entsprechend auch Teil von NAWA TREND. Hinsichtlich der Grösse lagen sieben der zehn Freiburger Einzugsgebiete zwischen 10 und 100 km², eines weist eine Fläche über 1000 km² (Saane) und zwei unter 10 km² auf (Bainoz und Sonnaz). Das im Kanton Zürich und die fünf im Kanton Waadt liegenden Einzugsgebiete weisen alle eine Fläche von über 100 km² auf. In Bezug auf die Landnutzung liegt für 12 der 16 Einzugsgebiete der Ackerflächenanteil bei

über 20%, was in Bezug auf diffuse Einträge einen erhöhten Einfluss landwirtschaftlich bedingter Einträge erwarten lässt. Was den Einfluss von Abwasser aus Kläranlagen betrifft, haben fünf Gewässer bei Niedrigwasser einen Abwasseranteil über 10%, drei einen zwischen 4 und 10% und 8 keine Kläranlage im Einzugsgebiet (siehe Anhang A).

Die Rohdaten beider Quellen wurden mit folgenden Schritten aufbereitet und schliesslich zusammengeführt:

1. Ausschluss von Duplikaten
2. Ausschluss von Nährstoffen, Metallen und anderen Parametern wie DOC
3. Zuweisung von Substanzeigenschaften bzw. Gruppenzuordnungen (siehe Abschnitt 2.2.4)
4. Ausschluss von Substanzen, die im entsprechenden Jahr und Einzugsgebiet nicht mit beiden Probenahmestrategien untersucht wurden, also für die nicht zugleich Messungen aus Stich- und Mischproben vorlagen.
5. Abgleich von Bestimmungsgrenzen (BG). Dafür wurde jeder Stichprobe die jeweils nächste Mischprobe zugewiesen und umgekehrt. Anschliessend wurde die jeweils höhere BG für beide Datenpunkte verwendet. Konzentrationsangaben unterhalb der auf diese Weise angepassten BG wurden als Wert unterhalb der BG betrachtet.
6. Bestimmung der Anzahl Proben pro Wirkstoff, Einzugsgebiet, Jahr und Probenahmestrategie inklusive der zeitlichen Überlappung der mit unterschiedlichen Probenahmestrategien untersuchten Proben.

Die Schritte 1-4 reduzierten die Anzahl auswertbarer Datenpunkte auf 44'327. Für den Vergleich von Jahresmittelwerten wurden daher nur Einzugsgebiet-Jahr-Kombinationen mit mindestens 4 Stichproben und mindestens 11 Mischproben berücksichtigt. Die tiefe Zahl von lediglich 4 Stichproben entspricht der in der EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL) festgelegten vierteljährlichen Probenahmefrequenz für nicht prioritäre Substanzen. Die minimale Anzahl von 11 Mischproben basiert auf der z.T. an einigen Standorten nur 5 Monate ausmachenden zeitlichen Abdeckung der Mischproben. Die minimale zeitliche Abdeckung ist damit leicht höher als die interkantonale Empfehlung von mindestens 8 Mischproben (Lab'Eaux 2024). Die maximale Anzahl Stichproben an einem Standort und Jahr lag bei 13 Stichproben, die maximale Anzahl Zweiwochenmischproben bei 26 Mischproben (vollständige Abdeckung eines Jahres) und die Anzahl mit beiden Probenahmestrategien gemessenen Substanzen reichte von 17 bis 102 (Anhang A Tabelle 8). Es ist zu beachten, dass an gewissen Standorten die Proben nicht ein volles Jahr, sondern nur einen Teil der Saison abdecken und daher keine optimal verteilten Proben zur Bestimmung des Jahresmittelwerts vorliegen. Da bei der Aufbereitung der Daten darauf geachtet wurde, dass Stich- und Mischproben maximal einen halben Monat auseinanderliegen dürfen, wurden die Fälle, bei denen die Stichproben in einer anderen Saison als die Mischprobe genommen wurden, aber ausgeschlossen.

Tendenziell wurden in den fünf Einzugsgebieten im Kanton Waadt weniger Substanzen gemessen (knapp 40 Substanzen im Durchschnitt) als an denen des Kantons Freiburg (rund 70 Substanzen im Durchschnitt) und der Station im Kanton Zürich (66 Substanzen). Die Anzahl auswertbarer Datenpunkte für den Vergleich von Jahresmittelwerten lag nach Schritt 6 bei 28'900 Datenpunkten für insgesamt 129 Substanzen in 495 Proben.

2.2.2. Eschelisbach

Für den Eschelisbach lagen Daten aus einer im Sommer 2019 (27. Mai bis 7. Juli) durchgeführten Messkampagne mit einem mobilen Massenspektrometer (MS2field) vor. Dabei wurden 32 Substanzen nahezu lückenlos mit einer sehr hohen zeitlichen Auflösung von 20 Minuten quantifiziert (La Cecilia *et al.* 2021).

Zur Einordnung dieser knapp 7 Wochen umfassenden Zeitreihe wurden für dasselbe Einzugsgebiet Daten aus dem Routinemonitoring der Jahre 2018-2022 herangezogen. Die Proben des Routinemonitorings werden mit Zweiwochenmischproben bzw. teilweise mit 3.5-Tagesmischproben genommen und im Lauf der Jahre auf eine zunehmende Anzahl Substanzen untersucht. Diese überlappen - bis auf 3 Wirkstoffe - mit den im Rahmen von MS2field quantifizierten Wirkstoffen.

Aufgrund der hohen zeitlichen Auflösung eignen sich die Daten ideal, um Stichproben mit berechneten Zweiwochenmischproben zu vergleichen (siehe Abschnitt 3.2.1). Die drei im Rahmen von MS2field gemessenen Metaboliten (Transformationsprodukte) sowie die folgenden vier Wirkstoffe wurden nicht für die Auswertungen einbezogen: Clothianidin, Methoxyfenozid, Oxadixyl und Simazin. Hauptgrund ist, dass Metaboliten und seit vielen Jahren nicht mehr zugelassene Wirkstoffe wie Simazin kontinuierlich über die Bodenmatrix eingetragen werden und deshalb nicht die gleiche Dynamik aufweisen wie in derselben Saison eingesetzte Wirkstoffe. Auch beim Wirkstoff Clothianidin dürfte es sich um ein Transformationsprodukt handeln, da diese Substanz zum Zeitpunkt der Messungen zwar als Wirkstoff zugelassen war, aber gleichzeitig ein Metabolit des Wirkstoffs Thiamethoxam ist, der eher zu den im Einzugsgebiet angebauten Kulturen passt als Clothianidin selbst. Bei den beiden Wirkstoffen Methoxyfenozid und Oxadixyl war zudem aufgrund des stetig auf tiefem Niveau zunehmenden Signals unklar, ob es sich um Drift handelt.

Die übrigen 25 Wirkstoffe wurden für den Vergleich der mit Zweiwochenmischproben und Stichproben erfassten Anzahl Wirkstoffe und der Konzentrationen verwendet.

2.2.3. RÜS

Für die Analyse der RÜS-Daten wurden die öffentlich verfügbaren Daten für die sechs Substanzgruppen Pestizide, Pharmazeutika, Metaboliten, Anionen, Kationen und die Sammelgruppe Andere bezogen. Da mit der Einführung der hochaufgelösten Massenspektroskopie (HRMS) im Jahr 2013 die Bestimmungsgrenzen deutlich gesenkt werden konnten, wurde die Analyse auf die Jahre 2013 bis 2023 begrenzt.

Bei der Aufbereitung der Daten wurden folgende weitere Schritte beachtet:

7. Eingrenzung auf 1-Tagesmischproben
8. Check, ob Wert manuell oder automatisch bestimmt war und Verwenden des manuellen Wertes, wo vorhanden.
9. Berechnung von Zweiwochenmischproben bzw. den mittels Tagesmischproben und Zweiwochenmischproben bestimmten Jahresmittelwerten.

2.2.4. Daten zu Substanzeigenschaften

Die vom Schweizer Oekotoxzentrum vorgeschlagenen Qualitätskriterien wurden der Datenbank der Plattform Wasserqualität des VSA entnommen. Für die Gruppierung der Ergebnisse wurden zudem alle Substanzen folgenden vier stark aggregierten Gruppen zugewiesen: Pestizide (Biozide oder Pflanzenschutzmittel), Arzneimittel, Transformationsprodukte und Weitere. Letztere bestehen im vorliegenden Datensatz aus den vier Substanzen 4- und 5-Methylbenzotriazol, Benzotriazol, Acesulfam und Sucralose.

2.3. Methodische Grundlagen

Das Ziel der Analyse ist ein Vergleich von Stichproben und Mischproben in Bezug auf die in den folgenden fünf Unterkapiteln beschriebenen Aspekte: Anzahl der nachgewiesenen Substanzen, mittlere Konzentration über definierte Zeiträume (z.B. über ein Jahr), ökotoxikologische Beurteilung und Trenddetektion. Bei letzterer galt es einerseits, geeignete Trendtests auszuwählen und andererseits mit Hilfe einer Simulationsstudie zu untersuchen, welche bekannten Trends sich mit welchem Ansatz noch erkennen lassen.

2.3.1. Anzahl nachgewiesene Substanzen

Für die Bestimmung der mit den beiden Probenahmestrategien quantifizierbaren Substanzen wurde für den jeweiligen Vergleichszeitraum also für 2-Wochen, 1-Monat bzw. ein Jahr untersucht, wie viele Substanzen nachgewiesen wurden. Im vorliegenden Bericht wird der Ausdruck nachgewiesene Substanzen als Synonym für quantifizierbare Substanzen verwendet, was bedeutet, dass die Substanzen oberhalb oder gleich der Bestimmungsgrenze (BG) sind. Die untersuchte Grösse ist dann die prozentuale Differenz der Anzahl Substanzen über der BG. Da es sich beim Eschelisbach-Datensatz um berechnete Mischproben handelt, wurde dafür jeweils die Konzentration der berechneten Mischprobe mit der BG verglichen. Dabei wurde, sofern nicht anders vermerkt, jeweils das im nächsten Abschnitt beschriebene Vorgehen für den Umgang mit zensierten Daten verwendet.

Neben den für alle Messungen vorliegenden Bestimmungsgrenzen (BG), wurden bei gewissen Probenahmestellen auch Angaben zur Nachweisgrenze gemacht. Eine solche Konzentrationsangabe weist im Gegensatz zu einem Wert über der Bestimmungsgrenze nur eine qualitative Information auf, dass eine Konzentration zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze vorliegt. Da sie nur teilweise zur Verfügung standen, wurden diese Informationen nicht verwendet.

2.3.2. Mittelwert bei zensierten Daten

Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung von Mittelwerten aus Messdaten tritt auf, wenn ein Teil der Messungen unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) liegt und daher nicht genau bestimmt werden kann. Solche Messungen werden als zensierte Daten bezeichnet, da ihr genauer Wert unbekannt ist, jedoch bekannt ist, dass sie unterhalb eines bestimmten Schwellenwerts liegen. Diese Situation tritt häufig in Umweltdaten auf, wenn etwa Konzentrationen von Schadstoffen gemessen werden und einige Werte unter der Bestimmungsgrenze liegen.

Zensierte Daten stellen eine Herausforderung dar, da traditionelle statistische Methoden, die von vollständigen Daten ausgehen, hier nicht direkt angewendet werden können. Bei der Schätzung von Mittelwerten und Medianen aus zensierten Daten ist es wichtig, die zensierten Werte korrekt zu behandeln, um Verzerrungen zu vermeiden. Die beiden gängigen Ansätze bestehen einerseits aus Substitution der zensierten Werte durch die halbe BG oder durch Null und andererseits durch eine auf der Verteilung der Daten basierende Schätzung. Dabei können Methoden der Überlebensanalyse angewendet werden, bei denen zensierte Werte als links-zensiert betrachtet und entsprechende Modelle verwendet werden (z.B. Kalbfleisch und Prentice 2002, Helsel 2012). Entsprechend der Theorie werden die Mittelwerte in diesem Projekt mithilfe des Tobitmodells mit Funktionen aus dem Paket

survival (Therneau 2024) in R geschätzt. Als Input werden dabei die Zeitreihen der Messdaten inklusive BG benötigt. Bei der Modellschätzung wird angenommen, dass die Konzentrationen lognormal verteilt sind, da sie tendenziell prozentual zu- oder abnehmen. Als Variante, die auch gewisse Abweichungen von der lognormalen Verteilung zulässt, wurde zudem die sogenannte robust Regression on Order Statistics (rROS) verwendet (Helsel 2012, Millard 2013 und EPA 2009).

Wenn es zu wenige Messwerte über der BG gibt, ist eine entsprechende Schätzung des Mittelwerts oder Medians nicht mehr möglich beziehungsweise unzuverlässig. Konkret wird empfohlen nur bis zu einer Nachweishäufigkeit von 20% mit statistischen Methoden zu arbeiten (Helsel 2012). Für Substanzen mit noch tieferen Nachweishäufigkeiten kann zumindest für die Schätzung von Mittelwerten folgende alternative Methode angewendet werden, bei der Messungen unter der BG als $\frac{1}{2}$ der BG geschätzt werden. Diese Werte werden dann zusammen mit den Messungen über der BG aufsummiert und anschliessend durch die Anzahl der Messungen geteilt. Liegt dieser Mittelwert unter der BG, wird der Mittelwert als «unter der Bestimmungsgrenze» ausgewiesen. Falls alle Messungen unter der BG liegen, wird der Mittelwert direkt als «unter der Bestimmungsgrenze» angegeben. Dieser Ansatz wird insbesondere bei den Simulationen verwendet (siehe Kapitel 2.3.5), um dort in allen möglichen Szenarien zuverlässige Schätzungen der Mittelwerte sicherzustellen.

2.3.3. Mittlere Konzentrationen

Der Vergleich von mit Stich- bzw. Zweiwochenmischproben bestimmten zeitlichen Mittelwerten wurde je nach Datensatz unterschiedlich durchgeführt.

Vergleich von Monatsmittelwerten

Der zeitlich hochaufgelöste MS2field-Datensatz des Eschelisbachs deckte mit einigen Lücken einen Zeitraum von knapp 7 Wochen ab. Diese Daten wurden verwendet, um den mit den beiden Strategien bestimmten Monatsmittelwert zu vergleichen. Da der Datensatz vor allem zu Beginn Unterbrüche aufweist, wurde der Monatsmittelwert anhand der Proben ab dem 6. Juni berechnet. Konkret wurden dafür die nach diesem Datum folgenden 2015 Datenpunkte verwendet (28 Tage x 24 Stunden x 3 pro Stunde abzüglich der letzten Probe), um zwei Zweiwochenmischproben zu berechnen und diese systematisch mit allen möglichen Stichproben zu vergleichen. Vereinzelt vorhandene Lücken bei der Probenahme wurden übersprungen, d.h. der abgedeckte Zeitraum umfasst etwas mehr als 28 Tage und reicht bis zum 7. Juli.

Vergleich von Jahresmittelwerten

Die Jahresmittelwerte wurden einerseits für die RÜS-Daten und andererseits für die auf den Routinemonitoring-Daten des Eschelisbachs basierenden Simulationen zur Trenddetektion bestimmt (siehe Kapitel 3.4). Der kombinierte Datensatz ist mit den im Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Einschränkungen ebenfalls zum Vergleich von Jahresmittelwerten geeignet. Der Jahresmittelwert ist für die Trenddetektion besonders geeignet, da ein Grossteil der Substanzen eine starke Saisonalität aufweist. Die zwischenjährlichen Schwankungen der Konzentrationen spiegeln das Einsatzmuster der Substanzen wider (insbesondere die Applikationsperioden für Pflanzenschutzmittel) sowie die hydrologischen Bedingungen. Entsprechend fokussiert die Trenddetektion auf den Jahresmittelwerten.

Die Jahresmittelwerte werden aus den Mischproben bzw. Stichproben des entsprechenden Jahres berechnet. Auch hier müssen zensierte Messungen korrekt berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 2.3.2).

Vergleich der maximalen Konzentration einer Zweiwochenmischprobe mit dem Stichproben-Jahresmittelwert

In der Schweiz werden gemäss Gewässerschutzverordnung (SR 814.201) die anhand von chronischen Qualitätskriterien (CQK) festgelegten Grenzwerte für andauernde Belastungen mit der mittleren Konzentration über zwei Wochen verglichen. In der EU-WRRL ist festgehalten, dass die Grenzwerte für andauernde Belastungen (= Jahresdurchschnitts-Umweltqualitätsnorm, JD-UQN) mit den für prioritäre Substanzen aus monatlichen Proben und für nicht prioritäre Substanzen aus vierteljährlichen Proben berechneten Jahresmittelwerten verglichen werden. CQK und JD-UQN werden mit derselben Methodik nach dem EU-Leitfaden Nr. 27 (CIS 2018) hergeleitet und sind sozusagen identisch. Ein neuer Leitfaden zeigt auf, dass in der EU auch kürzere Beurteilungszeiträume als ein Jahr zur Beurteilung herangezogen werden können (Duffek 2025).

Für den Vergleich der beiden Ansätze wurde anhand des kombinierten Datensatzes für alle Kombinationen aus Substanz, Einzugsgebiet und Jahr jeweils der Quotient der höchsten Mischprobenkonzentration und dem Stichprobenjahresmittelwert bestimmt, um so das Vorgehen gemäss EU-WRRL mit der Schweizer Gewässerschutzverordnung zu vergleichen.

2.3.4. Risikoquotienten

Die Risikoquotienten (RQ) wurden als Verhältnis zwischen der gemessenen Konzentration und einem substanzspezifischen, chronischen Qualitätskriterium (CQK) berechnet. Übersteigt dieses Verhältnis den Wert eins, können negative Effekte auf aquatische Lebewesen nicht mehr ausgeschlossen werden. Die Mischungstoxizität wurde durch Addition aller substanzspezifischen RQ berechnet. Auf eine für vertiefte Aussagen zum ökotoxikologischen Risiko nötige Unterscheidung nach taxonomischen Gruppen (siehe Junghans *et al.* 2013, Spycher *et al.* 2018) wurde hier verzichtet.

Bei der Risikobeurteilung kommen neben dem Einfluss der Probenahmestrategie auch die ökotoxikologischen Grundlagen ins Spiel. In der Schweiz werden die CQK mit Zweiwochenmischproben verglichen (Begründungen dazu in Junghans 2017, Ashauer 2020). In dem von der EU-WRRL definierten Vorgehen werden die chronischen Umweltqualitätsnormen hingegen mit jährlichen Mittelwerten verglichen (WRRL 2000). Die Überwachungsfrequenz ist bei prioritären Substanzen als monatlich angegeben und bei flussgebietsspezifischen Substanzen als vierteljährlich. Das heisst eine Stichprobe pro Monat bzw. vier pro Jahr reichen aus, um die Mindestvorgaben der WRRL zu erfüllen.

2.3.5. Trenddetektion

Regressionsanalyse

Zur Untersuchung langfristiger Trends in den Jahresmittelwerten der Substanzkonzentrationen wird eine lineare Regressionsanalyse durchgeführt. Diese Analyse ist vergleichbar mit Methoden zur Trendanalyse, wie sie beispielsweise in der Software Trendanalyst verwendet werden (<https://www.amo-nl.com/software/trendanalyst/>).

Da ein Teil der Messwerte unterhalb der BG liegt, müssen links-zensierte Daten korrekt berücksichtigt werden, um zuverlässige Ergebnisse zu erzielen.

Zur Modellierung wird deshalb das Tobitregressionsmodell verwendet, welches in der Funktion `survreg` im R-Paket `survival` (Therneau 2024) implementiert ist. Das Tobitmodell ermöglicht eine zuverlässige Schätzung der Regressionskoeffizienten auch bei zensierten Daten. In den Regressionsanalysen werden die Konzentrationen auf der log-Skala

modelliert, um multiplikative Effekte zu erfassen. Dies ermöglicht eine adäquate Darstellung prozentualer Zu- oder Abnahmen, die typisch für Konzentrationstrends sind.

Um die Güte der Modellanpassung zu überprüfen, werden die Residuen der Regression visuell geprüft. Dadurch können potenzielle Abweichungen und Muster identifiziert werden, die auf Unregelmässigkeiten oder Anpassungsprobleme hinweisen könnten. Zusätzlich wurde die Möglichkeit von Autokorrelationen untersucht. Auf der Ebene der Jahresmittelwerte zeigte sich jedoch keine signifikante Autokorrelation, sodass keine entsprechende Korrektur erforderlich war.

Mann-Kendall Trendtest

Parallel zur Regressionsanalyse wurden die Messreihen der Jahresmittelwerte der unterschiedlichen Substanzen auch mit dem Mann-Kendall-Trendtest überprüft. Dieser Test ist ein nicht-parametrisches Verfahren zur Identifizierung von monotonen Trends in Zeitreihen, das keine Annahmen über die Verteilung der Daten erfordert. Er prüft, ob ein signifikanter positiver oder negativer Trend vorliegt, indem Datenpaare systematisch verglichen werden. Der Mann-Kendall-Test funktioniert, indem alle möglichen Paare von Messungen innerhalb der Zeitreihe betrachtet werden. Für jedes Paar (x_i, x_j) mit $i < j$ wird geprüft, ob der spätere Wert x_j grösser, kleiner oder gleich dem früheren Wert x_i ist. Ein positiver Wert wird vergeben, wenn $x_j > x_i$, ein negativer Wert, wenn $x_j < x_i$ und ein Nullwert, wenn $x_j = x_i$. Die Summe dieser Vergleiche ergibt die Teststatistik, die aufzeigt, ob es einen überwiegenden Trend nach oben oder unten gibt.

