SERIOR
Graduate Academy

Handbuch des Schwerpunkts
RISIKO & RISIKOABSCHÄTZUNG

Fonds européen de développement régional (FEDER)
Europäischer Fonds für regionale Entwicklung (EFRE)

Dépasser les frontières, projet après projet.
Der Oberrhein wächst zusammen: mit jedem Projekt.

interreg Oberrhein Rhin Supérieur

Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

BASEL LANDSCHAFT
Kanton Basel-Stadt

3 Diagnose und Vorhersage von Verschmutzungsrisiken auf der Ebene des Einzugsgebiets

SYLVAIN PAYRADEAU, GERHARD SCHÄFER, GWENAËL IMFELD, JÉRÉMY MASBOU

Abstract

In this chapter different methods for the characterization and prediction of risks from chemical pollutants at the catchment scale are discribed. For the special case of the pesticide pollutants, this approach focusses on the first steps of pesticides fate from the application on soils to the outlet of the system. Special attention is paid to evaluate and predict the amount of pesticides exported from this system, which could potentially threaten ecosystems and human water supplies.

3.1 Einführung – Mit Wasser verbundene Risiken (Trockenheit, Überschwemmungen, Verschmutzung)

Ziel dieses Kapitels ist es, die wichtigsten Schritte für die Diagnose und Vorhersage der Gefahr chemischer Verschmutzung auf der Ebene des Wassereinzugsgebiets anzuführen.

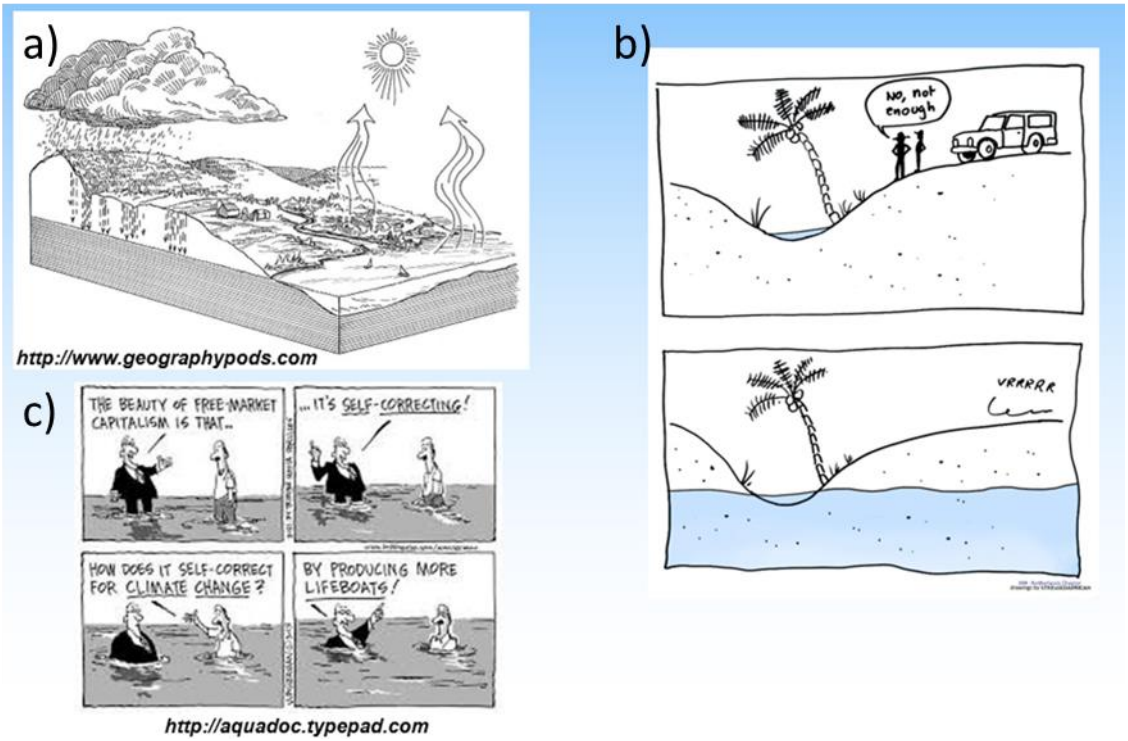


Abbildung 3-1: Wichtigkeit eines globalen Verständnisses des Wasserkreislaufs und seiner Extreme (Trockenheit und Flut)

Die in diesem Kapitel beschriebenen Schlüsselfragen lassen sich über diese spezifische Thematik hinaus auf andere Arten natürlicher Risiken verallgemeinern: Was sind die räumlichen und zeitlichen Betrachtungsmaßstäbe? Welche Prozesse sind beteiligt? Welche diagnostischen Werkzeuge für welche Arten von Akteuren?

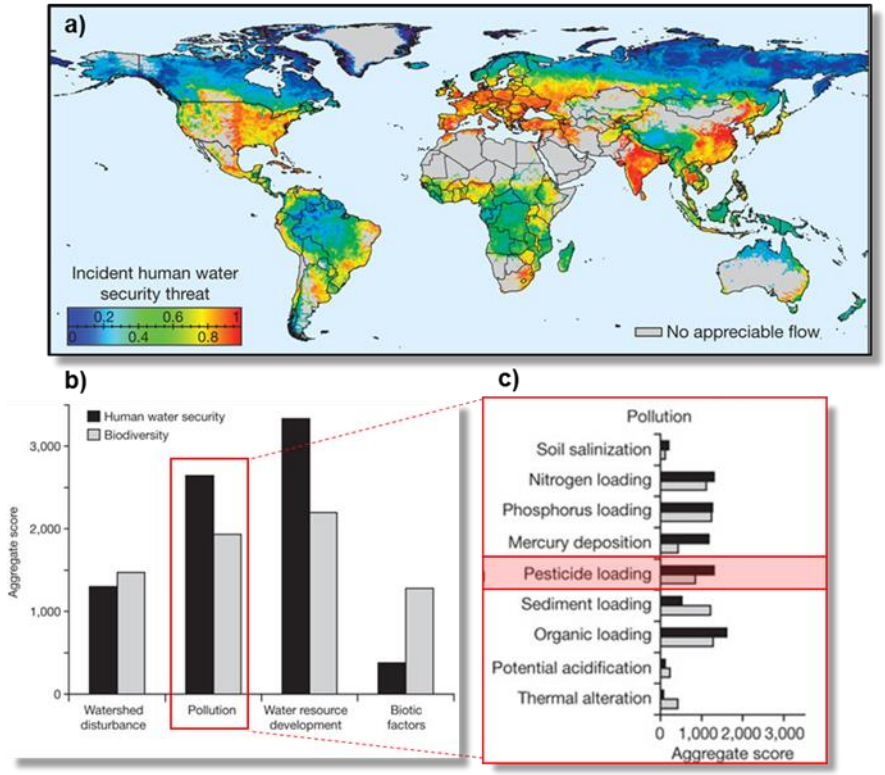


Abbildung 3-2: Variabilität auf globaler Ebene der Gefährdung des Wasserzugangs aus Sicht des menschlichen Verbrauchs, bewertet durch einen Risikoindikator (a), herabsetzende Faktoren dieses Indikators (b) und Hierarchisierung der Schadstoffe (c) (nach (Vörösmarty et al., 2010))

Zunächst einmal bilden das Verständnis des Wasserkreislaufs (Abbildung 3-1a und 3-1b) und die Einschätzung der damit einhergehenden Begrifflichkeit (d. h. Niederschlag in Form von Regen oder Schnee, Transpiration der Vegetation, von den Böden und Wasserflächen ausgehende Verdunstung, Rückführung in den Wasserlauf durch Oberflächenabfluss oder durch unterirdischen Abfluss oder Grundwasserabfluss) eine Voraussetzung für die Analyse der Risiken, die mit Wassermangel oder -überschuss zu tun haben (Gouldby et al., 2008), mit Übertragungen der Verunreinigung (Flury, 1996) oder mit wasserbezogenen Krankheiten (Fewtrell et al., 2005).