Für die Analyse wurde die Funktion `mk.test` aus dem R-Paket `trend` (Pohlert 2023) verwendet. Da ein Teil der Messwerte unterhalb der BG lag, wurden diese durch die Hälfte des niedrigsten gemessenen Wertes ersetzt. Mit welchem Wert die Messwerte unterhalb der BG ersetzt werden, spielt jedoch keine Rolle, solange es ein Wert unterhalb des tiefsten vorliegenden Werts ist, da im Mann-Kendall-Test nur die Vorzeichen der Differenzen zwischen den Messwerten in die Teststatistik einfließen. Dadurch werden die zensierten Daten im Sinne der kleinsten gemessenen Konzentrationen berücksichtigt, so dass der Test nicht durch die fehlenden Werte verzerrt wird.

Simulationsstudie zur Untersuchung der Probenahmestrategien

Der Vergleich zwischen verschiedenen Probenahmestrategien erfordert längere, kontinuierliche Zeitreihen, wie sie für die RÜS-Daten mit der Einschränkung, dass es sich nicht um Stich- sondern um Tagesmischproben handelt, verfügbar sind. Für kleinere Einzugsgebiete wie den Eschelisbach existieren jedoch keine entsprechenden Messreihen über längere Zeiträume. Daher können bei der Regressionsanalyse der gemessenen Daten keine generellen Aussagen zur Genauigkeit der Trenddetektion gemacht werden, da der tatsächliche Zustand (Ground Truth) unbekannt bleibt.

Um den Effekt der Probenahmestrategien für kleinere Einzugsgebiete zu analysieren, wird daher eine Simulationsstudie durchgeführt. Diese Simulation orientiert sich an realen Messdaten, um möglichst praxisnahe Ergebnisse zu erhalten. Für den Eschelisbach stehen hochaufgelöste Konzentrationsdaten aus einer Eawag-Feldstudie (La Cecilia *et al.* 2021) mit einer 20-minütigen Auflösung für eine Periode von etwa sechs Wochen (27. Mai 2019 bis 7. Juli 2019) zur Verfügung. Zusätzlich liegen Mischproben aus der Nationalen Beobachtung Oberflächengewässerqualität (NAWA TREND) ab Ende Juli 2018 bis Ende 2022 im selben Einzugsgebiet vor. Die Dauer der Mischproben variiert, beträgt jedoch meist 3.5 oder 14 Tage.

Diese Daten dienen als Grundlage für die Simulation realistischer Zeitreihen, da die komplexen Konzentrationsverläufe nicht mit herkömmlichen Zeitreihenmethoden modelliert werden können. In der Studie werden die Substanzen Thiaclopid, Fluopyram und Terbutylazin simuliert. Zur Simulation der Thiaclopid-Konzentration wurde der folgende Zeitreihenprozess verwendet:

Eine Zeitreihe von 20-Minuten-Werten über einen Zeitraum von 10 Jahren wurde erzeugt. Die Simulation berücksichtigt sowohl grosse als auch kleine Events, die mittels Poisson-Verteilungen generiert wurden.

1. Definition von grossen und kleinen Events

- Grosse Abflussevents treten seltener auf (ca. 36 pro Jahr), weisen jedoch höhere Spitzenwerte auf.
- Kleine Abflussevents treten häufiger auf (ca. 89 pro Jahr), haben jedoch niedrigere Spitzenwerte.

2. Modellierung der Eventspitzen:

- Die Höhe der Spitzenwerte wird durch exponentialverteilte Zufallsvariablen modelliert:
 - Erwartungswert: 0.67 µg/l für grosse Ereignisse.
 - Erwartungswert: 0.1 µg/l für kleine Ereignisse.
- Beide Eventarten zeigen während der Hauptapplikationsperiode (März bis Juli) die höchsten Spitzenwerte. Ab August bis Oktober nehmen die Spitzenwerte ab. In den restlichen Monaten des Jahres liegen die Spitzen bei 20 % des maximalen Wertes.

3. Abfall der Konzentrationen nach Eventpeaks:

- Nach dem Auftreten eines Events fällt die Konzentration exponentiell ab. Die Abfallraten wurden zufällig zwischen 0.035 und 0.04 gewählt.

4. Parametrierung der Ereignisse:

- Die Parameter für die Ereignisse wurden auf Basis einer Messreihe geschätzt.

5. Kombination und Zeitreihenstruktur:

- Die resultierende Zeitserie ist eine Überlagerung der simulierten grossen und kleinen Events, ergänzt durch nicht-autokorreliertes Rauschen.

6. Werte unter der Bestimmungsgrenze:

- Simulierte Werte unter der Bestimmungsgrenze werden entsprechend ausgewiesen.

7. Simulation eines jährlichen Trends:

- Um den Effekt der Probenahmestrategie auf die Trenddetektion zu analysieren, wird ein jährlich zunehmender Trend in die Simulation integriert. Ein jährlicher Trend wurde durch die Anpassung des Erwartungswerts der Spitzenwerte für grosse und kleine Events gesteuert. Das hinzugefügte Rauschen blieb dabei unverändert. Dabei gehen wir davon aus, dass sich der Effekt direkt in der

Abflusskonzentration zeigt; mögliche Akkumulations- oder Depot-Effekte des Bodens werden nicht berücksichtigt.

Die Simulation ist substanzspezifisch und kann nicht direkt auf andere Substanzen übertragen werden. Die Prozesse für Fluopyram und Terbuthylazin sind im Anhang D beschrieben.

In der Simulation werden jeweils 1000 Zeitreihen ohne Trend und mit jährlichen Trends von 0.5%, 1%, 2%, 5%, 10%, 15% und 20% generiert. Anschliessend wird mittels Regressionsanalyse und dem Mann-Kendall-Test pro Trendstärke berechnet, wie gross der Anteil an korrekt detektierten Trends für die beiden Probenahmestrategien ist.

2.4. Einstufung der Eignung der verschiedenen Datensätze

Die Datensätze unterscheiden sich sehr stark. Je nach zu untersuchendem Aspekt sind sie mehr oder weniger geeignet bis zu ungeeignet für die Untersuchung der in der Einleitung formulierten Fragestellungen (Tabelle 2). Dabei stellen die zeitlich hochaufgelösten MS2field-Daten des Eschelisbachs und die RÜS-Daten zwei Enden eines Spektrums dar.

Tabelle 2: Eignung der verschiedenen Datensätze für den Vergleich von Probenahmestrategien. +++ sehr geeignet (dunkelgrau), ++ geeignet (hellgrau), + teilweise geeignet, – ungeeignet

Aspekt	Kombiniert	Eschelisbach MS2field	Eschelisbach Routine-monitoring	RÜS
Anzahl nachgewiesene Substanzen	+++	++	–	+
Mittlere Konzentration 2-Wochen	++	+++	–	+
Mittlere Konzentration 1 Monat	++	+++	–	+
Mittlere Konzentration 1 Jahr	+++	–	+	+
Risikobeurteilung	+	(+)	–	+
Trenddetektion	–	++ ^[1]		++

^[1] MS2field-Datensatz mit nur 7 Wochen zu kurz für Trenddetektion und bei Routinemonitoring zeitliche Auflösung der Mischproben zu hoch. Trenddetektion liess sich aber über Simulation untersuchen.

Die RÜS ist aufgrund des enormen Spektrums an untersuchten Substanzen und der langen Zeitreihe geeignet für Aspekte der Trenddetektion, aber bereits bei Schätzungen des Jahresmittelwerten dürfte sie nicht nur aufgrund der Grösse des Einzugsgebiets, sondern auch aufgrund der Tagesmischproben nur mässig geeignet sein, um zu untersuchen, inwiefern sich Stichproben von Mischproben unterscheiden. Auf der anderen Seite sind die alle 20 Minuten bestimmten MS2field-Daten im Eschelisbach sehr geeignet, um Stich- und Mischproben zu vergleichen, aber nur für den knapp 7 Wochen abdeckenden Zeitraum. Für die Trenddetektion liessen sich aber die hochaufgelösten Daten mit Daten aus dem Routinemonitoring kombinieren. Der kombinierte Datensatz eignet sich gut für den Vergleich der mit den beiden Probenahmestrategien nachgewiesenen Anzahl Substanzen und dem Jahresmittelwert der Konzentrationen. Grundsätzlich ist auch geeignet, um die Risikobeurteilung zu vergleichen, sofern die gemessenen Substanzen, in Bezug auf das Eintragsverhalten ausreichend typisch sind für die gewässerrelevanten Schadstoffe.

3. Resultate und Diskussion

3.1. Anzahl nachgewiesene Substanzen

3.1.1. Kombinierte Daten

Die Anzahl der über ein Jahr nachgewiesenen Substanzen unterscheidet sich je nach Einzugsgebiet, ist aber über alle Einzugsgebiete und Jahre bei Mischproben im Median 16% höher als bei Stichproben (Tabelle 3). Der grösste Unterschied wurde am Standort Yverdon, Curtil-Maillet im Jahr 2019 beobachtet. Dort wurden von insgesamt 26 mit beiden Probenahmestrategien untersuchten Substanzen 5 in Stich- und 20 in Mischproben nachgewiesen. Umgekehrt wurden im gleichen Jahr in der Saane in Stichproben 22 und in Mischproben 19 von insgesamt 47 Substanzen nachgewiesen.

Tabelle 3: Name Gewässer im Kanton Freiburg (FR) bzw. Probenahmestandorte im Kanton Waadt (VD) und Zürich (ZH), Jahr der Kampagne, Anzahl der mit beiden Probenahmestrategien untersuchten Substanzen und Anzahl über der Bestimmungsgrenze nachgewiesene Substanzen.

Name	Jahr	Kanton	Anzahl untersuchte Substanzen	In Stichproben nachgewiesen	In Zweiwochen-Mischproben nachgewiesen	Differenz in Prozent
Arbogne	2023	FR	81	58	66	14%
Bainoz	2023	FR	81	46	50	9%
Bibera	2020	FR	47	28	33	18%
Crausa	2019	FR	47	24	26	8%
	2023	FR	81	40	44	10%
Galtera	2022	FR	82	40	41	2%
Saane	2019	FR	47	22	19	-14%
Serbache	2021	FR	73	14	22	57%
Sionge	2021	FR	73	19	31	63%
Sonnaz	2019	FR	47	24	31	29%
	2023	FR	81	44	50	14%
Taverna	2022	FR	82	43	47	9%
Allaman, Le Coulet	2018	VD	28	18	21	17%
Domdidier	2018	VD	29	21	26	24%
Ecublens, Les Bois	2018	VD	29	20	27	35%
	2020	VD	17	9	17	89%
La Mauguettaz	2018	VD	102	76	87	14%
Yverdon, Curtil-Maillet	2018	VD	29	14	24	71%
	2019	VD	26	5	20	300%
Rheinsfelden ^[1]	2018	ZH	66	19	19	0%
Mittelwert alle Jahre und Einzugsgebiete						39%
Median						16%

^[1] Ohne mit abflussproportionalen Mischproben bestimmte Messwerte des ersten Halbjahres 2018

Die für die Unterschiede in der Anzahl nachgewiesener Substanzen relevantesten Einflussfaktoren dürften die untersuchte Substanzpalette, die Dynamik der Einträge im entsprechenden Jahr und die von der Messkampagne abgedeckte Zeitperiode sein. Was die

Substanzpalette betrifft, sind auffallend häufig zum Zeitpunkt der Messkampagne nicht mehr zugelassene Pflanzenschutzmittel wie etwa Atrazin oder Terbutryn unter den Nachweisen. Solche Stoffe werden nach wie vor kontinuierlich aus der Bodenmatrix geschwemmt und ähneln daher in ihrer Dynamik eher den Pflanzenschutzmittelabbauprodukten, die mit beiden Probenahmestrategien etwa gleich häufig nachgewiesen werden. Wird die in Anhang A (Tabelle 8) ersichtliche Anzahl Stich- und Mischproben mit der in Tabelle 3 aufgeführten Differenz verglichen, zeigt sich, dass die Differenz bei Messkampagnen mit wenigen Stichproben tendenziell grösser ist als bei Messkampagnen mit mehr Stichproben.

3.1.2. Eschelisbach MS2field

Die Anzahl der in den hochaufgelösten Daten nachgewiesenen Substanzen unterscheidet sich stark von Probe zu Probe. In den die 28 Tage abdeckenden 2015 Einzelproben wurden von den insgesamt 25 im vorliegenden Bericht untersuchten Substanzen minimal 3¹ und maximal 18 Substanzen nachgewiesen. Im Median wurden in den Einzelproben 9 Substanzen nachgewiesen.

Die berechneten Mischprobenkonzentrationen lagen bei insgesamt 12 Substanzen oberhalb der BG. Die Ergebnisse waren unabhängig vom Ansatz für den Umgang mit zensierten Daten. So lag die Anzahl der Substanzen mit Nachweis sowohl bei der Substitution durch Null, bei der Substitution durch die halbe BG als auch bei der mit statistischen Methoden für zensierte Daten berechneten Konzentrationen bei jeweils 12 Nachweisen. Ebenfalls ergab sich bezüglich der Anzahl nachgewiesener Substanzen kein Unterschied, ob lediglich eine Monatsmischprobe oder zwei Zweiwochenmischproben berechnet wurden, was aber spezifisch für die untersuchten Daten sein dürfte, denn grundsätzlich führt eine erhöhte zeitliche Auflösung auch zu mehr Nachweisen.

Für den untersuchten Datensatz bedeutet das, dass mit Stichproben zwar potenziell mehr Substanzen nachgewiesen werden können, aber im Mittel die Mischproben mit 12 Nachweisen ein Drittel höher liegen als die Stichproben mit einem Median von 9 Nachweisen. Es ist zu beachten, dass drei Metaboliten und vier Wirkstoffe des Originaldatensatzes nicht untersucht wurden. Da vier dieser sieben Substanzen Nachweishäufigkeiten von über 99% aufwiesen, würde sich für beide Probenahmestrategien die Anzahl nachgewiesener Substanzen um vier erhöhen und damit der Median bei Mischproben mit 16 Substanzen noch ein Viertel höher liegen als bei Stichproben mit 13 Substanzen.

3.1.3. RÜS

Auf eine Auswertung der RÜS-Daten wurde verzichtet, weil im Fall der RÜS Eintagesmischproben und nicht echte Stichproben mit den (berechneten) Mischproben verglichen würden.

Fazit Anzahl nachgewiesene Substanzen: Die Ergebnisse unterschieden sich abhängig von der untersuchten Substanzpalette, des Einsatzes der Substanzen im Einzugsgebiet und

¹ Eine Probe mit lediglich 2 nachgewiesenen Substanzen wurde aufgrund von Hinweisen im Messprotokoll ausgeschlossen. Die Proben mit 3 nachgewiesenen Substanzen wurden nach Rücksprache mit dem Labor als zuverlässig eingestuft.

der Eintragsdynamik stark. Beim kombinierten Datensatz wurden über alle Standorte und Jahre betrachtet mit Mischproben 16% mehr Substanzen nachgewiesen als mit Stichproben. Im hochaufgelösten MS2field-Datensatz wurden in den zwei Zweiwochenmischproben 33% mehr Substanzen nachgewiesen.

3.2. Mittlere Konzentration

3.2.1. Vergleich von Monatsmittelwerten: Eschelisbach

Die im Eschelisbach gemessenen MS2field-Daten waren in hohem Masse geeignet, um über den begrenzten Zeitraum eines Monats mit Misch- bzw. Stichproben bestimmte Konzentrationen zu vergleichen. Die Konzentrationen der Einzelproben schwanken im untersuchten Zeitraum je nach Substanz auf sehr unterschiedliche Weise. So erstrecken sich z.B. die Konzentrationen von Terbuthylazin über einen deutlich geringeren Bereich als die von Fenpyrazamin (Abbildung 1). Betrachtet man die Einzelproben als alle über den Zeitraum möglichen Stichproben, stellt der als Linie dargestellte Median den Wert dar, der am ehesten durch Stichproben bestimmt würde. Der als Kreis dargestellte Mittelwert, stellt die tatsächliche mittlere Konzentration dar, also der Wert der sich im Fall ausreichend stabiler Substanzen aus zwei Zweiwochenmischproben ergeben würde. Das bedeutet, dass Stichproben bei beiden Wirkstoffen, die mit Mischproben ermittelten Konzentrationen unterschätzen, und dass im Fall von Fenpyrazamin aufgrund der langschwänzigen Verteilung die Unterschätzung deutlich ausgeprägter ist.

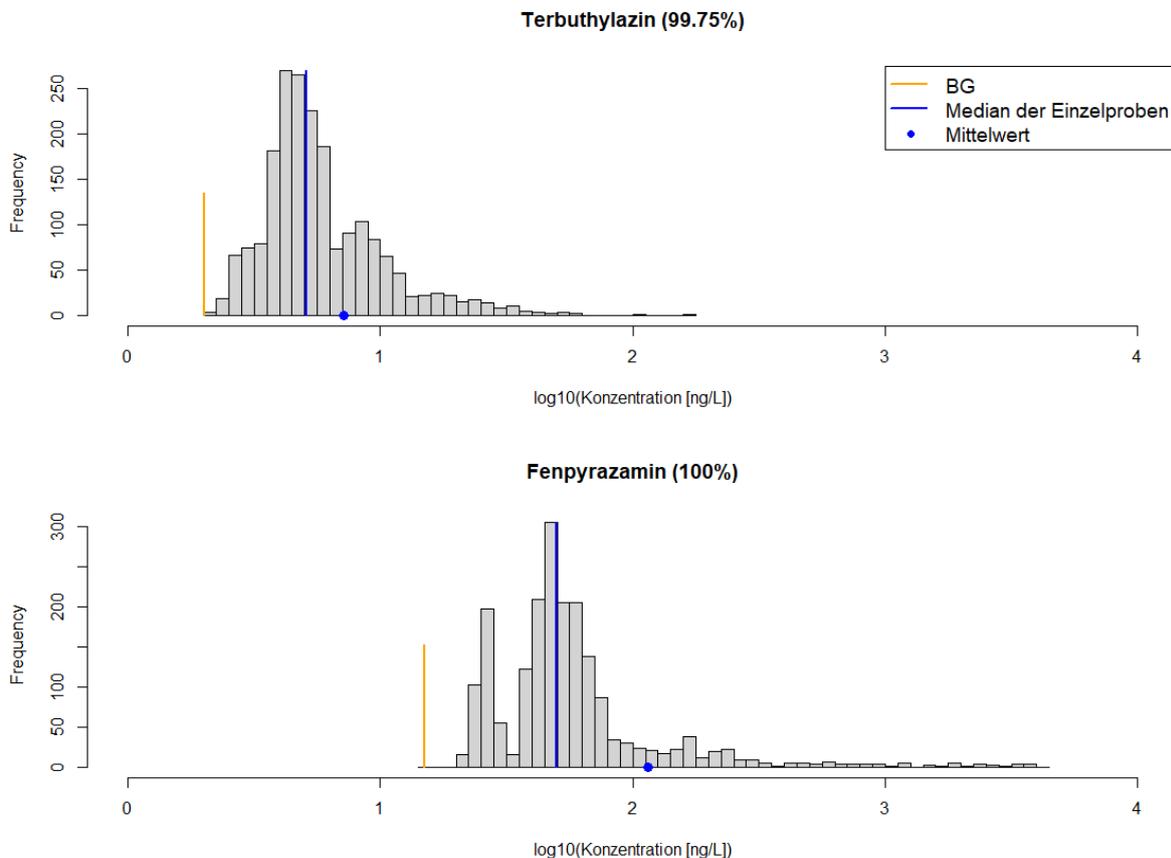


Abbildung 1: Verteilung der logarithmierten Konzentrationen der Einzelproben von Terbuthylazin und Fenpyrazamin und der mittels zwei Zweiwochenmischproben ermittelte Mittelwert (blauer Punkt). Blaue Linie: Median der Einzelproben. Orange Linie: Bestimmungsgrenze. Zahl in Klammer: Nachweisfähigkeit.

Das Verhältnis von Mittelwert und Median kann als quantitatives Mass genommen werden, wie sehr sich Stich- und Mischproben unterscheiden bzw. wie stark monatliche Stichproben die echte monatliche Durchschnittskonzentration unterschätzen. Von den Wirkstoffen mit über 50% Nachweishäufigkeit lag dieser Quotient bei Terbutylazin mit 1.4 am tiefsten und bei Fenpyrazamin mit 2.4 am höchsten. Da beide Substanzen sehr hohe Nachweishäufigkeiten von 99.75 bzw. 100% aufweisen ist der Quotient unabhängig davon, wie mit Konzentrationen unterhalb der BG umgegangen wird, also welcher Ansatz für zensierte Daten verwendet wird.

Für Substanzen mit Nachweishäufigkeiten unter 50% muss der Median der Einzelproben geschätzt werden. Mit den in dieser Studie verwendeten Methoden für den Umgang mit zensierten Daten liess sich der Mittelwert bei ausreichender Nachweishäufigkeit zuverlässig schätzen. Die Schätzer für den Median wichen mit der verwendeten Methode jedoch stark vom wahren Wert ab (detaillierte Ergebnisse im Anhang B). Das Verhältnis von Mittelwert und Median liess sich daher nur für die neun Substanzen mit über 50% Nachweishäufigkeit bestimmen und lag für diese Substanzen im Median bei einem Faktor 1.7 bzw. im Mittel bei 1.9 (siehe Tabelle 9 im Anhang B).

3.2.2. Vergleich von Jahresmittelwerten

Kombinierte Daten

Bei den aus 16 Einzugsgebieten kombinierten Daten wurde der Jahresmittelwert der Konzentrationen aus allen im jeweiligen Einzugsgebiet verfügbaren Stich- bzw. Mischproben ermittelt, sofern sie die im Abschnitt 2.2.1 definierten Minimalvorgaben von 4 Stich- bzw. 11 Mischproben erfüllt haben. Für die insgesamt 1'148 diese Vorgabe erfüllenden Kombinationen aus Substanz, Einzugsgebiet und Jahr wurde jeweils der Quotient von Mischproben- und Stichprobenjahresmittelwert bestimmt. Für 399 Kombinationen, also rund einen Drittel, wurde die entsprechende Substanz über das ganze entsprechende Jahr weder mit Misch- noch mit Stichproben nachgewiesen. Für die übrigen 749 Kombinationen zeigt sich die in Abbildung 2 dargestellte Verteilung des Quotienten.

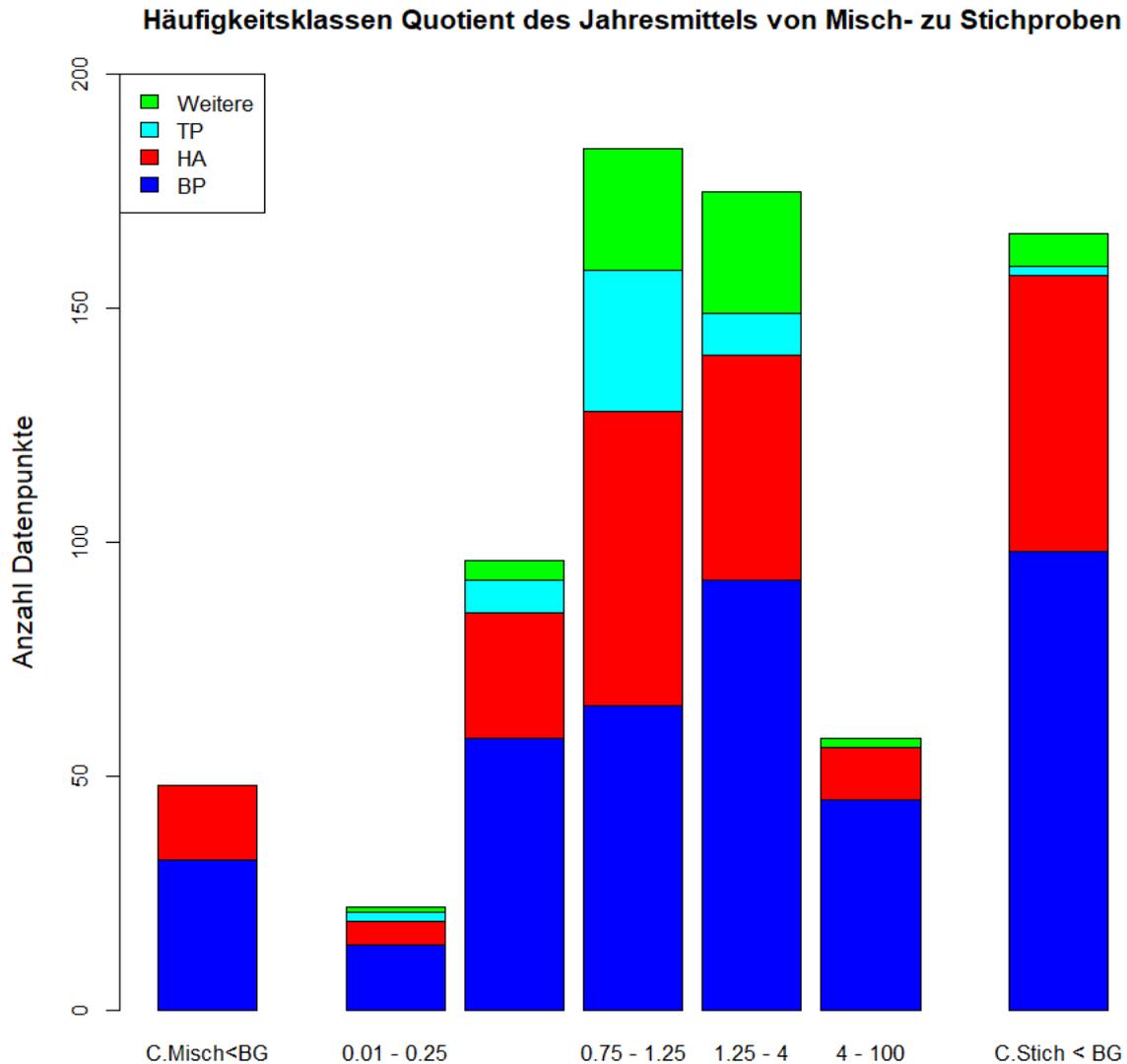


Abbildung 2: Quotient von mit Mischproben zu mit Stichproben bestimmten mittleren Konzentration über das ganze Jahr für den kombinierten Datensatz. Abkürzungen: C.Misch < BG: Konzentration der Mischprobe unterhalb und Stichprobe oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG). C.Stich < BG: Konzentration der Stichprobe unterhalb und Mischprobe oberhalb der BG. Abkürzungen für Substanzgruppen: Weitere: Sammelgruppe aus Süsstoffen und Korrosionsschutzmitteln, TP: Transformationsprodukt, HA: Humanarzneimittel, BP: Pestizid (Pflanzenschutzmittel und Biozide)

Am rechten und linken Rand sind die Anzahl Kombinationen dargestellt, die nur mit einer der beiden Probenahmestrategien überhaupt nachgewiesen wurden. Es zeigt, sich, dass über alle Kombinationen betrachtet ein ausschliesslicher Nachweis mit Stichproben (48 Kombinationen) deutlich seltener ist als ein ausschliesslicher Nachweis mit Mischproben (165 Kombinationen). Auch die übrigen 536 Kombinationen bei denen Misch- und Stichproben beide oberhalb der BG liegen, sind nicht symmetrisch verteilt. Der Median dieser 536 Quotienten liegt bei 1.13 und der Mittelwert bei 2.36. Deutlicher werden die Unterschiede, wenn das 25. und das 75. bzw. das 10. und 90. Perzentil verglichen werden (Tabelle 4). Während das 25. Perzentil bei einem Quotienten von 0.83 liegt, ist der Quotient des 75. Perzentils bei 2.0.

Noch deutlichere Unterschiede zeigen sich, wenn alle 749 Kombinationen berücksichtigt werden: Während das 25. Perzentil bei einem Quotienten von 0.85 liegt, wurde für das

75. Perzentil der Quotienten ein Wert von 7.28 bestimmt. Innerhalb der Substanzgruppen weisen die Pestizide die schiefste Verteilung auf, während die Jahresmittel der (wenigen erfassten) Transformationsprodukte nahezu unabhängig von der Probenahmestrategie zu sein scheinen.

Tabelle 4: Quantile des Quotienten von mit Mischproben zu mit Stichproben bestimmten mittleren Konzentrationen über das ganze Jahr für alle Substanzen (grau schattiert) bzw. nach Substanzgruppen. Die Gruppe der Pestizide umfasst sowohl Pflanzenschutzmittel als auch Biozide. $C_{\text{Stich}} < \text{BG}$ bedeutet, dass alle Stichproben oberhalb dieses Perzentils keinen Nachweis hatten.

Substanzgruppe	10.	25.	Median	75.	90.
Alle sofern beide > BG	0.42	0.83	1.13	2.00	4.26
Alle	0.28	0.85	1.35	7.28	$C_{\text{Stich}} < \text{BG}$
Weitere	0.81	1.00	1.33	2.16	$C_{\text{Stich}} < \text{BG}$
Transformationsprodukte	0.46	0.88	0.98	1.17	1.74
Arzneimittel	0.35	0.83	1.28	$C_{\text{Stich}} < \text{BG}$	$C_{\text{Stich}} < \text{BG}$
Pestizide	0.15	0.70	1.68	21.51	$C_{\text{Stich}} < \text{BG}$

Es gilt zu beachten, dass beim kombinierten Datensatz Werte unterhalb der BG aufgrund der tendenziell tiefen Anzahl Proben nicht mit statistischen Methoden für zensierte Daten berücksichtigt, sondern mit null substituiert wurden. Eventuell ergeben sich bei der Berücksichtigung von Werten < BG noch Verschiebungen. Es müsste abgeklärt werden, welcher Ansatz für zensierte Daten bei Mittelwerten aus wenigen Stichproben geeignet wäre.

RÜS-Daten

Mit monatlichen Stichproben bzw. im Fall der RÜS-Daten mit Tagesmischproben ermittelte Jahresmittelwerte sind für dynamisch eingetragene Substanzen, wie das in Abbildung 3 dargestellte Herbizid Chlortoluron, im Median tiefer. Die im Boxplot dargestellte Verteilung wurde anhand der 30 pro Monat möglichen Varianten bestimmt und das als roten Punkt eingezeichnete Jahresmittel als Mittelwert aller Messungen. Wie im Plot ersichtlich können die Jahresmittel vereinzelt deutlich höher sein, nämlich dann, wenn die Tagesmischprobe zufällig auf einen Peak fällt. Es ist zu beachten, dass es sich bei den RÜS-Daten um Tagesmischproben und nicht um echte Stichproben handelt. Mit Stichproben dürfte der Effekt noch ausgeprägter sein.

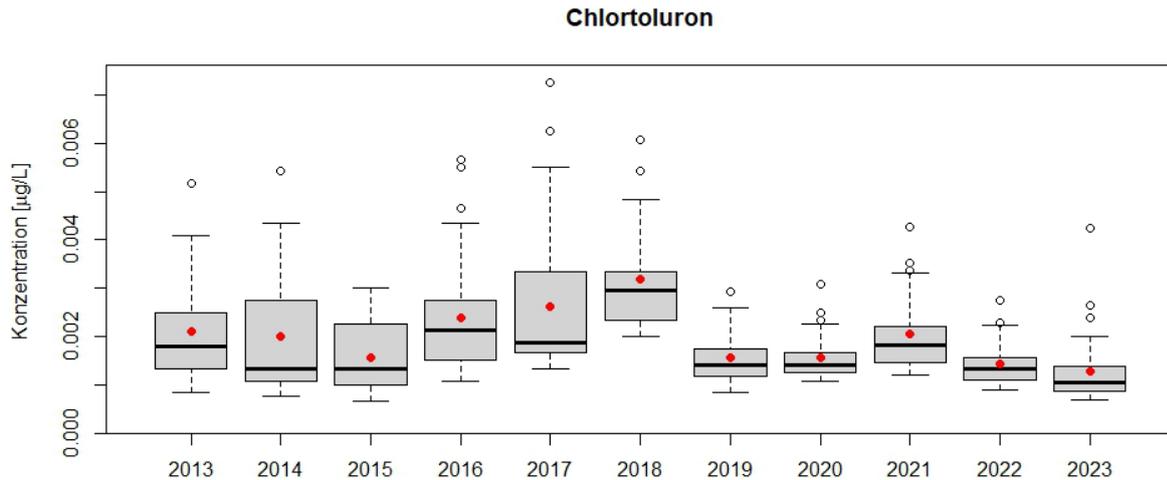


Abbildung 3: Jahresmittel des PSM-Wirkstoffs Chlortoluron berechnet aus 26 Zweiwochenmisch- • bzw. 12 Tagesmischproben (Boxplot der 30 Varianten)

Für kontinuierlich eingetragene Substanzen wie das in Abbildung 4 dargestellte Koffein zeigt sich nur ein geringer Unterschied zwischen den mit unterschiedlichen Probenahmestrategien bestimmten Jahresmittelwerten.

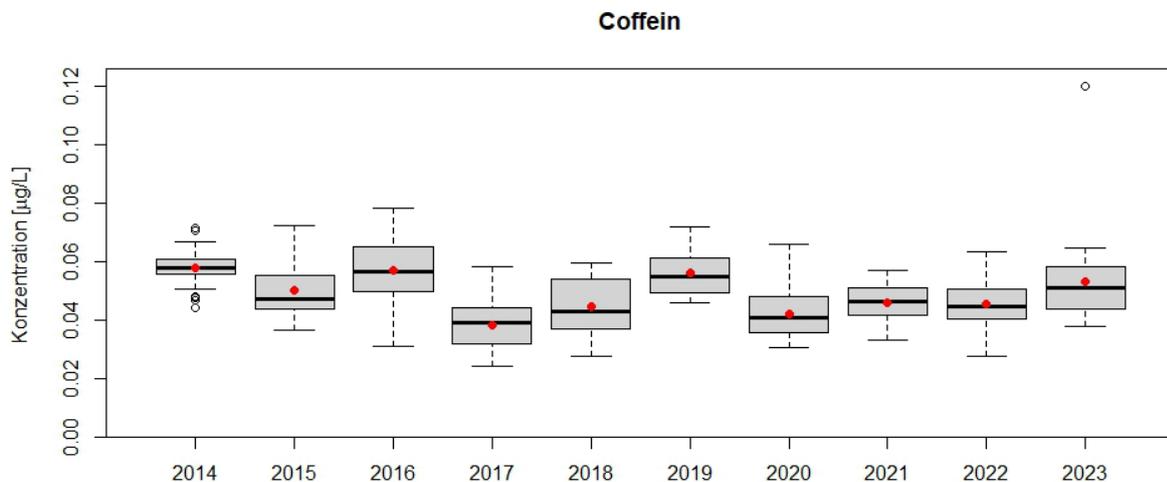


Abbildung 4: Jahresmittelwerte von Koffein berechnet aus 26 Zweiwochenmisch- • bzw. 12 Tagesmischproben (Boxplot der 30 Varianten)

Die Beispiele zeigen, dass sogar in einem grossen Fluss wie dem Rhein gewisse Unterschiede in den Probenahmestrategien ersichtlich sind und dass diese mittels echter Stichproben vermutlich noch grösser ausfallen würden.

3.2.3. Vergleich maximaler Zweiwochenmischproben mit Jahresmittelwerten

Für den Vergleich mit chronischen Qualitätskriterien (CQK) gibt die EU-WRRL folgende Mindestanforderungen an die Anzahl Proben zur Bildung des Jahresmittelwerts vor: monatliche Proben für prioritäre und vierteljährliche Proben für nicht prioritäre Substanzen. In

der Schweiz werden gemäss Gewässerschutzverordnung (SR 814.201) die CQK mit der mittleren Konzentration über zwei Wochen verglichen.

Anhand des kombinierten Datensatzes wurden für alle Kombinationen aus Substanz, Einzugsgebiet und Jahr jeweils der Quotient der höchsten Mischprobenkonzentration und des Stichprobenjahresmittelwerts bestimmt, um so das Vorgehen gemäss EU-WRRL mit der Schweizer Gewässerschutzverordnung zu vergleichen.

Analog zum Vergleich der Jahresmittelwerte lag von den insgesamt 1'148 Kombinationen aus Substanz, Einzugsgebiet und Jahr bei 399 Kombinationen nie eine Konzentration oberhalb der BG vor. Für die übrigen 749 Kombinationen zeigt sich die in Abbildung 5 dargestellte Verteilung des Quotienten.

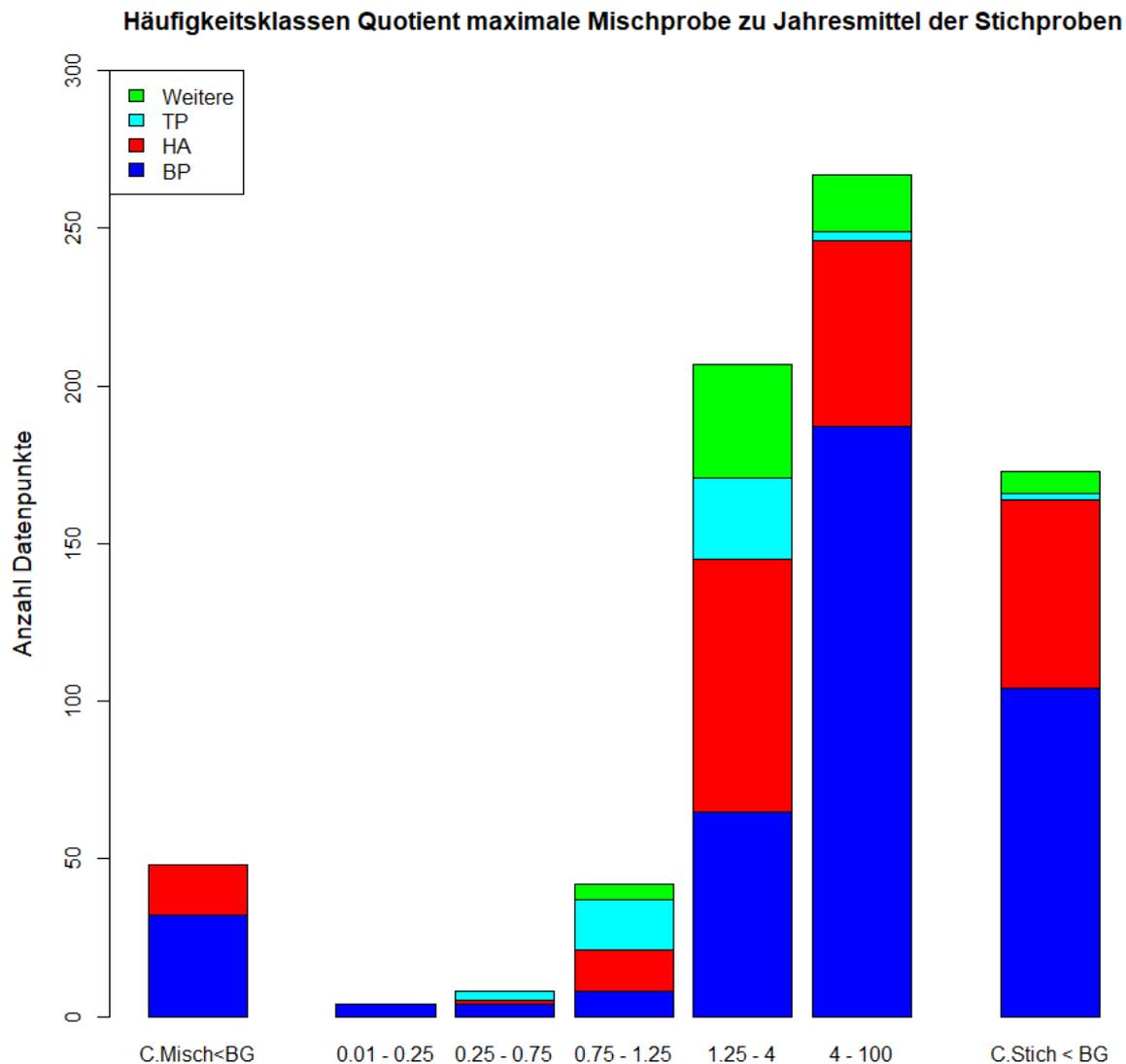


Abbildung 5: Quotient der maximalen Mischprobenkonzentration zu mit Stichproben bestimmtem Jahresmittelwert für den kombinierten Datensatz. Abkürzungen: C.Misch < BG: Konzentration der Mischprobe unterhalb und Stichprobe oberhalb der Bestimmungsgrenze (BG). C.Stich < BG: Konzentration der Stichprobe unterhalb und Mischprobe oberhalb der BG. Abkürzungen für Substanzgruppen: Weitere: Sammelgruppe aus Süsstoffen und Korrosionsschutzmitteln, TP: Transformationsprodukt, HA: Humanarzneimittel, BP: Pestizid (Pflanzenschutzmittel und Biozide)

Am rechten und linken Rand sind wiederum die Anzahl Kombinationen dargestellt, die nur mit einer der beiden Probenahmestrategien überhaupt nachgewiesen wurden und diese sind identisch mit der Auswertung der Jahresmittelwerte, also 48 Kombinationen mit ausschliesslichem Nachweis mit Stichproben und 165 Kombinationen mit ausschliesslichem Nachweis mit Mischproben. Die übrigen 536 Kombinationen bei denen Misch- und Stichproben beide oberhalb der BG liegen, sind extrem asymmetrisch verteilt. Der Median dieser 536 Quotienten liegt bei 4.2 und der Mittelwert bei 15.7. Die Schiefe der Verteilung wird besonders deutlich, wenn das 25. und das 75. bzw. das 10. und 90. Perzentil verglichen werden (Tabelle 5). Während das 10. Perzentil bei einem Quotienten von 1.27 liegt, ist der Quotient des 90. Perzents fast bei 20.