Zahlreiche Arbeiten ermöglichen es heute, die Auswirkungen globaler Veränderungen auf den Wasserkreislauf zu verstehen, ob sie nun klimatischer Natur sind (Milly et al., 2002), wie in Abbildung 3-1c veranschaulicht, oder sich auf die Urba-

nisierung der Böden (Nirupama und Simonovic, 2007) oder etwa die Entwaldung beziehen (Bradshaw et al., 2007).

Zum Beispiel ermöglicht die Studie von Vörösmarty et al. (2010) eine Einschätzung der hohen Variabilität des Risikos einer Beeinträchtigung des für den menschlichen Gebrauch genutzten Wassers auf globaler Ebene (Abbildung 3-2a) sowie der Faktoren, die dieses Risiko erklären (Abbildung 3-2b und 3-2c) (Vörösmarty et al., 2010). Diese Faktoren sind jeweils (1) die Beeinträchtigung von flussaufwärts gelegenen Zonen, die von den Hydrologen als Einzugsgebiet bezeichnet werden (übersetzt durch watershed (US) oder catchment (UK)), ein Begriff, der im folgenden Abschnitt zu präzisieren sein wird, (2) die Verschmutzung, (3) die Zunahme des Wasserbedarfs und (4) die biotischen Faktoren (z. B. die Toxinproduktion von Algen). Verschiedene Stoffe (Stickstoff, Phosphor, Metalle und Pestizide) oder Prozesse (Versalzung, Übersäuerung) können die Qualität des für den menschlichen Gebrauch bestimmten Wassers beeinträchtigen (Abbildung 3-2c).

Unter den mit Wasser verbundenen Risiken illustriert dieses Kapitel die Risikoabschätzung in den Geowissenschaften am Beispiel des Risikos einer chemischen Verschmutzung auf der Ebene des Einzugsgebiets. Dabei verknüpft es auf innovative Weise Schritte zur Charakterisierung des Risikos mit den Instrumenten der Risikoeinschätzung und ihrer Modellierung.

3.2 Schritte zur Charakterisierung und Konzeptualisierung des Risikos der chemischen Verschmutzung von Wasserläufen

3.2.1 Erfassung des Risikos des Schadstofftransports im aquatischen Ökosystem

Wie in Abbildung 3-3 veranschaulicht (nach dem anlässlich der EGU (European Geosciences Union) 2015 herausgegebenen Buchs und dem Aufsatz von Blösch und Sivapalan (1995)), kann die Wahrnehmung eines Phänomens vom Maßstab des Mikroorganismus bis hin zum Betrachtungsmaßstab der Erde reichen (Blösch und Sivapalan, 1995). Die Analyse des Risikos eines Schadstofftransports (in Abbildung 3-3 durch Glyphosat und DDT illustriert) kann also ausgehend von weni-

gen Milligramm Boden (de Jonge und de Jonge, 1999) erfolgen oder bis hin zu einer weltweiten Kartierung reichen (Stephenson und Harris, 2016).

Alle Risikoanalysen implizieren die Definition ihres räumlichen Umfangs. In den Geowissenschaften und im Fall der Schadstoffe hängt dieser Umfang von den Transportprozessen ab. Bei einem flüchtigen Schadstoff, der in die Atmosphäre getragen wird, ist es nötig, die Windrose zu untersuchen, um die Ablagerungszonen zu bestimmen (Filipy et al., 2006). Bei einem löslichen Schadstoff wird man sich für die Grenzen des Einzugsgebiets interessieren. Dieser Begriff wird im folgenden Abschnitt veranschaulicht. Abbildung 3-4 illustriert drei Beobachtungsmaßstäbe des Kontaminierungsrisikos von Flüssen durch Pestizide (von den großen europäischen Strömen links über die französischen Ströme und Flüsse in der Mitte bis zu den Flüssen der Agence de l'Eau Rhin Meuse in Ostfrankreich rechts).

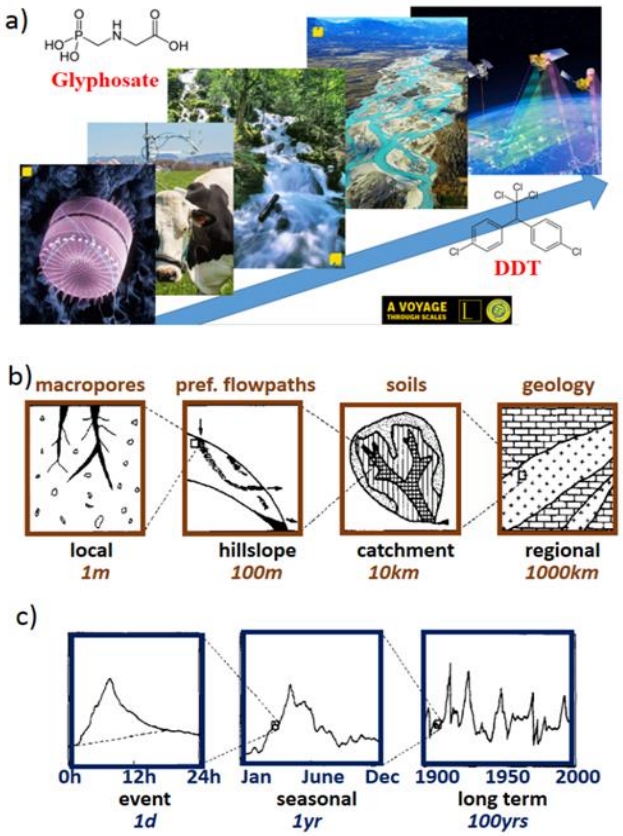


Abbildung 3-3: Die verschiedenen räumlichen (a, b) und zeitlichen (c) Maßstäbe der Perzeption der Reaktivität von Pestiziden und ihres Exports in Oberflächengewässer und das Grundwasser (Nach (Blösch und Sivapalan, 1995; Blösch et al., 2015))

Die Analyse von Schadstofftransportrisiken und die Konzeption von Diagnoseinstrumenten beinhalten häufig die Untersuchung der Prozesse am Ursprung des Transports dieser Schadstoffe. Abbildung 3-5 illustriert die Messanlagen, die zum Beispiel zur Quantifizierung der Schadstoffmassen, die einen Grundwasserkörper erreichen, eingesetzt werden können. Veritable Feldlabors (oder Lysimeter) können über mehrere Jahre hinweg installiert werden, um die Schadstoffmassen zu messen, die von einer landwirtschaftlichen Parzelle oder einem Industriegebiet ausgehen (Abbildung 3-5, links). Leichtere Vorrichtungen wie etwa Lysimeterplatten (Abbildung 3-5, rechts) können zum Beispiel zum Abfangen von Sickerwasser eingesetzt werden und um eine Bewertung der Konzentrationen unter einer Kultur zu erhalten.

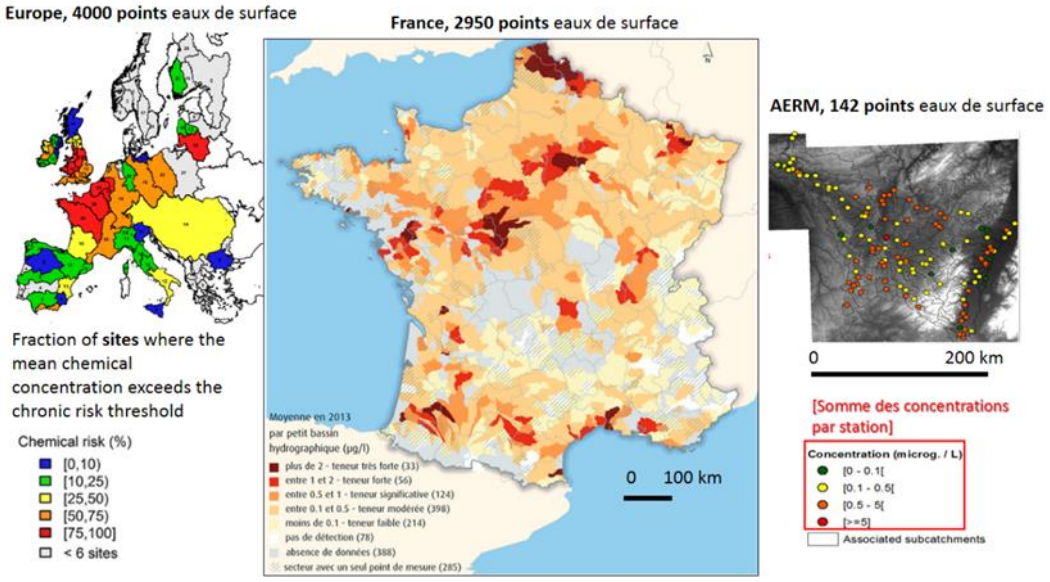


Abbildung 3-4: Darstellungen der unterschiedlichen Beobachtungsmaßstäbe der Kontaminierung von Oberflächengewässern durch Pestizide: auf europäischem Maßstab (nach (Malaj et al., 2014), links), auf der Ebene der französischen Gewässer ((CGDD, 2015), Mitte) und auf der Ebene des Flusssystems der Agence de l'Eau Rhin-Meuse (nach (Massara, 2014), rechts).