Noch deutlichere Unterschiede zeigen sich, wenn alle 749 Kombinationen berücksichtigt werden: Im Median sind die mit dem Ansatz der Gewässerschutzverordnung bestimmten Konzentrationen um rund einen Faktor 6 höher. Die Schiefe der Verteilung zeigt sich auch hier in den Perzentilen: Während das 25. Perzentil bei einem Quotienten von 1.94 liegt, wurde für das 75. Perzentil der Quotienten ein Wert von 46.63 bestimmt. Innerhalb der Substanzgruppen weisen die Pestizide die schiefste Verteilung. Es fällt auf, dass die Pestizide sich bei dieser Auswertung mit einem im Median doppelt so hohen Quotienten etwas stärker von den Arzneimitteln abheben als bei den Jahresmittelwerten. Die Konzentrationen der (wenigen erfassten) Transformationsprodukte weichen sogar beim Vergleich mit der maximalen Zweiwochenmischprobe zumindest im Median nur mässig vom mit Stichproben bestimmten Jahresmittel ab.

Tabelle 5: Quantile des Quotienten der maximalen 2-Wochenmischprobenkonzentration zu mit Stichproben bestimmtem Jahresmittelwert für alle Substanzen (grau schattiert) bzw. nach Substanzgruppen. Die Gruppe der Pestizide umfasst sowohl Pflanzenschutzmittel als auch Biozide. $C_{\text{Stich}} < BG$ bedeutet, dass alle Stichproben oberhalb dieses Perzentsils keinen Nachweis hatten.

Substanzgruppe	10.	25.	Median	75.	90.
Alle sofern beide > BG	1.27	1.87	4.2	9	19.77
Alle	1.09	1.94	6.29	46.63	$C_{\text{Stich}} < BG$
Weitere	1.34	1.81	2.95	6.33	$C_{\text{Stich}} < BG$
Transformationsprodukte	1.07	1.16	1.39	1.67	4.23
Arzneimittel	1.07	1.79	4.25	$C_{\text{Stich}} < BG$	$C_{\text{Stich}} < BG$
Pestizide	0.88	3.62	9	135.25	$C_{\text{Stich}} < BG$

Fazit mittlere Konzentrationen: In allen untersuchten Datensätzen ergeben sich für Stichproben zu tiefe Schätzungen der tatsächlichen Konzentration. Der tatsächliche Monatsmittelwert im Eschelisbach liegt im Median um 70% höher als der mit Stichproben bestimmte Monatsmittelwert. Im kombinierten Datensatz liegt das mit Mischproben bestimmte Jahresmittel im Median um 35% höher, wobei die Unterschätzung durch Stichproben bei Substanzgruppen mit dynamischeren Einträgen deutlich ausgeprägter ist als bei Substanzgruppen mit kontinuierlichen Einträgen. Die Verteilung der Abweichungen ist sehr schief, d.h. es gibt deutlich mehr Fälle bei denen in Mischproben höher oder deutlich höhere Jahresmittelwerte als in Stichproben bestimmt wurden als umgekehrt. Besonders ausgeprägte Unterschiede ergaben sich, wenn die maximale Zweiwochenmischprobe mit dem mit Stichproben bestimmten Jahresmittelwert verglichen wird und zwar im Median über alle Substanzen ein Faktor 6 und für Pestizide ein Faktor 9.

3.3. Ökotoxikologische Beurteilung

3.3.1. Kombinierte Daten

Die ökotoxikologische Beurteilung basiert auf dem Vergleich des mit den beiden Probenahmestrategien bestimmten Jahresmittelwertes mit einem substanzspezifischen, chronischen Qualitätskriterium (CQK), um so einen chronischen Risikoquotienten (CRQ) zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.3.4). Für die Auswertung wurden die im Abschnitt 3.2.2 beschriebenen 1'148 Jahresmittel verwendet. Weil für 22 Substanzen keine CQK verfügbar sind, reduzierte sich die Anzahl Datenpunkte auf insgesamt 1'032, wovon 622 mit Mischproben bestimmte Jahresmittelwerte oberhalb der Bestimmungsgrenze lagen und 515 mit Stichproben bestimmte Jahresmittel. Für die ökotoxikologische Beurteilung eines Einzugsgebiets in einem bestimmten Jahr wurde dann die Summe aller CRQ ($\sum CRQ$) gebildet (Abbildung 6).

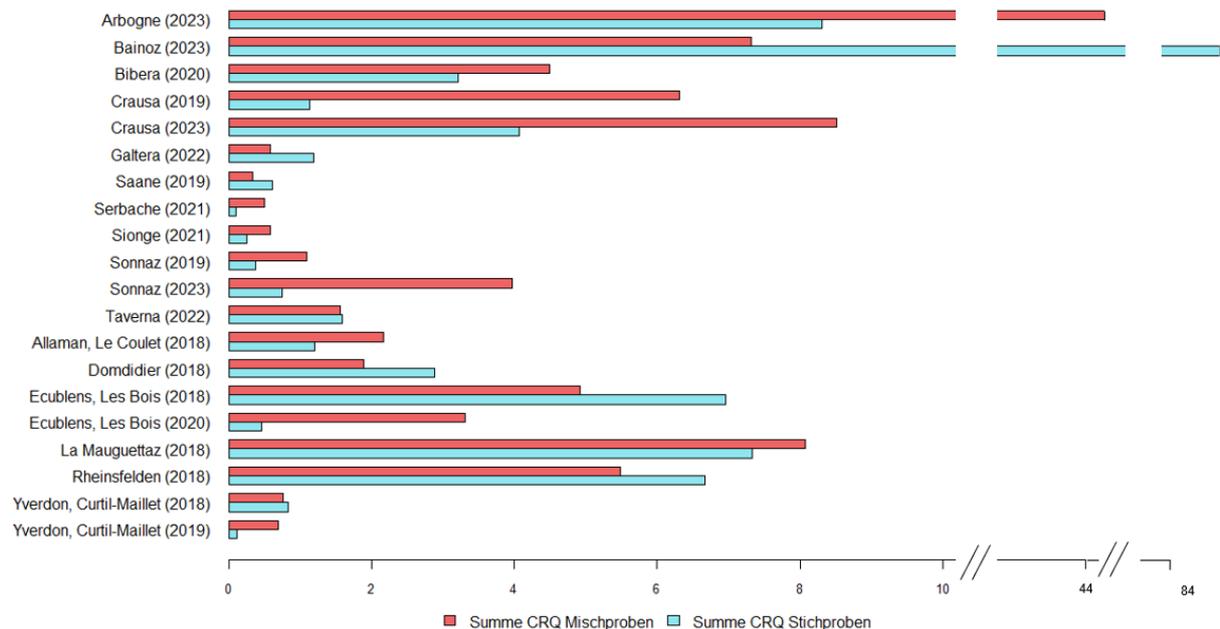


Abbildung 6: Summe der Risikoquotienten für insgesamt 20 Kombinationen aus Einzugsgebiet und Jahr für Jahresmittel, die mit Misch- bzw. Stichproben bestimmt wurden.

Die Unterschiede zwischen den Probenahmestrategien waren häufig relativ gering und wichen in 9 Fällen um weniger als einen Faktor zwei voneinander ab. In neun Fällen war die mit Mischproben bestimmte $\sum CRQ$ um einen Faktor 2 höher als die mit Stichproben bestimmte und in zwei im Kanton Freiburg liegenden Fällen wurde für Stichproben ein um mehr als einen Faktor 2 höheres Risiko bestimmt. Einer der zwei Fälle von erhöhten Risiken in Stichproben war der Bainoz. Dort wurde das höchste Risiko aller Einzugsgebiet-Jahr-Kombinationen bestimmt basierend auf einer in der Mischprobe nicht nachgewiesenen erhöhten Konzentration von 17-alpha-Ethinylestradiol. Im Median der 20 Standort-Jahr-Kombinationen lag das Verhältnis von Misch- zu Stichproben- $\sum CRQ$ bei 1.6 (Tabelle 6). Damit liegt der Median zwar ein wenig höher als der Median bei den Jahresmittelwerten der Konzentrationen (Tabelle 4), aber die Quartile bzw. das 10. und 90. Perzentil liegen deutlich weniger weit auseinander als bei den Konzentrationen. Wird die Mischprobe mit dem höchsten $\sum CRQ$ für die Beurteilung herbeigezogen, sind die $\sum CRQ$ der Mischproben an allen Standorten höher als die der Stichproben. Im Median liegt das Verhältnis der $\sum CRQ$ bei 9 und selbst das 10. Perzentil weist noch ein Verhältnis von 1.6 auf.

Tabelle 6: Quantile des Verhältnisses der Summe chronischer Risikoquotienten von Misch- ($\sum CRQ_{\text{Misch}}$) zu Stichproben ($\sum CRQ_{\text{Stich}}$) bzw. der Mischprobe mit dem höchsten $\sum CRQ$ ($\sum CRQ_{\text{Misch, max}}/\sum CRQ_{\text{Stich}}$)

Substanzgruppe	10.	25.	Median	75.	90.
$\sum CRQ_{\text{Misch}}/\sum CRQ_{\text{Stich}}$	0.54	0.79	1.61	5.22	5.65
$\sum CRQ_{\text{Misch, max}}/\sum CRQ_{\text{Stich}}$	1.63	3.04	9.02	19.51	57.52

Die CQK der Substanzen des kombinierten Datensatzes reichten von 0.037 ng/L (17-alpha-Ethinylestradiol) bis 1.5 mg/L (AMPA), deckten also mehr als 7 Größenordnungen ab. Als Folge davon wurde die Gesamtbewertung häufig von einzelnen Substanzen dominiert. In 14 von 20 Fällen gingen mehr als 50% der Gesamttoxizität von einer Substanz aus, und zwar klar am häufigsten von den beiden Arzneimitteln Ibuprofen (CQK 11 ng/L) und Diclofenac (CQK 50 ng/L).

Es ist zu beachten, dass die Auswahl der mit beiden Probenahmestrategien gemessenen Substanzen je nach Standort sehr unterschiedlich ist. Gerade die für die Beurteilung der Wasserqualität häufig dominierenden Pyrethroide wurden nur mit Misch-, aber nicht mit Stichproben untersucht und sind daher nicht in die Auswertung eingeflossen. Auch das überlappende Stoffspektrum war relativ begrenzt. Für eine vollständige, auch alle aktuell eingesetzten Insektizide umfassende Beurteilung, dürften sich deutliche höhere $\sum CRQ$ ergeben, als die in Abbildung 6 ersichtlichen.

Fazit ökotoxikologische Beurteilung: Im untersuchten kombinierten Datensatz lagen die mit Mischproben bestimmten und über alle Substanzen aggregierten Risiken im Median 60% höher als mit Stichproben. Von den 20 Standort-Jahr-Kombinationen wurde in neun Fällen ein um mehr als ein Faktor 2 höher liegendes Risiko für die mit Mischproben bestimmten Werte bestimmt und in zwei Fällen ein um mehr als ein Faktor 2 tiefer liegendes Risiko. Wird das Risiko für Mischproben nicht anhand des Jahresmittelwerts, sondern anhand der Mischprobe mit der höchsten Summe der Risikoquotienten bestimmt, ergeben sich besonders ausgeprägte Unterschiede zum mit Stichproben bestimmten Jahresmittelwert. Im Median liegen die Risiken mit Mischproben dann einen Faktor 9 höher.

3.4. Trenddetektion

Der Einfluss der Probenahmestrategie auf die Trenddetektion wurde für mehrere Substanzen an der Rheinüberwachungsstation und für drei Substanzen (Terbutylazin, Fluopyram und Thiacloprid) im Eschelisbach untersucht.

3.4.1. RÜS

Am Beispiel Metolachlor wird exemplarisch dargestellt, wie sich die zwei unterschiedlichen Probenahmestrategien auf die Trenddetektion an der RÜS auswirken. Abbildung 7 zeigt die Dynamik der Metolachlor-Konzentration an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte visualisieren einzelne Messwerte, ein Beispiel für monatliche Tagesmischproben. Die Metolachlor-Konzentration zeigt über den gesamten Zeitraum keinen eindeutigen Trend. Die kurzfristige Streuung der Konzentration ist im Vergleich zum langfristigen Verlauf deutlich ausgeprägter, was sich in der Streuung der Tagesmischprobenwerte widerspiegelt. Diese Variabilität führt dazu, dass die Jahresmittelwerte für dasselbe Jahr je nach gewählter Tagesmischprobenbensequenz (Tagesmischprobenbensequenz = alle Tagesmischproben eines bestimmten Tages im Monat) unterschiedlich ausfallen können. Somit beeinflusst die Probenbensequenz die berechneten Jahresmittelwerte, welche die Datengrundlage für die

Trenddetektion bilden.

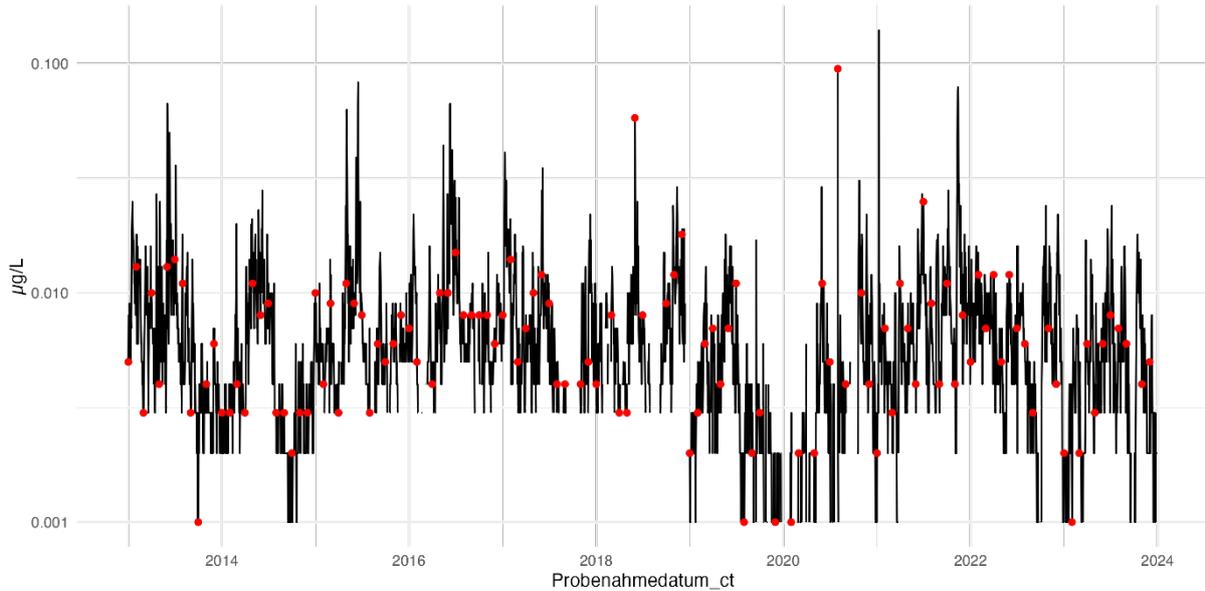


Abbildung 7: Mittlere Tageskonzentration von Metolachlor auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar.

Abbildung 8 zeigt für Metolachlor die auf Basis der Jahresmittelwerte berechneten Regressionsgeraden (grau) für alle Tagesmischprobensequenzen. Deutlich erkennbar ist, dass unterschiedliche Tagesmischprobensequenzen zu verschiedenen Regressionsgeraden führen. Diese unterscheiden sich nicht nur in der Steigung, sondern teilweise auch im Vorzeichen.

Bei den Zweiwochenmischproben werden grundsätzlich alle Tage des Jahres erfasst, weshalb der genaue Zeitpunkt der Probenahme keine grosse Rolle spielt. Geringfügige Verschiebungen können lediglich zu Beginn oder am Ende des Jahres auftreten, abhängig davon, welche Tage vor oder nach dem Jahreswechsel einbezogen werden. Dies führt zu stabilen Jahresmittelwerten, was zu zuverlässigeren Ergebnissen in der Trenddetektion führt.

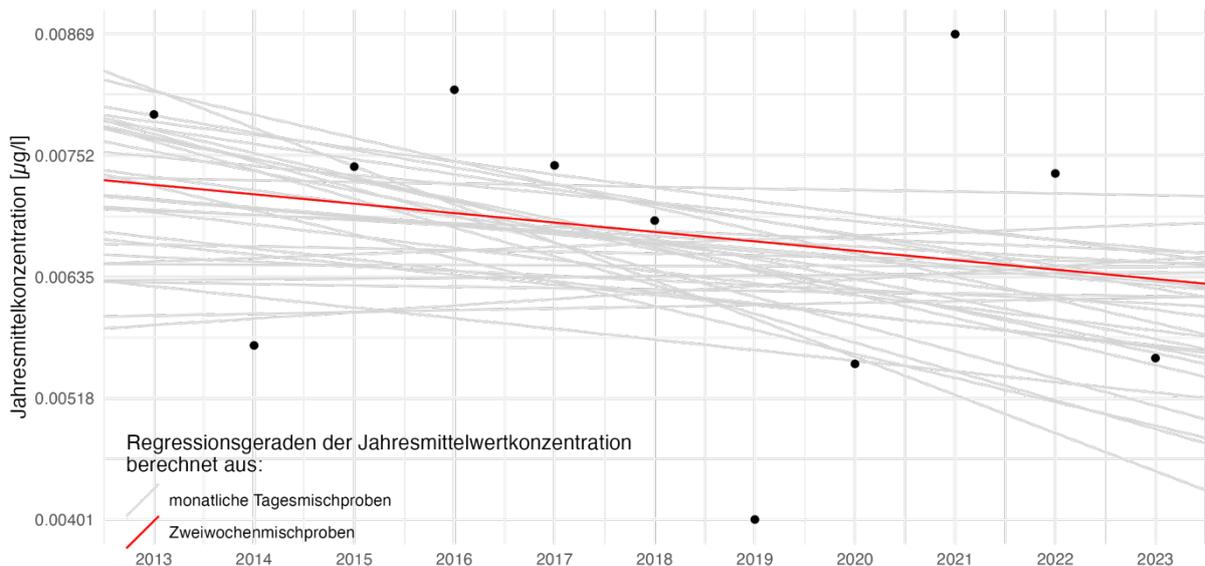


Abbildung 8: Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der Metolachlor-Konzentrationen an der RÜS für 2013-2023 auf der Log-Skala. Rote Linie: Regression basiert auf Jahresmittelwerten von Zweiwochenmischproben. Graue Linien: Regression basiert auf monatlichen Tagesmischproben von verschiedenen Tagesmischprobensequenzen. Schwarze Punkte: Jahresmittelwerte der Metolachlor-Konzentrationen.

Abbildung 8 legt nahe, dass Metolachlor gemäss beiden Probenahmestrategien einen schwachen, negativen Trend aufweist. Nur wenige Regressionen, die auf den Jahresmittelwerten monatlicher Tagesmischprobensequenzen basieren, zeigen eine positive Steigung.

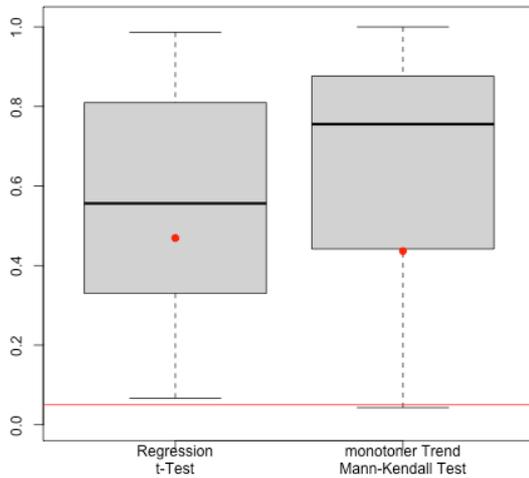


Abbildung 9: Verteilung der p-Werte aus zwei statistischen Tests zum Nachweis eines Trends für Metolachlor. Die p-Werte stammen aus dem t-Test der Regression zur Detektion eines linearen Trends sowie aus dem Mann-Kendall-Test zur Detektion eines monotonen Trends. Die Boxplots zeigen die Verteilung der p-Werte der verschiedenen Tagesmischprobensequenzen. Die roten Punkte zeigen die p-Werte der Zweiwochenmischproben. Die horizontale rote Linie markiert das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

Die p-Werte der Regressionsanalyse dürfen nur dann interpretiert werden, wenn die Messwerte normalverteilt um die Regressionsgerade streuen. Die Datengrundlage für die Regressionen bilden Jahresmittelwerte, die gemäss dem Zentralen Grenzwertsatz aus der Statistik zumindest asymptotisch normalverteilt sind. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Voraussetzungen erfüllt sind. Bei punktuellen Überprüfungen der Voraussetzungen mittels Residuenanalyse konnten keine relevanten Verletzungen festgestellt werden. Zusätzlich bestätigt der nichtparametrische Mann-Kendall-Test zur Detektion monotoner Trends dieses Ergebnis. Dies wird auch in Abbildung 9 verdeutlicht. Beim Mann-Kendall-Test ist die Zeitreihe nur bei einer Tagesmischprobensequenz schwach signifikant.

Gilt dies auch für Substanzen, deren Konzentrationsdynamik deutlich von derjenigen von Metolachlor abweicht? In Abbildung 10 ist die Konzentrationsdynamik von Carbamazepin dargestellt, einschliesslich einer Tagesmischprobensequenz, die wiederum durch rote Punkte gekennzeichnet ist. Im Vergleich zu Metolachlor wird die Streuung der Carbamazepin-Messwerte im Wesentlichen durch den langfristigen Konzentrationsverlauf (hier abnehmend) bestimmt. Die kurzzeitige Streuung ist deutlich geringer. Dies bedeutet, dass der langfristige Konzentrationsverlauf eine entscheidende Rolle für die Berechnung der Jahresmittelwerte spielt, wodurch sich Jahresmittelwerte aus unterschiedlichen Tagesmischprobensequenzen weniger stark unterscheiden als bei Metolachlor, dessen Konzentrationsdynamik von kurzzeitigen Schwankungen dominiert wird.

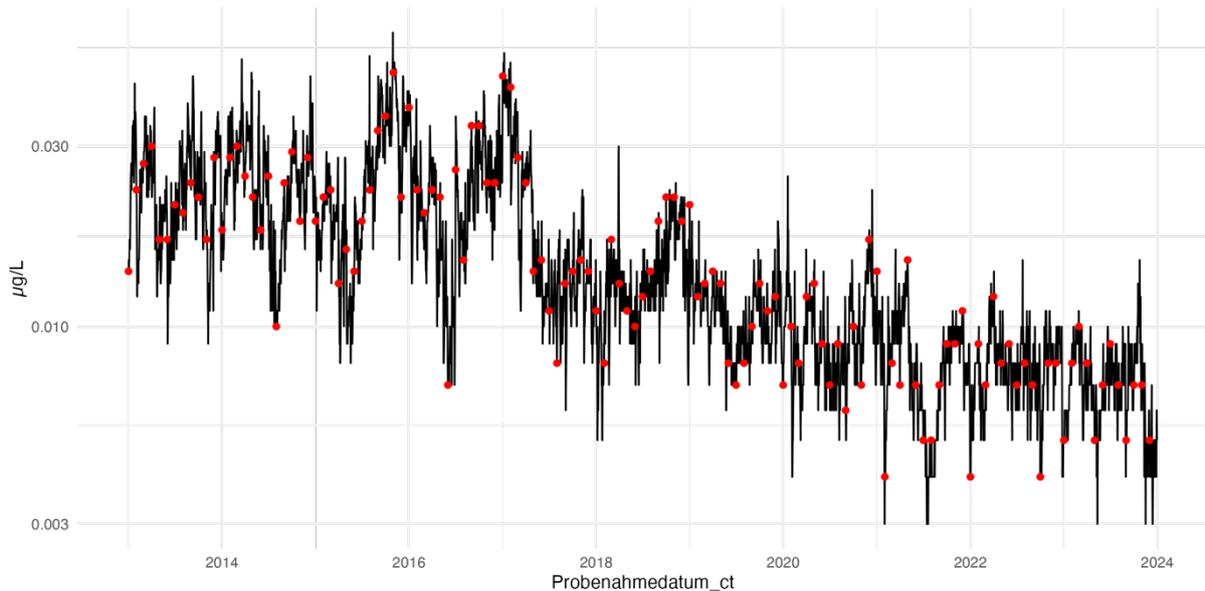


Abbildung 10: Mittlere Tageskonzentration von Carbamazepin auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar.

Die geringere Streuung der berechneten Jahresmittelwerte aus den Tagesmischprobensequenzen führt dazu, dass auch die Streuung der Regressionsgeraden im Vergleich zu Metolachlor deutlich geringer ausfällt (siehe Abbildung 11).

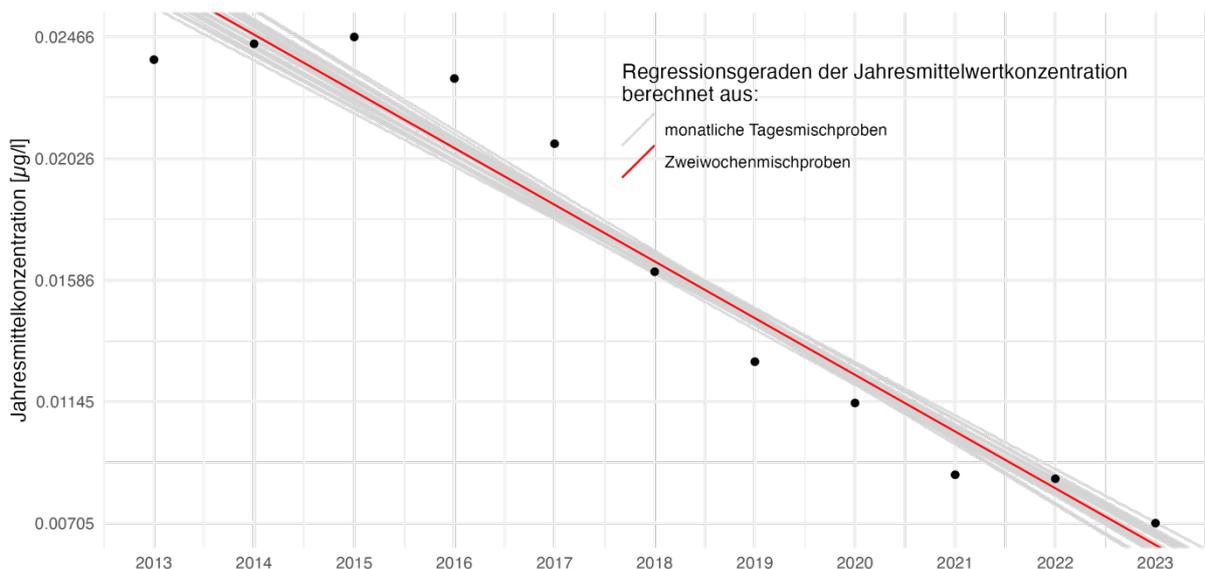


Abbildung 11: Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der Carbamazepin-Konzentrationen an der RÜS für 2013-2023 auf der Log-Skala. Rote Linie: Regression basiert auf Jahresmittelwerten von Zweiwochenmischproben. Graue Linien: Regression basiert auf monatlichen Tagesmischproben von verschiedenen Tagesmischproben-sequenzen. Schwarze Punkte: Jahresmittelwert der Carbamazepin-Konzentrationen, welche aus Zweiwochenmischproben berechnet wurden.

Unabhängig von der Probenahmestrategie und der verwendeten Methode für die Trenddetektion (t-Test in der Regression oder Mann-Kendall-Test) wird für Carbamazepin stets ein signifikant negativer Trend detektiert ($\alpha = 0.05$; siehe Abbildung 12).

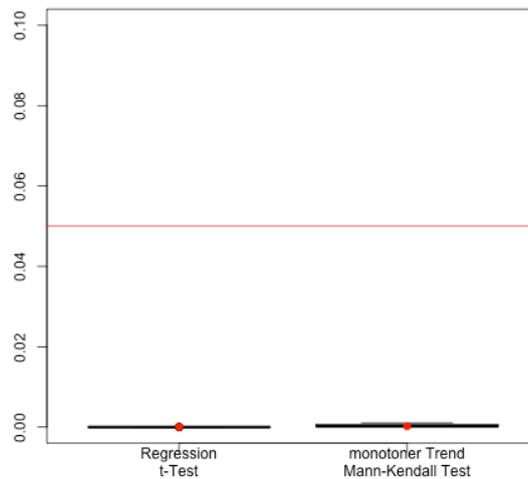


Abbildung 12: Verteilung der p-Werte von zwei statischen Tests für den statistischen Nachweis eines Trends von Carbamazepin. Die p-Werte stammen aus dem t-Test der Regression zur Detektion eines linearen Trends und aus dem Mann-Kendall-Test zur Detektion eines monotonen Trends. Die Boxplots zeigen die Verteilung der p-Werte der unterschiedlichen Tagesmischprobensequenzen. Die roten Punkte zeigen die p-Werte für die Zweiwochenmischproben. Die horizontale, rote Linie zeigt das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

Die gleichen Analysen wurden auch für die folgenden Substanzen Isoproturon, Dimethenamid, Chlortoluron, MTBE, Acesulfam und Sucralose durchgeführt. Dabei ergaben sich keine neuen Erkenntnisse bezüglich der Auswirkung der Probenahmestrategie auf die Trenddetektion. Es wurde jedoch festgestellt, dass mit einem Anstieg des Anteils von Messwerten unterhalb der BG die Streuung der Jahresmittelwerte auf Basis der Tagesmischprobensequenzen zunimmt. Die Darstellungen zur Konzentrationsdynamik, den Regressionsgeraden sowie zur Verteilung der p-Werte für beide Methoden der Trenddetektion sind im Anhang C zu finden.

Fazit zur Trenddetektion an der RÜS

Die Analyse zeigt, dass Jahresmittelwerte der Konzentrationen, die auf monatlichen Tagesmischprobensequenzen basieren, eine deutlich höhere Variabilität aufweisen können als jene, die auf Zweiwochenmischproben beruhen. Das bedeutet, dass bei der Nutzung von Tagesmischprobensequenzen als Datengrundlage die Unsicherheit in der Trendanalyse erhöht ist, was das Risiko von Fehlschlüssen hinsichtlich des langfristigen Konzentrationsverlaufs erhöht. Die Trenddetektion für einen monotonen Verlauf der Jahresmittelwerte ist somit zuverlässiger, wenn Zweiwochenmischproben anstatt Tagesmischprobensequenzen verwendet werden.

Die angewendeten Methoden zur Trenddetektion (Regressionsanalyse und Mann-Kendall-Test) führen für beide Probenahmestrategien zu vergleichbaren Ergebnissen, solange der langfristige Konzentrationsverlauf den grössten Teil der Konzentrationsdynamik bestimmt und der Anteil der kurzzeitigen Variabilität sowie die Anzahl Messungen unter der BG gering sind.

Falls jedoch die kurzzeitige Variabilität dominiert oder ein signifikanter Anteil der Messwerte unter der BG liegt, ist davon auszugehen, dass die Trenddetektion für die Probenahmestrategie auf Basis von Tagesmischprobensequenzen schnell an Aussagekraft verliert. Im Gegensatz dazu erweist sich die Probenahmestrategie, die auf den Zweiwochenmischproben basiert, als robuster, da sie durch die Mittelwertbildung besser mit hoher kurzzeitiger Variabilität und vielen Messwerte unter der BG umgehen kann. Dadurch liefert sie insgesamt verlässlichere Ergebnisse.

3.4.2. Eschelisbach

Der Eschelisbach repräsentiert ein kleines Fließgewässer in einem intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebiet mit Pestizidbelastung.

Abbildung 13 veranschaulicht dies anhand des Konzentrationsverlaufs von Thiacloprid (blaue Kurve) zwischen Ende Mai und Anfang Juli 2019. Die Daten zeigen nur wenige, kurze Phasen mit abrupten, starken Konzentrationsanstiegen, gefolgt von einem schnellen, fast exponentiellen Rückgang, die in längere Phasen übergehen mit Konzentrationen unter der BG. Thiacloprid ist ein Insektizid zur Bekämpfung von Acker- und Obstschädlingen.

Da der Messzeitraum mit hochaufgelösten Daten nur knapp 7 Wochen umfasst, wurde versucht, diese Dynamik durch eine Simulation abzudecken.

Abbildung 13 zeigt eine entsprechende Realisation (gelbe Kurve), bei der alle 20 Minuten ein simulierter Wert berechnet wurde. Die simulierten Werte widerspiegeln die stochastische Struktur (Intervalllänge zwischen Konzentrationspeaks sowie deren Häufigkeit und Intensität) der beobachtenden Konzentrationen.

Die Dynamik wird sowohl in Bezug auf die kurzzeitigen Schwankungen als auch auf die Peakhöhen gut widerspiegelt. In dieser Realisation treten die simulierten Peaks tendenziell etwas früher auf, was jedoch von Realisation zu Realisation variiert.

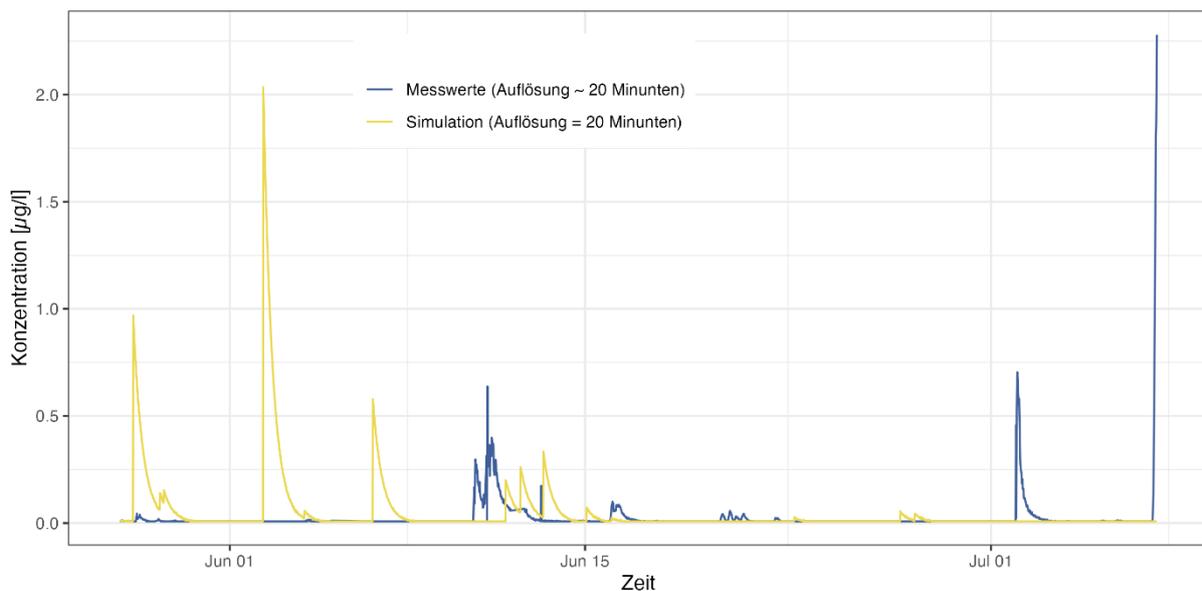


Abbildung 13: Gemessene (blau) und simulierte (gelb) Thiacloprid-Konzentrationen im Eschelisbach mit einer Auflösung von 20 Minuten, ab Ende Mai bis Anfang Juli 2019.

Um Thiacloprid über den gesamten Jahresverlauf zu simulieren, wurden die NAWA-Mischproben (in der Regel im 3.5- oder 14-tägigen Rhythmus) herangezogen. Die entsprechende Messreihe von Anfang 2019 bis Dezember 2022 ist in Abbildung 14 dargestellt (blaue Kurve). Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass hohe Konzentrationen und starke Fluktuationen eher während der Vegetationsphasen (Mitte März bis Mitte Oktober) auftreten und deutlich weniger in den Winterhalbjahren. Dies wurde entsprechend in der Simulation berücksichtigt. Im Jahr 2022 geht die gemessene Konzentration stark zurück. Dieser Rückgang wurde in der Simulation nicht berücksichtigt, da die Basissimulation von konstanten Werten ausgeht und der Rückgang erst über einen Trend modelliert wird.

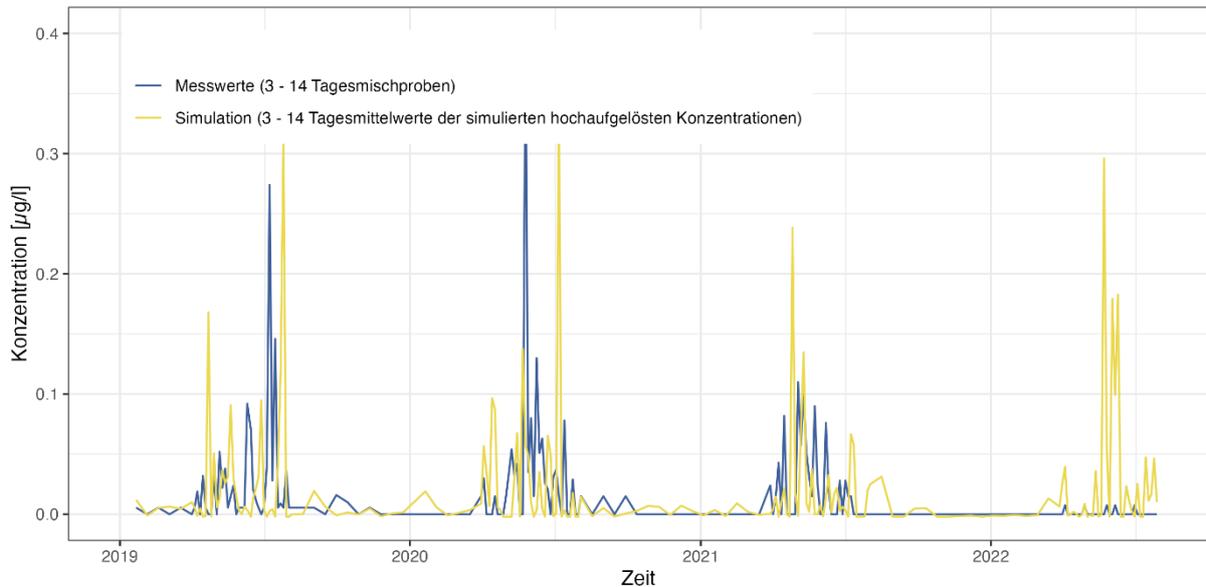


Abbildung 14: Vergleich der gemessenen (blau) und der simulierten (gelb) Thiachlopridkonzentrationen im Eschelsbach für die 3.5 und 14-Tagesmischproben zwischen Ende Mai und Anfang Juli 2019. Die dargestellten Simulationswerte stammen aus einer einzelnen Realisation und wurden analog zu den gemessenen Mischproben über die entsprechenden Zeitintervalle gemittelt..

Zum Vergleich wird in der Abbildung auch eine Realisation der simulierten Thiachlopridkonzentration gezeigt, wobei die ursprünglich hochaufgelösten Simulationsdaten (20-Minuten-Auflösung) über die Intervalle der realen Mischproben gemittelt wurden (gelbe Kurve in der Abbildung 14). Es ist ersichtlich, dass die gemittelten Werte der Simulation eine ähnliche Dynamik aufweisen wie die gemessenen Werte.

Die Simulation der Thiachloprid-Konzentration basiert auf einem rein stochastischen Ansatz. Daher sind punktuelle Vergleiche zwischen den gemessenen und simulierten Konzentrationen nicht geeignet, um die Qualität der Simulation zu bewerten. Ziel der Simulationen war es, die Konzentrationsdynamik von Thiachloprid nachzubilden, also die kurzfristige Variabilität und die Muster des mehrjährigen Konzentrationsverlaufs zu simulieren. Diese Simulation dient als Grundlage für die Evaluation der Probenahmestrategien in einem Fließgewässer, dass sich in Bezug auf die Konzentrationsdynamik deutlich vom Rhein (RÜS-Daten) unterscheidet.

Abbildung 15 zeigt die Performance der Trenddetektion mittels Regression für beide Probenahmestrategien in Abhängigkeit von der Trendstärke. Der Anteil korrekt detektierter Trends in den simulierten Thiachloprid-Konzentrationen ist bei Zweiwochenmischproben unabhängig von der Trendstärke deutlich höher als bei Stichprobensequenzen. Mit dem Mischproben-Probenahmen können Trends bereits ab einer Stärke von 5 % in 50 % der Fälle korrekt erkannt werden, bei einer Trendstärke von 15 % sind es nahezu 100 %.

Im Gegensatz dazu liegt der Anteil korrekt erkannter Trends bei Stichprobensequenzen deutlich niedriger. Ein Trend von 5 % wird hier nur in etwa 10 % der Fälle korrekt erkannt. Selbst bei einem starken Trend von 20 % werden mit Stichproben weniger als 25 % der Fälle richtig detektiert.

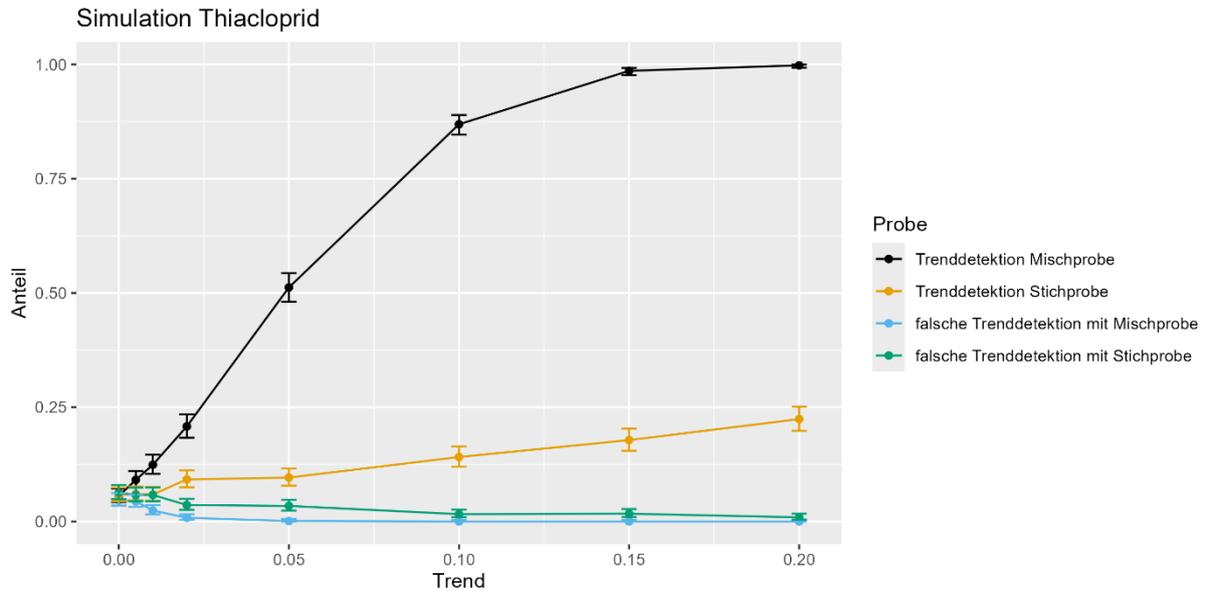


Abbildung 15: Anteil korrekt detektierter Trends für Thiacloprid mittels einfacher, linearer Regression in Abhängigkeit von der Trendstärke für Zweiwochenmischproben (schwarz) und Stichprobensequenzen (orange). Zudem ist der Anteil an falsch detektierten Trends für Mischproben (blau) und Stichprobensequenzen (grün) dargestellt. Pro Trendstärke wurden 1000 hochaufgelöste Messreihen über 10 Jahre für Thiacloprid simuliert.