[France, 2950 points eaux de surface: Frankreich, 2950 Oberflächenwasserstellen; Moyenne en 2013 par petit bassin hydrographique: Durchschnitt 2013 per kleinem Einzugsgebiet; plus de 2 – teneur très forte: mehr als 2 – sehr hoher Gehalt; entre 1 et 2 – teneur forte: zwischen 1 und 2 – hoher Gehalt; entre 0,5 et 1 – teneur significative: zwischen 0,5 und 1 – signifikativer Gehalt; entre 0,1 et 0,5 – teneur modérée: zwischen 0,1 und 0,5 – mäßiger Gehalt; moins de 0,1 – teneur faible: weniger als 0,1 – geringer Gehalt; pas de détection: kein Nachweis; absence de données: keine Daten; secteur avec un seul point de mesure: Sektor mit nur einem Messpunkt; AERM, 142 points eaux de surface: AERM, 142 Oberflächenwasserstellen; Somme des concentrations par station: Summe der Konzentrationen per Station]

Interessiert man sich nicht für Grundwasserabflüsse, sondern für den Schadstofftransport in Flüssen, ist die wesentliche Information der Volumenstrom (Volumen pro Zeiteinheit, klassischerweise $m^3\ s^{-1}$ oder $L\ s^{-1}$). Auch hier können je

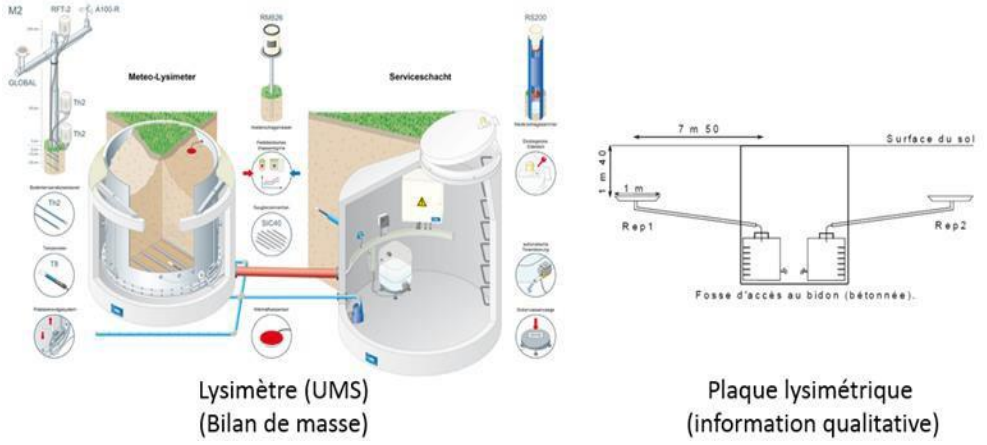


Abbildung 3-5: Lysimeterebene (Lysimeter und Lysimeterplatte) zur Quantifizierung vertikaler Wasserströme und assoziierter Pestizidströme (nach (Dairon, 2015))

[Lysimètre (UMS): Lysimeter (UMS); Bilan de masse: Massenbilanz; Plaque lysimétrique: Lysimeterplatte; information qualitative: qualitative Daten]

nach der räumlichen Größenordnung der Kontaminierung (Abbildung 3-6 von links nach rechts, von der Parzelle in kleine Einzugsgebiete von einigen Hektaren bis zu solchen von mehreren hundert km^2), Messapparaturen eingesetzt werden.

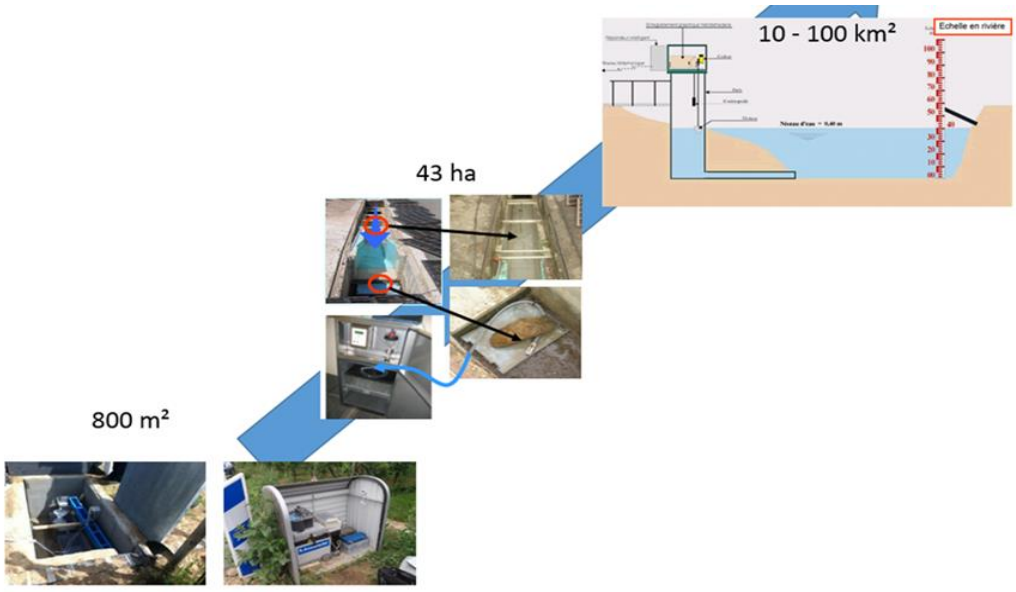


Abbildung 3-6: Darstellung der Größenbereiche des Oberflächenabflusses und der assoziierten Pestizidströme aus a) der Versuchsfläche (mit Venturikanälen für die Durchflussmessung von 0,12 bis 12 L s^{-1}, gekoppelt mit automatischen Probenehmern), über den b) Ausfluss der Versuchsbecken (einige ha bis einige km^2) (Venturikanal von einigen hundert m^3 h^{-1}, gekoppelt mit einem Durchflussmesser und einem automatischen Probenehmer), c) bis zu den Einzugsbereichen von einigen bis zu hunderten von km^2 (auf Ebene der Bewirtschaftung der Wasserressourcen über SAGE und SDAGE im französischen Kontext) (mit einer Messung der Wasserhöhe (Schwimmer, Druckfühler, Ultraschall oder Radar) verbunden mit einer Durchflusskurve, die Wasserstand und Durchfluss aufeinander bezieht.).

Die Risiken des Schadstofftransports können auch auf mehreren zeitlichen Ebenen untersucht werden, von einigen Minuten während einem Schauer, bis hin zu einer Größenordnung von mehreren Jahren, um eine Verringerung oder Erhöhung von Schadstoffströmen zu messen (siehe Teil 3.2.5).