Die Ergebnisse des Mann-Kendall-Tests sind ähnlich, jedoch zeigt dieser Test allgemein eine geringere Macht. Stärkere Trends können mit Mischproben dennoch zuverlässig detektiert werden, während dies mit Stichproben kaum möglich ist (siehe Abbildung 16).

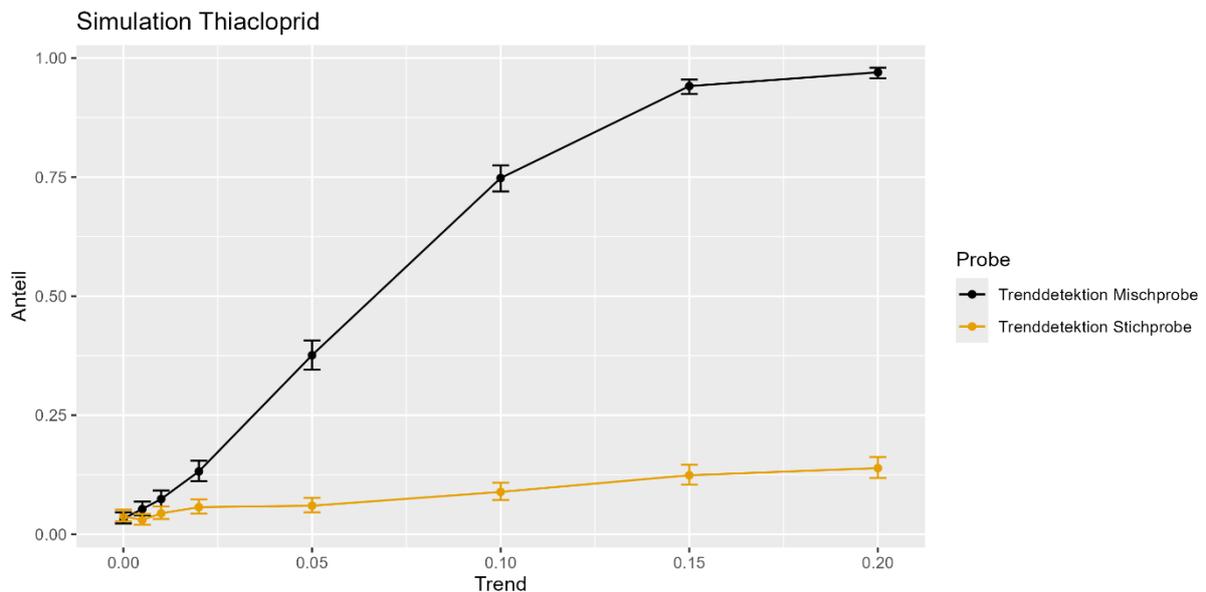


Abbildung 16: Anteil korrekt detektierter Trends für Thiacloprid mittels Mann-Kendall-Test in Abhängigkeit von der Trendstärke für Zweiwochenmischproben (schwarz) und Stichprobensequenzen (orange). Pro Trendstärke wurden 1000 hochaufgelöste Messreihen über 10 Jahre für Thiacloprid simuliert.

Die Ergebnisse für Terbutylazin sind ähnlich, jedoch ist der Trend hier noch schwerer zu detektieren. Mit Zweiwochenmischproben gelingt dies bei einer Trendstärke von 20 % in etwa 80 % der Fälle, während mit Stichproben ein solcher Trend praktisch nicht erkannt wird (weniger als 10 % der Fälle). Fluopyram hingegen ist einfacher zu detektieren. Mit Mischproben kann ein Trend von 5 % in fast 100 % der Fälle erkannt werden. Bei Stichproben gelingt dies immerhin in etwa 80 % der Fälle bei einer Trendstärke von 20 % (siehe Anhang D).

Die deutlich bessere Performance der Mischproben-Probenahmestrategie für Terbutylazin und Thiaclopid im Vergleich zu Fluopyram lässt sich durch das ausgeprägte Konzentrationsmuster dieser Substanzen erklären. Die Konzentrationen von Terbutylazin und Thiaclopid ausserhalb der Applikationsphasen liegen oft unter der BG, was die Streuung der berechneten Jahresmittelwerte erhöht, falls diese überhaupt berechnet werden können. Dies führt zu ungenaueren Schätzungen der Regressionssteigungen und damit zu Tests mit geringerer Macht.

Ein Grund, warum die Trenddetektion bei Stichproben für Fluopyram vergleichsweise gut funktioniert, liegt am relativ hohen Grundniveau der Substanz. Bei Terbutylazin und Thiaclopid hingegen ist das Grundniveau niedriger, wodurch die Effekte der Konzentrationsspitzen stärker ins Gewicht fallen.

Fazit Simulation Eschelisbach:

Die Ergebnisse zeigen, dass die Simulation gut geeignet ist, um die Zuverlässigkeit von Trenddetektionen bei unterschiedlichen Probenahmestrategien und Trendstärken zu untersuchen. Wie erwartet, steigt die Zuverlässigkeit der Trenddetektion mit zunehmender Trendstärke. Die Detektion mittels Regressionsanalyse ist dabei jeweils etwas besser als mit dem Mann-Kendall-Test.

Die Simulationen von Fluopyram, Terbutylazin und Thiaclopid zeigen, dass die Trenddetektion bei Substanzen mit hoher Konzentrationsdynamik mittels Mischproben deutlich zuverlässiger ist als mit Stichproben. In den untersuchten Szenarien erwies sich die Trenddetektion auf Basis der Jahresmittelwerte einer zehnjährigen Messreihe bei Mischproben als etwa viermal so zuverlässiger wie bei Einzelstichproben.

4. Schlussfolgerungen und Empfehlungen

Anhand der drei untersuchten Datensätze und den auf zwei Datensätzen aufbauenden Modellierungen lassen sich klare Schlussfolgerungen bezüglich der für zwei Probenahmestrategien untersuchten Aspekte Anzahl nachgewiesener Substanzen, mittlere Konzentration, ökotoxikologische Beurteilung und Trenddetektion ziehen.

Mit Stichproben werden tendenziell weniger Substanzen nachgewiesen als mit Mischproben. Die Unterschätzung lag bei den untersuchten Datensätzen im Median bei 16% bzw. 33% und erreichte an einem Standort einen Faktor 4.

Auch die mittlere Konzentration wurde in den untersuchten Datensätzen im Fall von Stichproben unterschätzt. Im zeitlich hochaufgelösten Datensatz des Eschelisbachs lag die Unterschätzung des Monatsmittelwerts im Median bei 70% und im kombinierten Datensatz wurde das Jahresmittel im Median um 35% unterschätzt. Die Unterschätzung ist bei Substanzgruppen mit dynamischeren Einträgen wie den Pflanzenschutzmitteln deutlich ausgeprägter als bei Substanzgruppen mit kontinuierlichen Einträgen. Die Verteilung der Abweichungen ist sehr schief, d.h. in Fällen bei denen mit Mischproben höhere Werte bestimmt werden sind die Abweichungen deutlich grösser, als wenn mit Stichproben höhere Werte bestimmt werden.

Als Folge davon wird auch das durch die ökotoxikologische Beurteilung ausgewiesene Risiko mit Stichproben tendenziell unterschätzt. Bei der ökotoxikologischen Beurteilung ist die Verteilung der Abweichungen aber etwas weniger schief. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Gesamtbeurteilung in der Regel von wenigen Substanzen dominiert wird und dass es sich im vorliegenden Datensatz – vermutlich auch wegen des eher geringen Anteils an Insektiziden – häufig um vergleichsweise kontinuierlich eingetragene Arzneimittel wie Diclofenac und Ibuprofen handelt.

Stichproben führen nicht nur zu einer Unterschätzung von Konzentrationsmittelwert und Belastung, sondern auch zu einer erhöhten Variabilität. Als Folge davon lassen sich Trends für eine Zu- oder Abnahme von Einträgen weniger schnell erkennen bzw. im Fall von geringfügigen Verbesserungen sogar gar nicht oder erst nach Jahrzehnten.

Wie stark diese Grössen unterschätzt werden, hängt davon ab, wie dynamisch die Substanzen eingetragen werden bzw. wie langschwänzig die Verteilung der Konzentrationen ist. Während sich für Substanzen die kontinuierlich, etwa über den Einsatz in Haushalten oder bei sich in der Umwelt bildenden Transformationsprodukten, in Gewässer gelangen nur minimale Unterschiede in Bezug auf Anzahl Nachweise und die geschätzten mittleren Konzentrationen zeigen, sind diese bei dynamisch eingetragenen Substanzen wie z.B. Pflanzenschutzmitteln sehr ausgeprägt.

Der Effekt der Gewässergrösse konnte anhand der vorliegenden Datensätze aufgrund ihrer Heterogenität nicht systematisch untersucht werden.

Aus der Studie lassen sich folgende Empfehlungen ableiten:

- 1) Je dynamischer die Konzentrationsverläufe sind bzw. je langschwänziger die Verteilung der Konzentrationen ist, desto mehr Vorteile haben Mischproben als Probenahmestrategie. Mit Mischproben kann eine höhere Anzahl Substanzen nachgewiesen werden, die echte mittlere Konzentration erfasst werden und somit eine bessere ökotoxikologische Beurteilung erfolgen im Vergleich zu Stichproben.
- 2) In der vorliegenden Studie wurde der in der Schweiz etablierte Ansatz von Zweiwochenmischproben mit dem in vielen EU-Mitgliedstaaten angewendeten Ansatz von monatlichen bzw. vierteljährlichen Stichproben verglichen. Der Schweizer

Ansatz zeigt, dass mit doppelt so vielen Proben ein kompletter Jahresdatensatz generiert werden kann, welcher eine korrekte Erfassung insbesondere von dynamisch eingetragenen Stoffen erlaubt.

- 3) Stichproben haben den Nachteil, dass deutlich ausgeprägtere Unterschiede und/oder deutlich längere Zeitreihen nötig sind, um Trends zu detektieren. Daher können mit Mischproben leichter und schneller Aussagen zur zeitlichen Entwicklung der Wasserqualität gemacht werden.

5. Literatur

Ashauer R., Kuhl R., Zimmer E., Junghans M. (2020). Effect modeling quantifies the difference between the toxicity of average pesticide concentrations and time-variable exposures from water quality monitoring. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 39, 2158-2168.

CIS (Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC)) (2019). CIS Guidance Document No. 27. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, 210 S.

Duffek A. (2025). Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive - Final Draft Guidance on the frequency of chemical monitoring in surface waters, 35 S.

EPA (2009). Statistical Analysis of Groundwater Monitoring Data at RCRA Facilities, Unified Guidance. EPA 530/R-09-007, March 2009. Office of Resource Conservation and Recovery Program Implementation and Information Division. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. Chapter 15.

EU-WRRL. Wasserrahmenrichtlinie – Richtlinie 2000/60/EG.

SR 814.201 (1998). Gewässerschutzverordnung , Stand 1. Januar 2025.

la Cecilia D., Dax A., Ehmman H., Koster M., Singer H., Stamm C. (2021). Continuous high-frequency pesticide monitoring to observe the unexpected and the overlooked. *Water. Res. Water Research*, X 13, 100125

Halbach K. Möder M., Schrader S., Liebmann L., Schäfer R.B., Schneeweiss A., Schreiner V.C., Vormeier P., Weisner O., Liess M., Reemtsma T. (2021). Small streams – large concentrations? Pesticide monitoring in small agricultural streams in Germany during dry weather and rainfall, *Water Research*, 203, 117535.

Helsel D. R. (2012): Statistics for censored environmental data using Minitab and R, 2nd ed., Wiley series in statistics in practice, 343 S.

Junghans M., Kuhl R., Zimmer E., Ashauer R., Werner I. (2017). Praxistaugliche Beurteilungen von kurzzeitigen Peaks. Studie im Auftrag des BAFU. Oekotoxzentrum Eawag-EPFL, Dübendorf.

Kalbfleisch J. D., Prentice R. L. (2011). The statistical analysis of failure time data. John Wiley & Sons.

Liess M., Liebmann L., Vormeier P., Weisner O., Altenburger R., Borchardt D., Brack W., Chatzinotas A., Escher B., Foit K., Gunold R., Henz S., Hitzfeld K. L., Schmitt-Jansen M., Kamjunke N., Kaske O., Knillmann S., Krauss M., Küster E., Link M., Lück M., Möder M., Müller A., Paschke A., Schäfer R. B., Schneeweiss A., Schreiner V. C., Schulze T., Schürmann G., von Tümpling W., Weitere M., Wogram J., Reemtsma T. (2021). Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams. *Water Research* 201,117262.

Millard S. P., Neerchal N. K., Dixon P. (2012). Environmental Statistics with R, Second Edition, Chapman & Hall/CRC Applied Environmental Statistics.

Pohlert T. (2023). trend: Non-Parametric Trend Tests and Change-Point Detection. R package version 1.1.6, <https://CRAN.R-project.org/package=trend>.

Spycher S., Teichler R., Vonwyl E., Longrée P., Stamm C., Singer H., Daouk S., Doppler T., Junghans M. (2019): Anhaltend Hohe PSM-Belastungen in Bächen, *Aqua & Gas*, 4, 14-25.

Therneau T. (2024). A Package for Survival Analysis in R. R package version 3.6-
<https://CRAN.R-project.org/package=survival>.

UBA (2022). Umsetzung des Nationalen Aktionsplans zur nachhaltigen Anwendung von Pflanzenschutzmitteln (NAP) – Pilotstudie zur Ermittlung der Belastung von Kleingewässern in der Agrarlandschaft mit Pflanzenschutzmittel-Rückständen, UBA-Texte 07/2022, Abschlussbericht von M. Liess *et al.*, 319 S.

Weber N., Lutterbach J., Hufnagl C., Kittlaus S., Zessner M., Zoboli O. (2024). StraMoS - Endbericht. Probenahme Strategien für unterschiedliche Aspekte des Monitorings von Spurenstoffen in Gewässern. Wien, 2. Dezember 2024

Wittmer I., Junghans M., Singer H., Stamm C. (2014). Mikroverunreinigungen – Beurteilungskonzept für organische Spurenstoffe aus diffusen Einträgen. Studie im Auftrag des BAFU. Eawag, Dübendorf.

Xing Z., Chow L, Rees H., Meng F., Li S., Ernst B, Benoy G., Zha T., Hewitt L. M. (2013): Influences of Sampling Methodologies on Pesticide-Residue Detection in Stream Water, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 64, 208–218.

Anhang

Anhang A: Eigenschaften der Einzugsgebiete des kombinierten Datensatzes

Tabelle 7: Namen der von den Kantonen Freiburg (erste 10 Zeilen), Waadt (nächste 5 Zeilen grau schattiert) und Zürich (letzte Zeile) untersuchten Gewässer. Grösse, anteilmässige Landnutzung und Anteil des Abwassers an der Niedrigwasserabflussmenge (Q347). Angaben zum Abwasseranteil nur zum Teil vorhanden.

Name	Fläche [km ²]	Anteil Siedlung [%]	Anteil Wiese [%]	Anteil Wald [%]	Anteil Acker [%]	Anteil Obst [%]	Anteil Reben [%]	Anteil Abwasser am Q347 [%]
Arbogne	71.9	10.3	19.9	25.9	42.6	1.0	0.0	14.7
Bainoz ^[1]	6.7	8	16	7	63	0	0	0
Bibera	52.9	12	12.4	23.8	50.5	1.1	0	0
Crausa	8.7	13	14.8	19.4	52.1	0.5	0	0
Galtera	43.2	9.2	35.8	16.6	37.5	0.7	0	0
Saane ^[2]	1313.8	6.3	41.4	33.3	7.9	0.2	0	4.1
Serbache	17.2	4.9	39.1	54.2	0.6	0.1	0	0
Sionge	44.1	17.5	51.3	20.8	10	0.1	0	0
Sonnaz	36.3	13	19.6	26.5	39.5	0.7	0	0
Taverna	52.6	11.4	27.7	17.4	42.1	1	0	0
Allaman, Le Coulet	105.3	7.1	19.2	52.2	18.5	0.8	1.0	6
Domdidier	428.9	9.7	25.8	25.3	37.7	0.9	0.0	18
Ecublens, Les Bois ^[1]	227.6	9.8	12.2	32.7	43.6	0.8	0.3	28
La Mauguettaz	105.4	7.0	13.5	27.8	50.9	0.5	0.0	10
Yverdon, Curtil-Maillet	476.3	7.3	16.9	35.0	23.0	0.4	0.3	7
Rheinsfelden ^[1]	417.2	34.0	9.5	26.0	27.4	0.9	0.1	48

^[1] Messstation auch für Nationale Beobachtung Oberflächengewässerqualität (NAWA TREND MV) genutzt. ^[2] Abwasseranteil des nächsthöheren Abschnittes der Saane + Verdünnung durch Zufluss des Gottéron

Tabelle 8: Namen Gewässer im Kanton Freiburg (FR) bzw. Probenahmestandorte im Kanton Waadt (VD) und Zürich (ZH), Jahr der Kampagne, Anzahl Stichproben, Anzahl Mischproben und Anzahl mit beiden Probenahmestrategien untersuchte Substanzen. Bei gewissen Standorten wurden abhängig von der Substanz eine unterschiedliche Anzahl Proben genommen. Die Zahl ohne Klammer gibt die für die meisten Substanzen vorliegende Anzahl Proben an. In Klammern für einzelne Substanzen des gleichen Gewässers vorliegende Anzahl Proben.

Name	Jahr	Quelle	Anzahl Stichproben	Anzahl Mischproben	Anzahl untersuchte Substanzen
Arbogne	2023	FR	8 (7)	16	81
Bainoz	2023	FR	12 (11)	26	81
Bibera	2020	FR	8	14	47
Crausa	2019	FR	9	17	47
	2023	FR	8 (7)	16	81
Galtera	2022	FR	9 (8)	18(16)	82
Saane	2019	FR	9	17	47
Serbache	2021	FR	9	18(19)	73
Sionge	2021	FR	9	18(19)	73
Sonnaz	2019	FR	9	17	47
	2023	FR	8 (7)	16	81
Taverna	2022	FR	7 (6)	18(16)	82
Allaman, Le Coulet	2018	VD	4	17 (16)	28
Domdidier	2018	VD	4	14(13)	29
Ecublens, Les Bois	2018	VD	5 (4)	25(23,24)	29
	2020	VD	4	14 (13)	17
La Mauguettaz	2018	VD	9 (6,7,8,13)	15(13,14)	102
Yverdon, Curtil-Maillet	2018	VD	4	17(16)	29
	2019	VD	4	19(17,18)	26
Rheinsfelden ^[1]	2018	ZH	6	11	66

^[1] Ohne mit abflussproportionalen Mischproben bestimmte Messwerte des ersten Halbjahres 2018.

Anhang B: Mittlere Konzentration über einen Monat

Beim MS2field-Datensatz liessen sich die mittleren mit Misch- bzw. Stichproben bestimmten Konzentrationen dadurch vergleichen, dass der Mittelwert bzw. der Median der Einzelproben bestimmt und ins Verhältnis gesetzt wurde. Die Mittelwerte wurden gemäss dem im Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Vorgehen bestimmt. Die Mediane wurden mit der auch für die Bestimmung der Mittelwerte verwendeten robust Regression on Order Statistics (rROS) und zusätzlich durch die Substitution mit der halben Bestimmungsgrenze geschätzt. Am Beispiel Thiocloprid mit einer Nachweishäufigkeit von 24.5% zeigt sich, dass der Median deutlich sensitiver auf den für den Umgang mit zensierten Daten gewählten Ansatz reagiert als der Mittelwert. So weicht der mit einer Substitution durch die halbe Bestimmungsgrenze (BG/2) geschätzte Mittelwert mit 20.7 ng/L nur geringfügig von den 19 ng/L ab, die mit robust Regression on Order Statistics (rROS) geschätzt wurden, während der Median mit 4 bzw. 1.8 ng/L sehr stark abweicht (Abbildung 17). Der anhand dieser Schätzungen bestimmte Quotient von Mittelwert und Median liegt bei 5 für BG/2 und bei 10 für rROS. Für Cyprodinil und Fenhexamid, die beiden anderen Substanzen mit Nachweishäufigkeit zwischen 20 und 50%, lag der Quotient im Bereich zwischen 2.9 und 34.9, wobei beim einen Wirkstoff rROS den höheren Quotienten hatte und beim anderen BG/2 (Tabelle 9 und Abbildung 18).