3.2.2 Das Einzugsgebiet als besonders geeignete Größenordnung zur Diagnose der Pestizidexposition von Wasserkörpern

Das Einzugsgebiet ist das unumgängliche Objekt für die Wahrnehmung, Diagnose und Verwaltung des Transportrisikos von Schadstoffen, wenn diese löslich sind und durch Infiltration in das Grundwasser oder durch Oberflächenabfluss in Bäche und Flüsse gelangen. Tatsächlich konzentrieren sich die von einem Einzugsgebiet generierten Oberflächen- und Grundwasserabflüsse stromauf- bis stromabwärts und verändern die Wasserqualität, die an seinem Auslass gemessen wird. Abbildung 3-7 zeigt in rot die Begrenzung der Wasserscheiden oder die Grenzen des Einzugsgebiets, innerhalb derer die Niederschläge dem Flussnetz (in blau) zufließen. Ein Einzugsgebiet wird immer bezüglich seines Gebietsauslasses definiert (das gelbe Dreieck in Abbildung 3-7), der den Ort an einem Fluss bestimmt, an dem man eine Diagnose der Verschmutzungsexposition wird erstellen wollen. Es gibt also so viele Einzugsgebiete des Rheins, wie es Auslässe gibt, die wir untersuchen wollen (das Einzugsgebiet des Rheins in Basel, Straßburg, Köln usw.). Die Analyse der Konta-

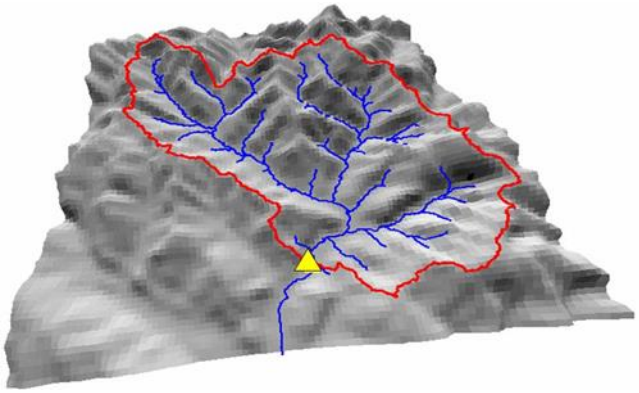


Abbildung 3-7: Topographische Grenzen (rot) eines Einzugsgebiets oberhalb eines gegebenen Gebietsauslasses (gelbes Dreieck) mit assoziiertem hydrographischen Netz (blau).

Merke:

Ein Einzugsgebiet ist ein von einem Wasserlauf und seinen Nebenläufen entwässerter Raum. Alle Niederschläge, die in diesem Raum fallen, laufen in Richtung desselben Ausgangspunktes zusammen, der Gebietsauslass genannt wird: einem Wasserlauf, See, Meer, Ozean usw.

minierungsrisiken muss in diesem durch die Abflüsse begrenzten Gebiet erfolgen, wenn der Vektor der Kontamination das Wasser ist. Die Diagnoseinstrumente werden also versuchen, risikobehaftete Aktivitäten des Menschen, die mit ihnen verbundenen Emissionen, ihre Entwicklung und potenziell ihre Wirkung auf der Ebene des Einzugsgebiets zu charakterisieren, um eine Orientierung für Schutzmaßnahmen oder Regierungshandeln zu bieten.

Die Grenzen des Einzugsgebiets (in Abbildung 3-7, rot) werden nach der Topographie des Untersuchungsgebiets gezogen. Tatsächlich steuert die Topographie die Abflüsse, die der Schwerkraft folgend von oben nach unten, oder im Vokabular des Hydrologen stromaufwärts nach -abwärts erfolgen. Die topographischen Daten gehören also zu den ersten, die zu erfassen sind, um eine Diagnose des Verunreinugungsrisikos der Gewässer beginnen zu können. Gleiches gilt für Naturrisiken allgemein (Lawinen, Erdrutsche, Erosion, Überschwemmung, Rückzug der Küstenlinie). Diese Daten können bei den Kartendiensten jedes Landes bezogen werden; sie stehen auch kostenlos im Internet bei verschiedenen Anbietern wie der NASA zur Verfügung. Was die Qualität dieser Daten angeht, sollte man besonders wachsam sein, insbesondere bei der Höhengenauigkeit. Sind die Daten bis auf 10 m, auf den Meter oder auf 10 cm Höhe genau? In der folgenden Übung können Sie Ihre Fähigkeit zur manuellen Valorisierung topographischer Daten überprüfen, um Ihr Untersuchungsgebiet hinsichtlich der Schadstofftransportrisiken für Oberflächen- und Grundwasser zu definieren.

Übungsaufgabe:

Extrahieren Sie anhand der Zeichnung in Abbildung 3-8 manuell die Grenzen des Einzugsgebiets des Réal Collobrier (Frankreich) am Auslass mit den Koordinaten X = 915.8 km und Y =1811.5 km

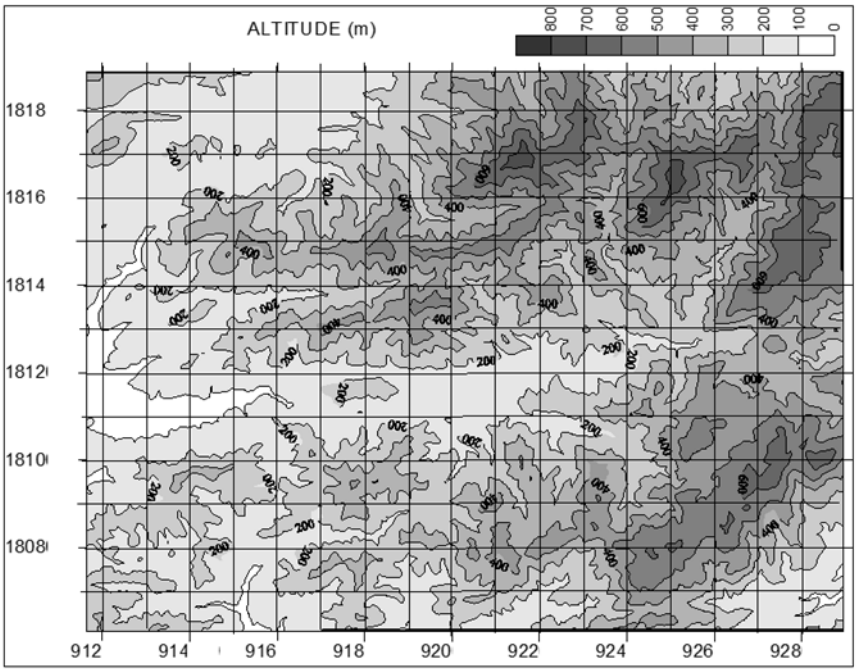


Abbildung 3-8: Höhenlinien des geografischen Gebiets des Réal Collobrier (Frankreich)

Die von Ihnen erstellte Zeichnung (Lösung im Anhang verfügbar) gibt eine zweidimensionale Auskunft (x und y) über die Grenzen des Einzugsgebiets. Diese Abgrenzung ermöglicht die Einschränkung des Untersuchungsgebiets und die genaue Quantifizierung der Zuflüsse (Regen) und Abflüsse (Oberflächenabfluss, Infiltration, Evapotranspiration, etc.) zur Erstellung von Massebilanzen. Im Hinblick auf das Risiko des Schadstofftransports muss das Einzugsgebiet in drei Dimensionen untersucht werden, um die Rolle der verschiedenen Bodenschichten für Persistenz und Mobilität dieser Schadstoffe bis zum Grundwasser zu berücksichtigen.

Wissenswertes:

Die kritische Zone bezeichnet die äußerste Schicht des Planeten Erde, den Ort chemischer Interaktionen zwischen Luft, Wasser und Gestein. Es handelt sich um ein poröses Medium, hervorgegangen aus der Transformation von Mineralien im Kontakt mit Sauerstoff, CO_2 und Wasser an der Erdoberfläche. Sie ist der Ort des Lebens und das Habitat der menschlichen Spezies. Sie ist also kritisch im physikalischen Wortsinn, denn hier betreiben wir Anbau, hier bilden und entwickeln sich Wasser- und Bodenressourcen und hier lagern wir unsere Abfälle.

Abbildung 3-9 illustriert das Konzept der kritischen Zone, die diese dreidimensionale Sichtweise von der Spitze der Vegetation bis zur Untergrenze des Grundwassers umfasst.

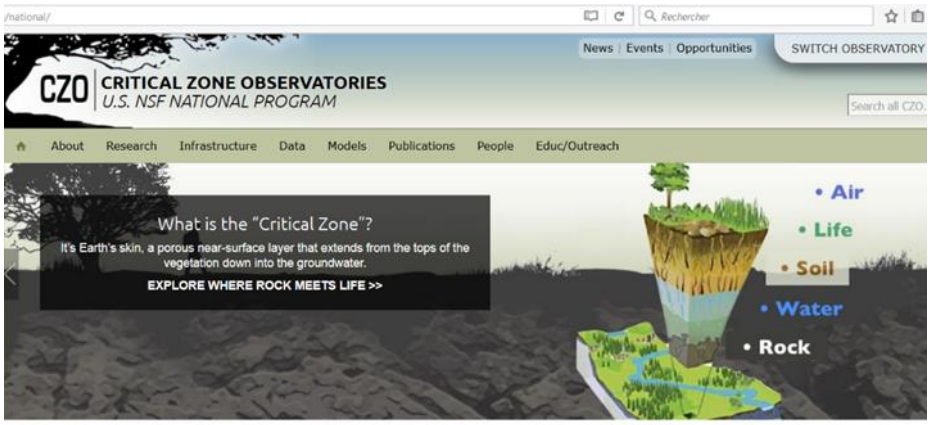


Abbildung 3-9: illustriert das Konzept der kritischen Zone, die diese dreidimensionale Sichtweise von der Spitze der Vegetation bis zur Untergrenze des Grundwassers umfasst

Wenn die manuelle Extraktion eines Einzugsgebiets zwar weiterhin möglich bleibt, wie Sie es gerade gezeigt haben, ist es in Planungsbüros, in den Gebietskörperschaften und Forschungseinrichtungen in der Praxis üblich, Werkzeuge von der Art Geographischer Informationssysteme (GIS) einzusetzen, um diese Extraktion automatisch vorzunehmen. Die Abbildung 3-10 veranschaulicht Konzept (links) und Ergebnis (rechts) einer automatischen Extraktion der Grenzen eines Einzugsgebiets. Die automatische Extraktion erfordert eine Höhendarstellung in Form einer Matrix (oder eines Digitalen Geländemodells, DGM). Dabei deckt man einen

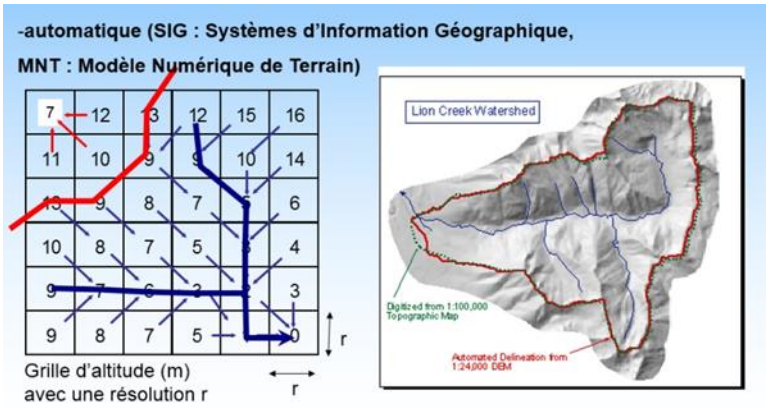


Abbildung 3-10: Illustration der Extraktion der Grenzen des Einzugsgebiets durch automatische Verarbeitung mit Hilfe von Algorithmen zur Richtungsberechnung von Abflüssen auf der Grundlage eines Digitalen Geländemodells (DGM) (die rote Linie links entspricht der Wasserscheide der Abflüsse, die zwei Einzugsgebiete begrenzt: eines im Nordwesten und eines im Südosten; rechts Darstellung der Extraktion der Umrisse eines Einzugsgebiets (Lefrancq et al., 2017b).

[SIG: Systèmes d'Information Géographique: GIS: Geographisches Informationssystem; MNT: Modèle Numérique de Terrain: DGM: Digitales Geländemodell; Grille d'altitude (m) avec une résolution r: Höhenraster (m) mit einer Auflösung r]

Teil des Geländes durch Linien und Spalten ab, wobei jedem Pixel (kleinstem Objekt) ein durchschnittlicher Höhenwert entspricht. Dieser Pixel kann von einigen hundert Metern bis zu einigen zehn Zentimetern bei digitalen Geländemodellen reichen, die durch luftgestützte LIDAR-Technologie (laser detection and ranging) gewonnen wurden.

Zur Vertiefung

Die kompletten Videos (auf Französisch) zu den manuellen und automatischen Extraktionstechniken von Einzugsgebieten sowie zur Wichtigkeit des geologischen Kontexts (Karst) finden Sie unter folgendem Link: http://www.unit.eu/cours/engees/GEMEue2module1partie1/co/Publications_web.html

Die auf diese Weise extrahierten Grenzen des Einzugsgebiets entsprechen dem sogenannten „topographischen" Einzugsgebiet. In bestimmten geologischen Kontexten reicht die Verwendung von Reliefs nicht aus, um die Zone zu bestimmen, die die Abflüsse, die am Gebietsauslass eines Flusses zu beobachten sind, zusammenfasst. Dies ist zum Beispiel bei den für Kalksteinmassive typischen Karstzonen der Fall, bei denen das an einer Stelle beobachtete Wasser aus entfernten Zonen außerhalb der topographischen Grenzen stammen und durch das durchbrochene Kalksteinmassiv dort hingelangt sein kann. Man spricht von einem funktionalen oder hydrogeologischen Einzugsgebiet. In der folgenden Übung kann ein klarer zusätzlicher Beitrag von Karstzonen diagnostiziert werden, wenn die jährliche Niederschlagsmenge und die im Fluss gemessene Abflusshöhe bekannt sind.

Übung

Berechnen Sie im Einzugsgebiet der Sorgue (Vaucluse, Frankreich) die für die Erzeugung eines mittleren Jahresdurchflusses der Quelle (18.5 $m^3 s^{-1}$) nötige Infiltration, wenn nur das topographische Einzugsgebiet (15 km^2) dazu beitragen würde. Das Ergebnis dieser Berechnung führt zu einer jährlichen Abflusshöhe von mehreren tausend Millimetern, die die jährliche Niederschlagsmenge (in dieser Zone 675 mm veranschlagt) deutlich übersteigt. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass sich das Einzugsgebiet in diesem karstigen Kontext nicht auf das topographische Einzugsgebiet beschränken kann.

Wiederholen Sie die Berechnung mit dem hydrogeologischen Einzugsgebiet (dank einer Karsterkundung auf 2500 km^2 geschätzt).

3.2.3 Spurenstoffe im Überblick

3.2.3.1 Was ist ein Spurenstoff?

Ein Schadstoff wird als Stoff definiert, „der sich in der Umwelt wenigstens teilweise in Folge von Aktivitäten des Menschen befindet und eine schädliche Wirkung auf lebende Organismen hat“ (Newman und Unger, 2003). Mikroschadstoffe oder Spurenstoffe (frz. micropolluant, MP) sind Verbindungen, die in Spuren vorkommen (ng L^{-1} bis µg L^{-1}) und sich in geringen Mengen in der Umwelt befinden. Es hat sich gezeigt, dass bereits Konzentrationen von wenigen ng L^{-1} Wirkungen auf die Gesundheit von Organismen haben können (Schwarzenbach et al., 2006). Neben künstlichen Spurenstoffen kommen auch sehr geringe Mengen toxischer Substanzen natürlichen Ursprungs vor und können eine Wirkung auf Organismen entfalten, etwa Phycotoxine (zum Beispiel Nikotin), Mycotoxine und Pyrethrine.