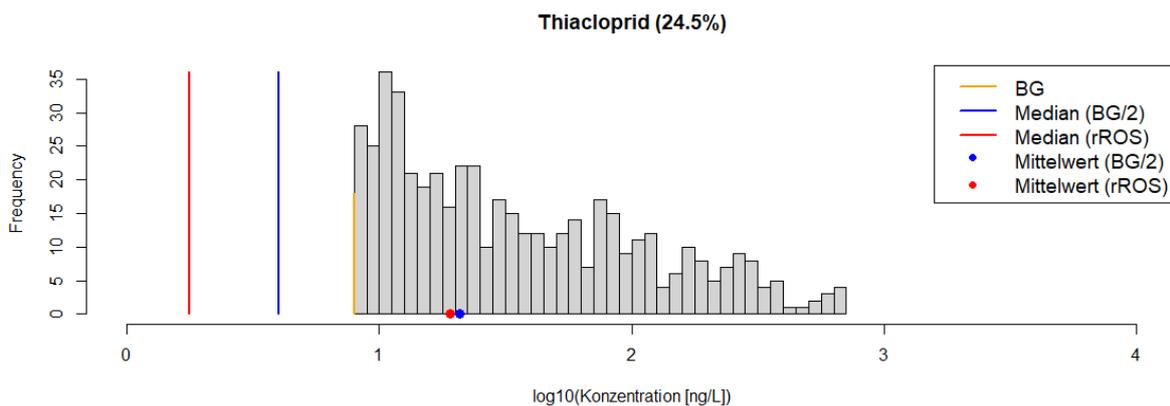


Abbildung 17: Verteilung der logarithmierten Konzentrationen der Einzelproben von Thiocloprid und des mittels zwei Zweiwochenmischproben ermittelten Mittelwerts. ● Mittelwert mit Substitution durch die halbe Bestimmungsgrenze. ● Mittelwert mit rROS (roter Punkt). — Median der Einzelproben mit Substitution durch die halbe Bestimmungsgrenze. — Median mit rROS. — Bestimmungsgrenze. Zahl in Klammer: Nachweishäufigkeit.

Die Schätzungen wurden auch für die Wirkstoffe mit Nachweishäufigkeiten unterhalb von 20% vorgenommen (Tabelle 9). Der Quotient von Mittelwert und Median ist bei diesen Wirkstoffen wieder tiefer als bei den drei Wirkstoffen mit Nachweishäufigkeiten zwischen 20 und 50%, aber weil bei diesen Wirkstoffen sowohl die Schätzungen für den Mittelwert als auch den Median unsicher sind, werden sie an dieser Stelle nicht weiter diskutiert.

Was den Umgang mit zensierten Daten betrifft, wurden die beiden in diesem Bericht verwendeten Methoden nämlich die Überlebensanalyse und rROS zusätzlich evaluiert, indem für Substanzen mit 100% Nachweishäufigkeit in MS2field bzw. im RÜS-Datensatz schrittweise die BG hochgesetzt wurde und dann der bekannte, wahre Mittelwert und der Median mit der statistischen Methode geschätzt wurden (Ergebnisse hier nicht dokumentiert). Beide Methoden konnten die Mittelwerte bis zu Nachweishäufigkeiten von 10-20% zuverlässig schätzen, insbesondere bei Daten aus der RÜS. Der mit rROS geschätzte Median wich jedoch relativ schnell vom wahren Wert ab. Hier müssten noch andere Methoden zu Schätzung des Medians getestet werden, um die Aussagen für Wirkstoffe mit

<50% fundiert abstützen zu können. Deshalb wurden im Fall des MS2field-Datensatzes im Abschnitt 3.2.1 nur Aussagen für Wirkstoffe mit Nachweishäufigkeiten >50% als vertrauenswürdig eingestuft und die übrigen Werte von Tabelle 9 nicht diskutiert.

Tabelle 9: Mittlere Konzentration über einen Monat für die im Rahmen von MS2field im Eschelisbach gemessenen Substanzen (Auswahl in 2.2.2 beschreiben, wobei fünf Wirkstoffe mit Nachweishäufigkeiten <1% hier nicht ausgewertet wurden). Für die grau hinterlegten letzten 8 Wirkstoffe sind wegen der niedrigen Nachweishäufigkeit unter 20% keine fundierten Schätzungen mehr möglich und auch für die drei Substanzen mit Nachweishäufigkeiten zwischen 20 und 50% sind nur zum Mittelwert, aber nicht zu den Quotienten fundierte Aussagen möglich. NWH: Nachweishäufigkeit, BG: Bestimmungsgrenze, $C_{\text{Subst}0}$: Mittlere Konzentration bei Substitution mit 0, $C_{\text{Subst BG/2}}$: Mittlere Konzentration bei Substitution mit der halben Bestimmungsgrenze, C_{rROS} : Mittlere Konzentration mit rROS, $\text{Quot}_{\text{Subst}0}$: Quotient von Mittelwert und Median bei Substitution mit 0, $\text{Quot}_{\text{Subst BG/2}}$: Quotient von Mittelwert und Median bei Substitution mit der halben Bestimmungsgrenze, C_{rROS} : Quotient von Mittelwert und Median geschätzt mit rROS.

Wirkstoff	NWH [%]	BG [ng/L]	$C_{\text{Subst}0}$ [ng/L]	$C_{\text{Subst BG/2}}$ [ng/L]	C_{rROS} [ng/L]	$\text{Quot}_{\text{Subst}0}$	$\text{Quot}_{\text{Subst BG/2}}$	$\text{Quot}_{\text{rROS}}$
Azoxystrobin	99.6	5	146.7	146.7	146.7	2.3	2.3	2.3
Cyprodinil	20.7	10	10.7	14.6	12.7	–	2.9	5.2
Fenhexamid	38.9	4	67.4	68.6	68.3	–	34.3	22.3
Fenpyrazamin	99.95	15	114.9	114.9	114.9	2.3	2.3	2.3
Fluopyram	100.0	4	1483.6	1483.6	1483.6	1.4	1.4	1.4
Metamitron	94.3	5	25.5	25.7	25.7	1.7	1.7	1.7
Metolachlor	99.3	4	16.3	16.3	16.3	2.2	2.2	2.2
Myclobutanil	82.6	3	8.4	8.7	8.7	1.5	1.6	1.6
Napropamid	100.0	7	187.7	187.7	187.7	2.3	2.3	2.3
Pyrimethanil	66.8	4	9.8	10.5	10.5	1.6	1.7	1.7
Terbuthylazin	99.8	2	7.2	7.2	7.2	1.4	1.4	1.4
Thiacloprid	24.5	8	17.7	20.7	19.1	–	5.2	10.8
Acetamiprid	4.4	10	2.1	6.8	4.5	–	1.4	3.6
DEET	1.3	8	0.3	4.2	1.0	–	1.1	3.4
Dimethenamid	11.0	15	3.4	10.1	7.6	–	1.3	1.8
Diuron	1.2	6	0.1	3.1	1.2	–	1.0	1.9
Epoxiconazol	2.1	15	0.7	8.1	8.6	–	1.1	1.2
Mecoprop	8.4	4	1.2	3.0	1.8	–	1.5	4.7
Nicosulfuron	1.5	30	1.1	15.9	2.9	–	1.1	5.9
Penconazol	3.7	15	1.0	8.2	4.5	–	1.1	1.7

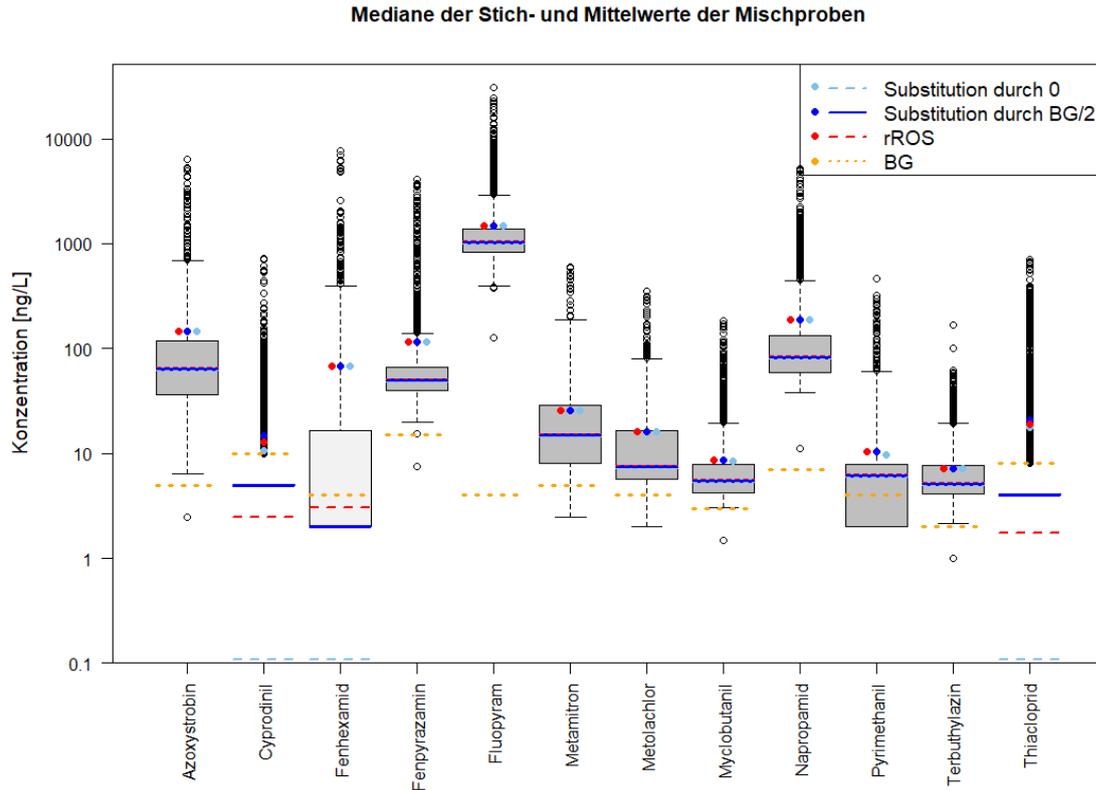


Abbildung 18: Verteilung der in den Einzelproben gemessenen Konzentrationen (Boxplot) und Mittelwert aller Einzelproben der 12 Wirkstoffe mit Nachweishäufigkeit oberhalb von 20%. Für den Boxplot wurden die Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze durch die halbe Bestimmungsgrenze substituiert. Median (farbige Linie) und Mittelwert (farbiger Kreis) wurden mit drei möglichen Ansätzen Substitution durch 0 (himmelblau), Substitution durch die halbe Bestimmungsgrenze (blau) und durch rROS (rot) geschätzt. Die Bestimmungsgrenze ist als orange gestrichelte Linie eingezeichnet. Für die Wirkstoffe mit Nachweishäufigkeiten > 50% sind die Schätzungen des Medians identisch und die Linien aus Gründen der Sichtbarkeit leicht neben- statt übereinander eingezeichnet.

Anhang C: Trenddetektion an der RÜS

Isoproturon

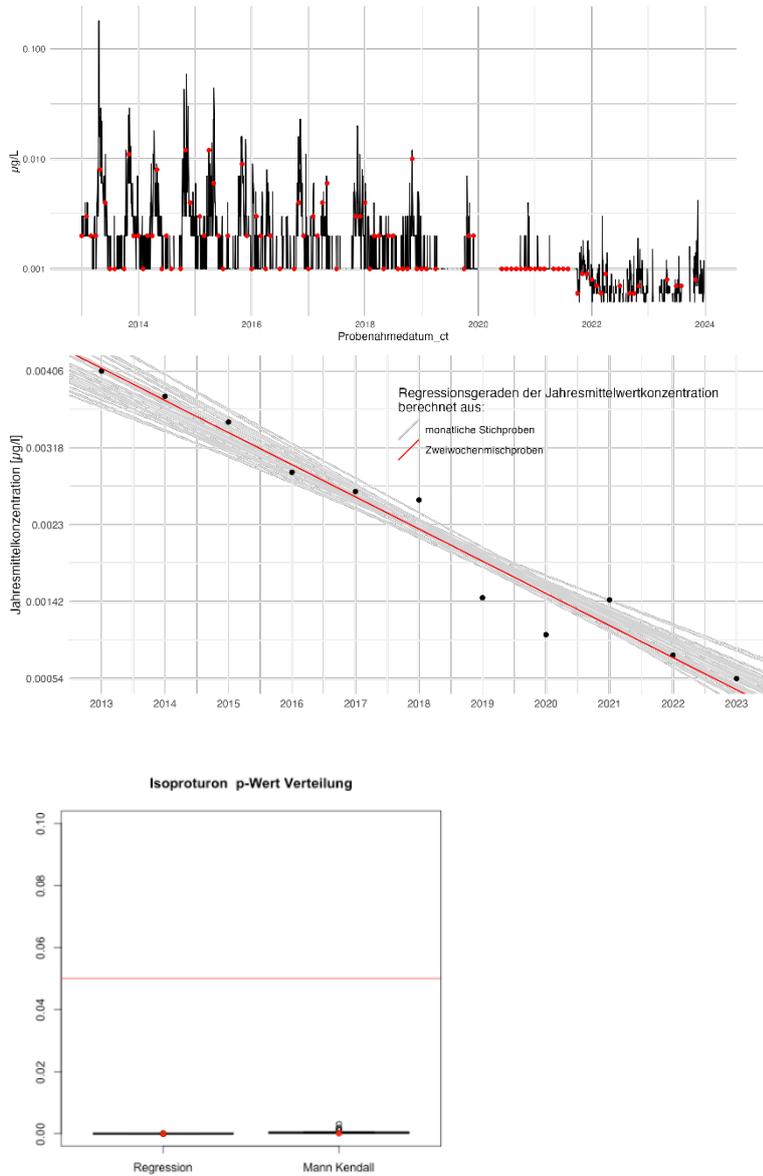


Abbildung 19: Auswertung für Isoproturon: Die erste Abbildung zeigt die mittlere Tageskonzentration auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar. Die zweite Abbildung zeigt die Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der Isoproturon-Konzentrationen auf der Log-Skala. Die dritte Abbildung zeigt noch die Verteilung der p-Werte für den Nachweis eines Trends aus der Regressionsanalyse sowie dem Mann-Kendall-Test zur Detektion. Die horizontale rote Linie markiert das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

Dimethenamid

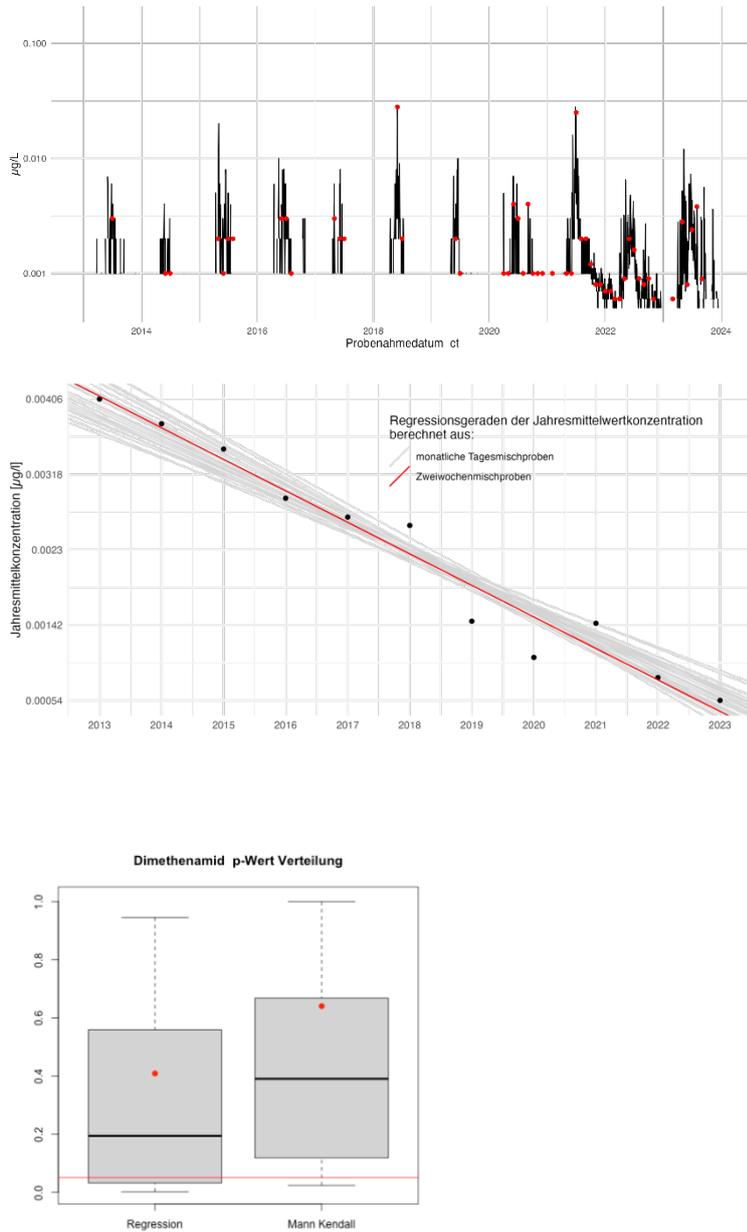


Abbildung 20: Auswertung für Dimethenamid: Die erste Abbildung zeigt die mittlere Tageskonzentration auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar. Die zweite Abbildung zeigt die Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der Dimethenamid-Konzentrationen auf der Log-Skala. Die dritte Abbildung zeigt noch die Verteilung der p-Werte für den Nachweis eines Trends aus der Regressionsanalyse sowie dem Mann-Kendall-Test zur Detektion. Die horizontale rote Linie markiert das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

Chlortoluron

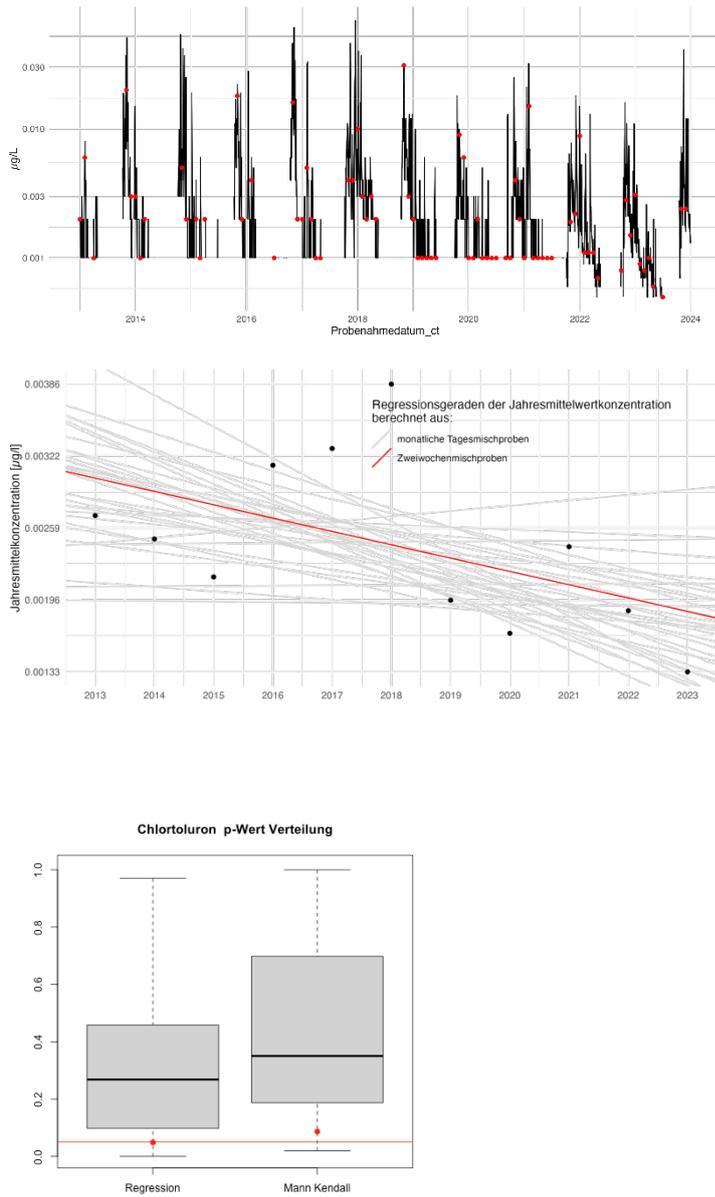


Abbildung 21: Auswertung für Chlortoluron: Die erste Abbildung zeigt die mittlere Tageskonzentration auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar. Die zweite Abbildung zeigt die Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der Chlortoluron-Konzentrationen auf der Log-Skala. Die dritte Abbildung zeigt noch die Verteilung der p-Werte für den Nachweis eines Trends aus der Regressionsanalyse sowie dem Mann-Kendall-Test zur Detektion. Die horizontale rote Linie markiert das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