Merke:

„Ein Spurenstoff (frz. micropolluant) ist ein (mineralischer, biologischer, organischer, radioaktiver, …) Schadstoff (der biologische, physische oder chemische Änderungen auslöst). Er ist in sehr schwachen Konzentrationen im Wasser (µg oder ng L^{-1}), in der Luft oder im Boden vorhanden und kann eine toxische oder ökotoxische Wirkung auf Organismen oder Ökosysteme insgesamt oder auf Teile davon entfalten.“

3.2.3.2 Was sind die wichtigsten Spurenstoffe, die in Gewässern nachgewiesen wurden?

Die wichtigsten Spurenstoffe sind synthetische Verbindungen, die in hoher Zahl durch menschliche Aktivitäten produziert werden (Abbildung 3-11). Es sind etwa 20 Millionen synthetische chemische Stoffe bekannt; ihre Zahl steigt jedes Jahr um eine Million. Die Anzahl der im Handel verfügbaren synthetischen chemischen Produkte wird auf 50 000 bis 100 000 geschätzt; sie steigt jedes Jahr um 1000. Wegen der bei der Herstellung entstehenden Nebenprodukte (zum Beispiel Dioxine), der Zersetzungsprodukte und Metaboliten, ist die Gesamtzahl der synthetischen Verbindungen in der Umwelt jedoch weitaus höher (Nierenberg et al., 2011). Die weltweite Jahresproduktion synthetischer Verbindungen beläuft sich auf mehr als 300 Millionen Tonnen (Schwarzenbach et al., 2003). Es fehlt jedoch eine vollstän-

dige Auflistung der Produktionsmengen, der Nutzung, der Emissionen, der toxikologischen Eigenschaften und der Umweltwirkungen all dieser Verbindungen. Nach ihrer Freisetzung „in die Kanalisation“ und in die Flüsse bestehen viele von ihnen als Spurenstoffe fort. Selbst nicht-persistente Spurenstoffe können auf Grund ihres fortgesetzten Eintrags in die Umwelt langfristige negative Effekte haben (Ellis und Hvitved-Jacobsen, 1996).

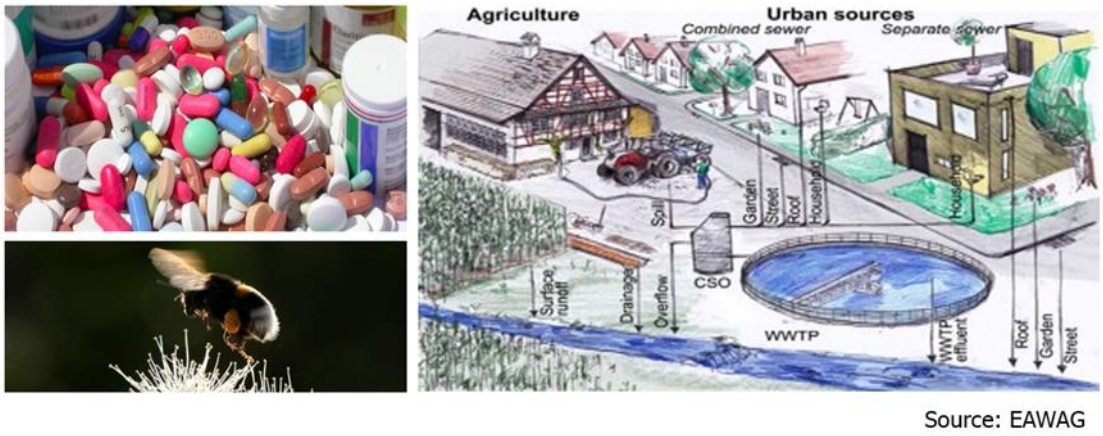


Abbildung 3-11: Veranschaulichung der Vielfalt der täglich verwendeten Spurenstoffe, der indirekt betroffenen Zielgruppen (etwa bestäubende Insekten), der Vielfalt der Nutzungen und der Eintragsarten.

Die wichtigsten synthetischen chemischen Produkte sind Bestandteile pharmazeutischer Produkte und von Körperpflegeprodukten (Bade- und Duschprodukte, Desinfektions- und Insektenschutzmittel). Bisher wurden etwa 200 pharmazeutische Substanzen in den Oberflächengewässern nachgewiesen (Molander et al., 2009). In einer Studie von 20 Trinkwasserversorgern in den Vereinigten Staaten enthielt die Hälfte des Trinkwassers die Antiepileptika Carbamazepin und Dilantin und das Anxiolytikum Meprobamat (pg bis ng) (Benotti et al., 2008). Die Präsenz pharmazeutischer Produkte in Trinkwasserproben wurde auch in Europa nachgewiesen (zum Beispiel Adler et al., 2001). Zwei der am häufigsten in Oberflächengewässern nachgewiesenen Spurenstoffe gehören zu den pharmazeutischen und Körperpflegeprodukten, allgemein als PPCP bezeichnet (pharmaceuticals and personal care products): (1) Ibuprofen – ein nicht-steroidaler Entzündungshemmer, der auch nach Umsatz und Anwendung das weltweit drittbeliebteste Medikament ist - (2) Triclosan – ein antimikrobieller Wirkstoff, der in einer breiten Palette von Körperpflegeprodukten, Haushaltsreinigern und in Plastik eingesetzt wird (Carr et al., 2011).

Aus der Landwirtschaft hervorgehende Pestizide und Pflanzenschutzmittel machen einen wichtigen Teil der Spurenstoffe aus. Weltweit werden jährlich mehr als zwei Millionen Tonnen Pestizide eingesetzt (Grube et al., 2011); sie enthalten 900 aktive Inhaltsstoffe in 40 000 Verbrauchsprodukten. Die Environmental Protection Agency (EPA) schätzt, dass sich der Pestizideinsatz zwischen 1960 und 1980 verdoppelt hat (http://www.answers.com/topic/pesticide). Die in den Handel gebrachten Substanzen werden weiterentwickelt, um Resistenzen zu umgehen (von Insekten, Pilzen oder Pflanzen) oder um Produkte, die wegen ihrer Toxizität verboten wurden, zu ersetzen. Pestizide gelangen hauptsächlich durch diffuse Abflüsse in die Wasserläufe, doch auch Spitzenkonzentrationen auf Grund der Reinigung der Ausbringungsgeräte in den landwirtschaftlichen Betrieben wurden in den Wasserläufen gemeldet. Die Pestizide weisen in den Oberflächengewässern gewöhnlich Konzentrationen von < 1 µg L^{-1} auf. Gängige Pestizide sind die Herbizide Glyphosat, Alachlor und Atrazin, das Fungizid Vinclozolin, das Insektizid DDT und das Biozid TBT. Die meisten Länder (einschließlich Indien, China, Malaysia usw.) verfügen über eine Gesetzgebung, die bestimmte Pestizide verbietet; für andere Pestizide gibt es Einschränkungen, z. B. darf DDT in Indien nur zum Kampf gegen Malaria eingesetzt werden.

Eine Reihe von Spurenstoffen sind Industriechemikalien, z. B. Flammschutzmittel (Bromdiphenylether), grenzflächenaktive Substanzen/Tenside (Nonylphenol), perfluorierte Tenside in Beschichtungen (PFOS), Antioxydantien (Butylhydroxyanisol), Weichmacher (Phtalate), Korrosionsinhibitoren (Benzotriazol) oder Verbrennungsprodukte (Dioxin). Man findet sie fast überall in der Umwelt. Die typischen Konzentrationen industrieller Spurenstoffe in Oberflächengewässern sind geringer als 10 µg L^{-1}.

Schwermetalle werden manchmal zu den Spurenstoffen gerechnet, obwohl sie an bestimmten Standorten, z. B. in Bergbaugebieten, in sehr großen Mengen vorkommen können. In Oberflächengewässern sind sie im µg L^{-1}-Bereich zu finden.

Schließlich tragen auch Unfälle wesentlich zum Auftreten von Spurenstoffen wie auch von Makroverunreinigungen in den Oberflächengewässern bei. Die Explosion der Bohrplattform Deepwater Horizon im Jahr 2010 ist ein Beispiel für die Risiken und potentiellen Auswirkungen von Unfällen. Man schätzt, dass in Folge dieses Unfalls 500 000 Tonnen Rohöl in den Golf von Mexiko gelangt sind

(http://www.zeit.de/news-nt/2010/7/16/iptc-bdt-20100716-42825600522xml). Die Verbrennung des Rohöls führte im Wasser zu einer Kontaminierung durch polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK). Darüber hinaus wurden die zur Milderung der Auswirkungen der Ölpest eingesetzten grenzflächenaktiven Stoffe als toxisch eingestuft. Rezente Ereignisse – insbesondere das Erdbeben und der Tsunami in Japan – sind ein weiteres Beispiel für die Risiken und potentiellen Wirkungen von Unfällen. Während der ersten sechs Tage des Unfallgeschehens im Atomkraftwerk von Fukushima wurde nicht nur eine große Menge radioaktiven Wassers, sondern auch ein Cocktail toxischer Produkte unbekannter Zusammensetzung und Quantität in die Umwelt freigesetzt.

Daten über die Verwendung und die Präsenz neu auftretender Spurenstoffe in aquatischen Systemen, wie über Nanopartikel, biosimilare Medikamente (zum Beispiel menschliches Insulin) oder Nutrazeutika (zum Beispiel Huperzin – ein bioaktives Nahrungsergänzungsmittel) fehlen weitgehend. Auch wenn Emissionen bestimmter toxischer Produkte auf Grund von Verordnungen, Verboten und Ersatzstoffen zurückgehen, erzeugt eine wachsende Weltbevölkerung eine wachsende Nachfrage nach Körperpflegeprodukten, Industrieprodukten und aus intensiver Landwirtschaft hervorgehenden Lebensmitteln.

3.2.3.3 Fokus Pestizide

Nach der Definition der FAO (1989) ist ein Pestizid ein Stoff oder eine Mischung von Stoffen zur Verhinderung der Entstehung, zur Vernichtung oder Kontrolle eines Schadorganismus, einschließlich der Überträger von Krankheiten bei Mensch und Tier, unerwünschter Pflanzen und Tierarten, die für die Herstellung, Verarbeitung, Lagerung oder Vermarktung von Nahrungsmitteln, landwirtschaftlichen Erzeugnissen, Holz und Holzerzeugnissen oder Tierfutter schädlich oder störend sind, oder die Tieren zur Bekämpfung von Insekten, Spinnentieren oder anderen Schadorganismen in oder an ihrem Körper verabreicht werden können. Der Begriff umfasst chemische Produkte, die als Wachstumsregulatoren, Entlaubungsmittel und als Mittel zur Verhinderung des vorzeitigen Abfallens von Früchten zum Einsatz kommen, sowie Stoffe, die vor oder nach der Ernte auf Kulturen angewandt werden, um jedwede Beeinträchtigung während der Lagerung oder des Transports zu verhindern. Die obige Definition impliziert, dass Pestizide toxische chemische

Wirkstoffe sind, die bewusst in die Umwelt freigesetzt werden, um Parasiten von Kulturen und Krankheitsüberträger zu bekämpfen.

Merke:

Man unterscheidet synthetisch-organische (kohlenstoffhaltige Moleküle) und anorganische Pestizide (ohne Kohlenstoff, außer in Form von Karbonat und Cyanid). Bei den Pestizidmolekülen unterscheidet man synthetische Pestizide (im Labor hergestellt und in der Fabrik produziert), natürliche Pestizide (tierischen, pflanzlichen oder mikrobiellen Ursprungs) und Mikroorganismen. Anorganische Pestizide sind Derivate von Mineralstoffen (Beispiel: Kupfersulfat)

Der historische Kontext der Verwendung von Pestiziden reicht bis auf die Anfänge der Landwirtschaft selbst zurück (Abbildung 3-12) und hat sich im Laufe der Zeit auf Grund der Zunahme der Schädlingspopulation bei gleichzeitgem Rückgang der Bodenfruchtbarkeit ausgeweitet. Der Einsatz moderner Pestizide in der Landwirtschaft und im Gesundheitswesen geht aber auf das 19. Jahrhundert zurück. Die erste Generation von Pestiziden beinhaltete die Verwendung hoch toxischer Ver-

Abbildung 3-12: Historisches Erbe des Pestizideinsatzes (nach Wiegert und Imfeld).

[Insecticides: Insektizide; Sulfure: Sulfid; Arsenic: Arsen; Soufre: Schwefel; Cuivre: Kupfer; Plomb: Blei; Chimie minérale: Anorganische Chemie; Lindane: Lindan; Diédrine: Diedrin; Organophosphates: Phosphorsäureester; Chimie analytique: Analytische Chemie; Consommation x2/10ans: Verbrauch x2/10 Jahre; Agence européenne pour l'environnement: Europäische Umweltagentur; PAC (Politique Agricole Commune): gemeinsame Agrarpolitik]

bindungen, von Arsen (Calziumarsenat und Bleiarsenat) und im Jahr 1860 von Cyanwasserstoff, um Schädlinge wie Pilze, Insekten und Bakterien zu bekämpfen. Andere Verbindungen waren die Bordeauxbrühe (Kupfersulfat, Kalk und Wasser) und Schwefel. Ihre Verwendung wurde wegen ihrer Toxizität und ihrer relativen Ineffizienz stark reduziert. Mit dem Einsatz von synthetischen organischen Verbindungen trat danach eine zweite Generation von Pestiziden auf. Das erste wichtige synthetische organische Pestizid war das Dichlordiphenyltrichlorethan (DDT), das vom österreichischen Wissenschaftler Othmar Zeidler 1873 synthetisiert und dessen insektizide Wirkung 1939 vom Schweizer Chemiker Paul Hermann Müller entdeckt wurde. In seiner Anfangszeit wurde DDT als Wunder gepriesen: wegen seiner Breitbandwirkung, Persistenz und Unlöslichkeit sowie wegen seiner geringen Kosten und einfachen Anwendung.

Seither kommen jedes Jahr viele neue Moleküle heraus und die in den Handel gebrachten Moleküle haben immer komplexere Formen angenommen. Der Versuch, die folgenden Fragen zu beantworten, ist wesentlich für eine bessere Abschätzung der Risiken, die mit der Präsenz dieser Moleküle in der Umwelt einhergehen.

Fragen:

Wie entwickeln sich diese Moleküle nach ihrer Verwendung und ihrem Eintrag in die Umwelt? Welchen Transportprozessen und Mechanismen unterliegen sie?

Wie werden sie abgebaut und welche Abbauprodukte entstehen dabei?

3.2.4 Die ersten Schritte der Risikoabschätzung

Die Abschätzung der mit dem Eintrag eines Schadstoffes auf der Ebene des Einzugsgebiets verbundenen chemischen Risiken erfordert mehrere Untersuchungsschritte.

- Charakterisierung der Quelle
- Abschätzung der Schadstoffmobilität
- Abschätzung der Reaktivität/des Abbaus der Schadstoffe

3.2.4.1 Charakterisierung der Quelle

Der erste Schritt in der Abschätzung des mit einem Schadstoff einhergehenden Risikos ist die Charakterisierung der Schadstoffquelle. Der Eintrag von Spurenstoffen in die Umwelt kann punktförmig oder diffus erfolgen (Abbildung 3-13). In diesem Kapitel werden die Unterschiede zwischen diesen beiden Eintragsformen und ihre Implikationen diskutiert.

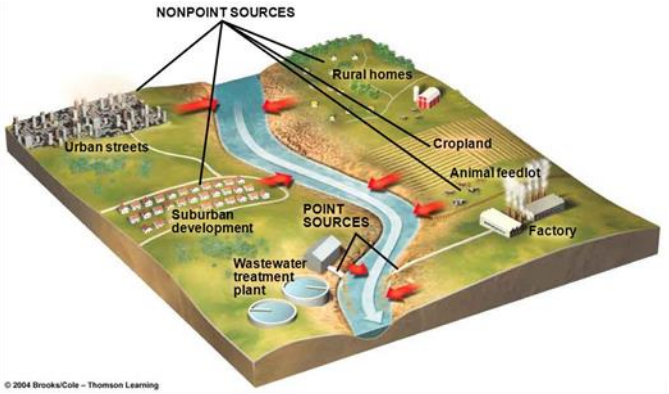


Abbildung 3-13: Darstellung der zwei wesentlichen Verschmutzungsquellen.