MTBE

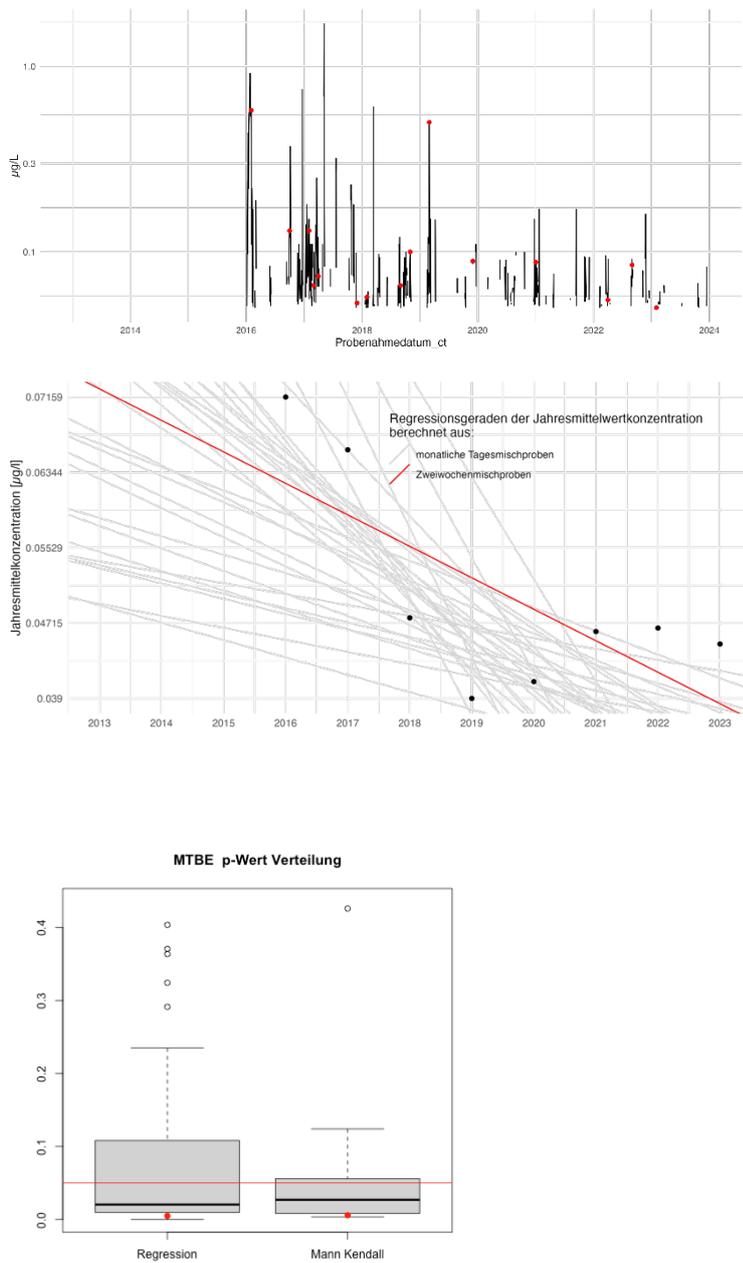
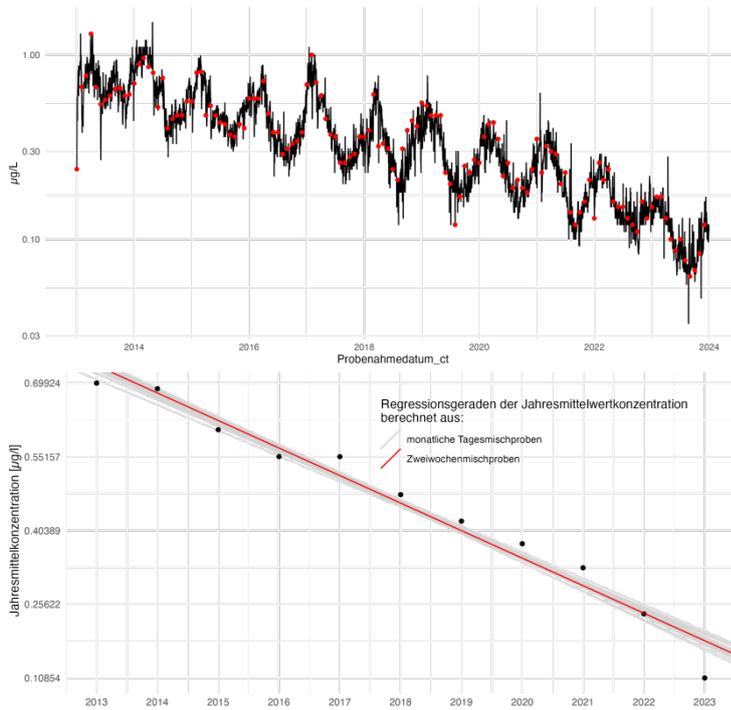


Abbildung 22: Auswertung für MTBE: Die erste Abbildung zeigt die mittlere Tageskonzentration auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar. Die zweite Abbildung zeigt die Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der MTBE-Konzentrationen auf der Log-Skala. Die dritte Abbildung zeigt noch die Verteilung der p-Werte für den Nachweis eines Trends aus der Regressionsanalyse sowie dem Mann-Kendall-Test zur Detektion. Die horizontale rote Linie markiert das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

Acesulfam



Acesulfam p-Wert Verteilung

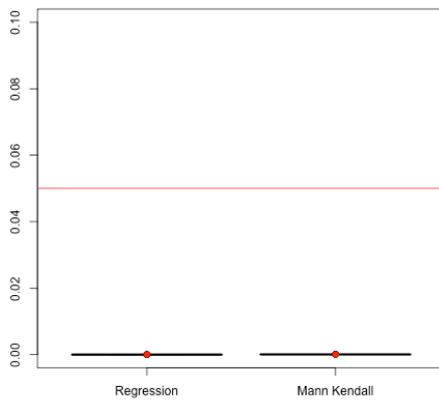


Abbildung 23: Auswertung für Acesulfam: Die erste Abbildung zeigt die mittlere Tageskonzentration auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar. Die zweite Abbildung zeigt die Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der Acesulfam-Konzentrationen auf der Log-Skala. Die dritte Abbildung zeigt noch die Verteilung der p-Werte für den Nachweis eines Trends aus der Regressionsanalyse sowie dem Mann-Kendall-Test zur Detektion. Die horizontale rote Linie markiert das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

Sucralose

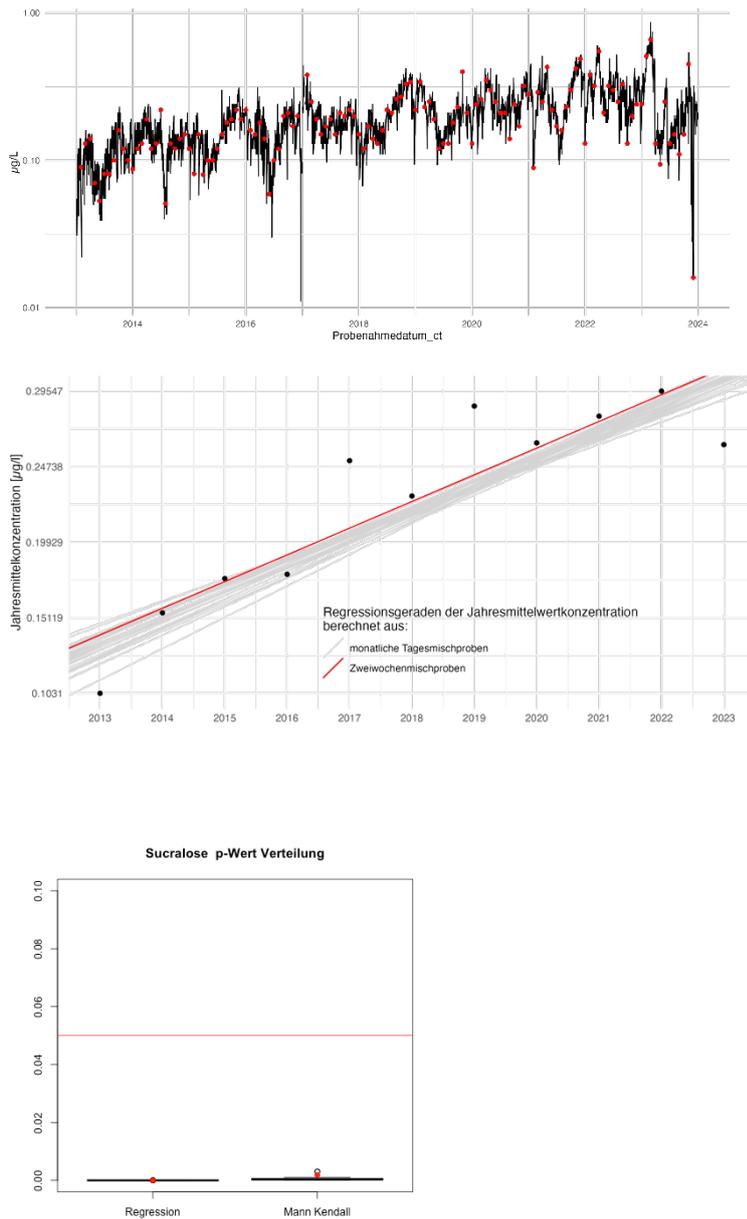


Abbildung 24: Auswertung für Sucralose: Die erste Abbildung zeigt die mittlere Tageskonzentration auf der Log-Skala an der RÜS zwischen 2013 und 2023. Die roten Punkte stellen ein Beispiel von monatlich entnommenen Tagesmischproben dar. Die zweite Abbildung zeigt die Regressionsgeraden für die Jahresmittelwerte der Sucralose-Konzentrationen auf der Log-Skala. Die dritte Abbildung zeigt noch die Verteilung der p-Werte für den Nachweis eines Trends aus der Regressionsanalyse sowie dem Mann-Kendall-Test zur Detektion. Die horizontale rote Linie markiert das Signifikanzniveau von $\alpha = 0.05$.

Anhang D: Trenddetektion Eschelisbach

Definition des Simulationsprozesses für Fluopyram und Terbutylazin

Terbutylazin

- Simulation von 20-Minuten-Werten über 10 Jahre
- Poissonverteilte Anzahl von Peaks während der Applikationsperiode (Juni und Juli) mit abnehmender Eventwahrscheinlichkeit; im restlichen Jahr gibt es keine Peaks
- Eventhöhe wird exponentialverteilt simuliert (Rate = 0.03)
- Exponentiell fallende Konzentration (Abfallrate variabel zwischen 0.02 und 0.05, uniformverteilt)
- Überlagerung der Peaks zur Bestimmung der Gesamtkonzentration
- Hinzufügen von Rauschen, basierend auf gemessenen Daten (ohne Autokorrelation)
- Der jährliche Trend wurde durch die Anpassung des Erwartungswerts der Events modelliert. Das hinzugefügte Rauschen blieb dabei unverändert.
- Da Terbutylazin ausserhalb der Applikationsperiode praktisch immer unter der BG liegt, wurde in der Simulation der jährliche Mittelwert nur für die Monate Juni und Juli bestimmt (Applikationsmittelwert), da ansonsten der Jahresmittelwert zu häufig unter der BG lag und keine Regressionsanalyse mehr möglich war.

Fluopyram:

- Simulation von 20-Minuten-Werten über 10 Jahre
- Definition eines periodischen Grundsignals, das aus einem sinusförmigen Muster und zusätzlichem Rauschen besteht (variable Hintergrundkonzentration)
- Erzeugung von kleinen Events, die über das Jahr verteilt sind, inklusive der Applikationsperiode (April bis August), simuliert durch eine Poisson-Verteilung
- Grosse Events werden hauptsächlich während der Applikationsperiode zwischen April und August generiert, wobei die Höhe der Konzentrationsspitzen mit einer Exponentialverteilung simuliert wird. In den restlichen Monaten ist die Eventhöhe reduziert.
- Exponentielle Abnahme der Konzentration basierend auf zufällig gewählten Abfallraten (zwischen 0.04 und 0.05, uniform verteilt) Die Zeitserie wird als Überlagerung der grossen und kleinen Events, kombiniert mit Rauschen ohne Autokorrelation simuliert.
- Der jährliche Trend wurde durch die Anpassung des Erwartungswerts der Events modelliert. Das hinzugefügte Rauschen blieb dabei unverändert.

Resultate für Terbutylazin

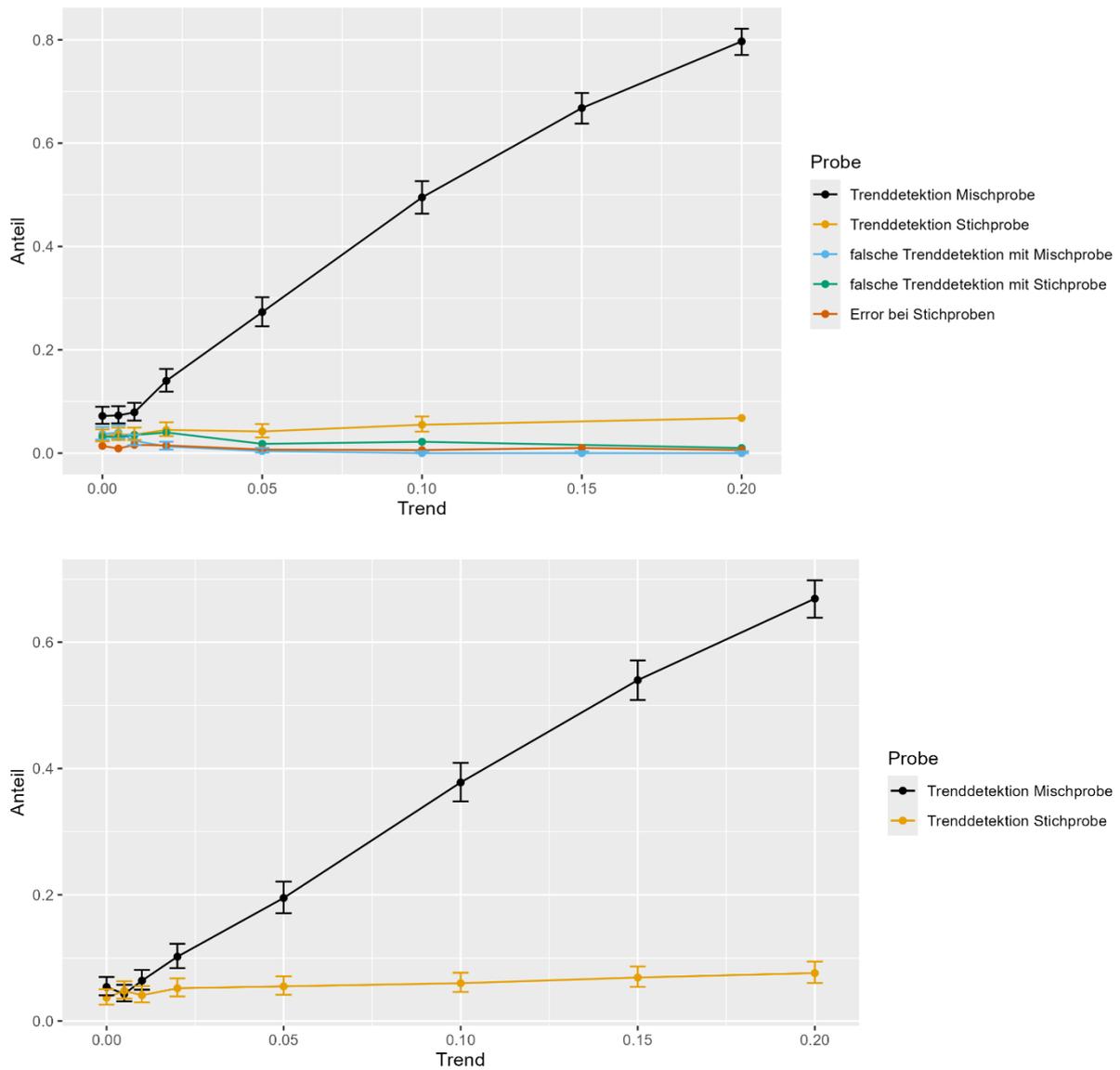


Abbildung 25: Anteil korrekt detektierter Trends für Terbutylazin mittels einfacher, linearer Regression (oben) bzw. Mann-Kendall-Test (unten) in Abhängigkeit von der Trendstärke für Zweiwochenmischproben (schwarz) und Stichprobensequenzen (orange). Zudem ist bei der Regression der Anteil an falsch detektierten Trends für Mischproben (blau) und Stichprobensequenzen (grün) dargestellt. Pro Trendstärke wurden 1000 hochaufgelöste Messreihen über 10 Jahre für Terbutylazin simuliert.

Resultate für Fluopyram

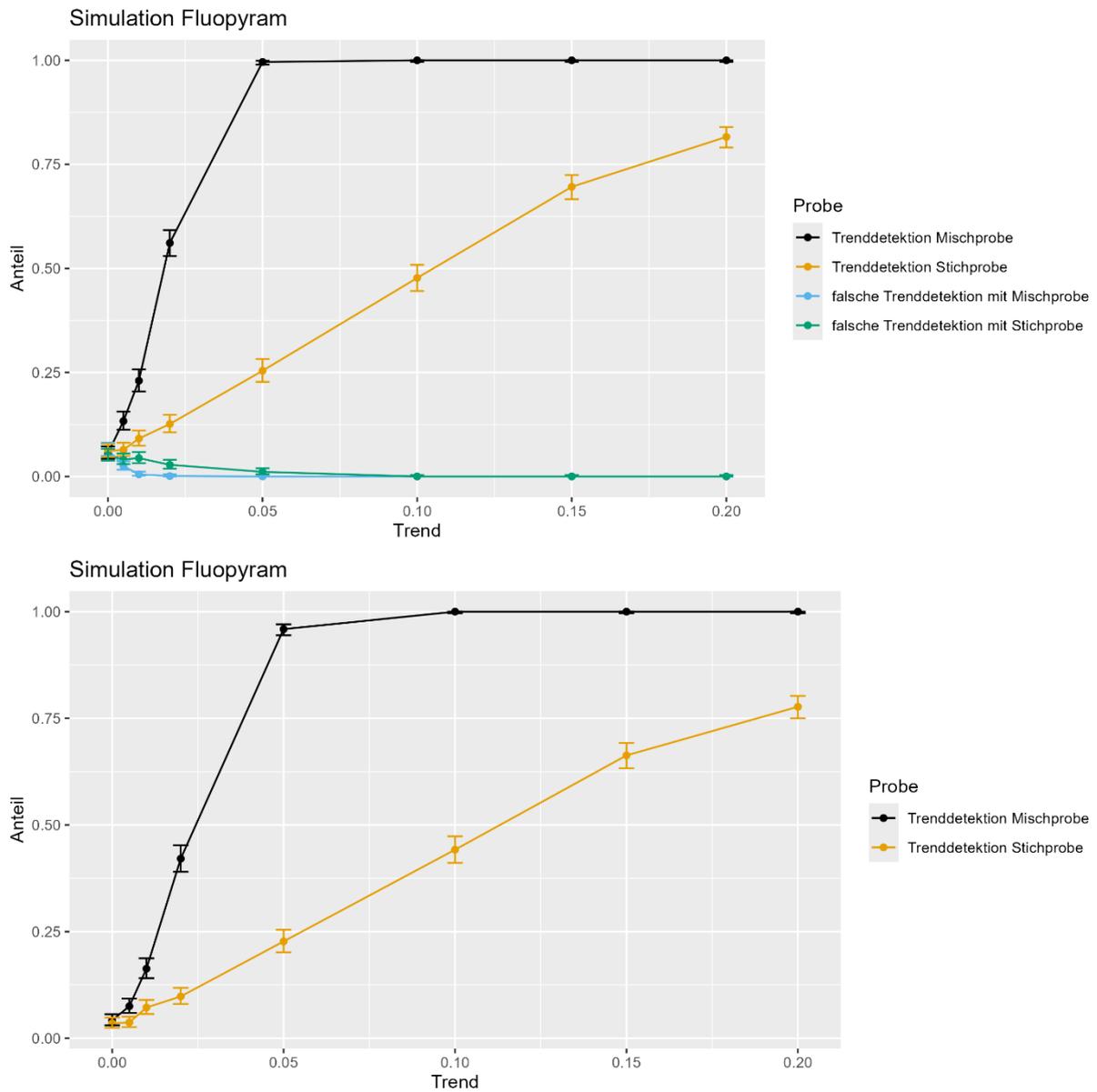


Abbildung 266: Anteil korrekt detektierter Trends für Fluopyram mittels einfacher, linearer Regression (oben) bzw. Mann-Kendall-Test (unten) in Abhängigkeit von der Trendstärke für Zweiwochenmischproben (schwarz) und Stichprobensequenzen (orange). Zudem ist bei der Regression der Anteil an falsch detektierten Trends für Mischproben (blau) und Stichprobensequenzen (grün) dargestellt. Pro Trendstärke wurden 1000 hochaufgelöste Messreihen über 10 Jahre für Fluopyram simuliert.