Merke:

„Punktförmige Quellen, wie Einleitungen aus der Abwasseraufbereitung in den Städten, durch die Industrie oder die Fischzucht, werden als feste Positionen oder Anlagen definiert, aus denen heraus die Schadstoffe freigesetzt werden. Dazu gehören auch Unfallereignisse. "

3.2.4.1.1 Punktförmige Quellen

Die Einleitungen der Abwasseraufbereitungsanlagen und der Industrie (Abbildung 3-14) können eine Verschmutzung durch sauerstoffverbrauchende Stoffe, Nährstoffe und Spurenstoffe nach sich ziehen. Die negativen Auswirkungen hängen sehr stark davon ab, inwieweit solche Einleitungen gegebenenfalls behandelt werden, bevor sie die Wasserläufe erreichen.

Generell sind die Freisetzungen von Schadstoffen aus punktförmigen Quellen im Verlaufe der letzten 30 Jahre stark zurückgegangen. Die Veränderungen sind hauptsächlich auf die Verbesserung der städtischen Abwasserklärung und die Reduzierung der Industrieabwässer zurückzuführen.

Abbildung 3-14: Wasseraufbereitungsanlage (nach European Environment Agency).

Merke:

„Die diffuse Verschmutzung kann durch eine Reihe von Aktivitäten ohne festen Einleitungspunkt verursacht werden. Die Landwirtschaft ist eine Hauptquelle diffuser Verschmutzung, aber auch städtische Flächen, die Forstwirtschaft, die atmosphärische Deposition und ländliche Siedlungen können wichtige Quellen sein.“

3.2.4.1.2 Diffuse Quellen

Der Umgang mit der diffusen Verschmutzung ist naturgemäß komplex und erfordert minutiöse Analysen und ein genaues Verständnis verschiedener natürlicher und anthropogener Prozesse. Die Praxis der modernen Landwirtschaft führt oft zu hohen Düngemittel- und Dungmengen; dies führt zu hohen Nährstoffüberschüssen (zum Beispiel von Stickstoff und Phosphor), die über verschiedene diffuse Prozesse in die Wasserkörper gelangen. Überhöhte Nährstoffkonzentrationen in den Gewässern führen jedoch zu unerwünschten, die Eutrophierung fördernden Effekten, mit der wiederum ein Verlust an Pflanzen- und Tierarten einhergeht. In nährstoffreichen und ausreichend sonnebeschienenen Gewässern können Grünalgen die Wasserläufe bedecken; Sauerstoffarmut und der Eintrag von Toxinen oder anderen von den Pflanzen produzierten Verbindungen können die Folge sein.

Die in der Landwirtschaft verwendeten Pestizide (Abbildung 3-15) werden gleichzeitig in das Oberflächen- und das Grundwasser transportiert. Sie bedrohen nicht

nur die Gesundheit der aquatischen Fauna und Flora; der übermäßige Oberflächenabfluss von Sedimenten aus landwirtschaftlichen Flächen führt auch zu Wassertrübung und zur Kolmatierung der Laichgründe. Damit gehen aquatische Habitate verloren. Mikrobielle Krankheitserreger aus tierischen Fäzes können ein erhebliches Risiko für die Gesundheit von Mensch und Tier darstellen. Gleiches gilt für Antibiotika, die in der Tiermedizin eingesetzt werden. Die negativen Auswirkungen dieser landwirtschaftlichen Schadstoffe werden durch die Verwendung von Wasser für die Landwirtschaft noch verstärkt (hauptsächlich durch Bewässerung); der Nettoeffekt ist die Erhöhung der Konzentration von Schadstoffen in den Wasserkörpern. Das Vorhandensein von Nährstoffen, von Pestiziden, von Sedimenten und fäkalen Mikroben in den Wasserläufen verursacht ferner Kosten für die Wasseraufbereitung, wenn Entnahmen für das Trinkwasser erfolgen.

Abbildung 3-15: Pestizideinsatz auf einem Feld: typisches Beispiel für diffuse Verschmutzung.

In den städtischen Gebieten, in denen der Oberflächenabfluss nicht mit den Kläranalagen verbunden ist, werden Schadstoffe, die sich auf undurchlässigen Oberflächen absetzen (zum Beispiel auf Straßen oder Bürgersteigen) in die umliegenden Oberflächengewässer transportiert.

Zur Vertiefung:

Das europäische Schadstofffreisetzungs- und Verbringungsregister (European Pollutant Release and Transfer Register; E-PRTR) ist das europäische Register, das leicht abrufbare Umweltdaten aus den Industrieanlagen der Mitgliedstaaten der Europäischen Union sowie Island, Liechtenstein, Norwegen, Serbien und der Schweiz zur Verfügung stellt. Es hat das europäische Schadstofffreisetzungsregister (European Pollutant Emission Register; EPER) abgelöst und verbessert. Das neue Register enthält Daten, die jährlich von mehr als 30 000 Industrieanlagen aus 65 Wirtschaftszweigen in Europa gemeldet werden. Zu jeder Anlage werden für die Jahre 2007 und später Daten über die Mengen an Schadstofffreisetzungen in Luft, Wasser und Böden bereitgestellt, sowie über die Verbringung von

Abfällen und Schadstoffen (aus einer Liste von 91 wichtigen Schadstoffen) in die Abwässer: von Schwermetallen, Pestiziden, Treibhausgasen und Dioxinen. Auch gewisse Daten über Freisetzungen aus diffusen Quellen sind verfügbar und werden nach und nach verbessert.
Das Register trägt zur Transparenz und zur Beteiligung der Öffentlichkeit an Umweltentscheidungen bei. Es setzt für die Europäische Gemeinschaft das PRTR-Protokoll der UNECE (Wirtschaftskommission für Europa der Vereinten Nationen) bei der Aarhus-Konvention über den Zugang zu Informationen, die Öffentlichkeitsbeteiligung an Entscheidungsverfahren und den Zugang zu Gerichten in Umweltangelegenheiten um.

http://prtr.ec.europa.eu/#/home

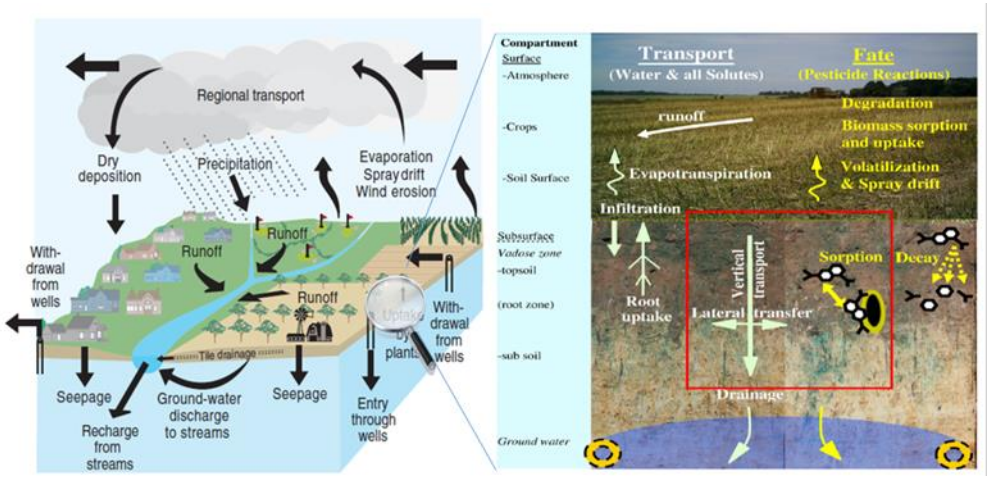


Abbildung 3-16: Veranschaulichung der Übertragungspfade (links, (Barbash, 2014)) und der Prozesse, die ihr Verbleib in der Oberflächenschicht landwirtschaftlicher Böden beeinflussen (Köhne et al., 2009)

3.2.4.2 Abschätzung der Mobilität von Spurenstoffen

Die Mobilität von Spurenstoffen ab ihrem Eintrag in die Umwelt zu bewerten, ist für die Abschätzung des mit ihnen einhergehenden Risikos unerlässlich.

Physikalische und chemische Eigenschaften lassen sich dazu nutzen, das potentielle Verhalten einer Chemikalie in der Umwelt a priori zu identifizieren und das damit verbundene Risiko abzuschätzen.

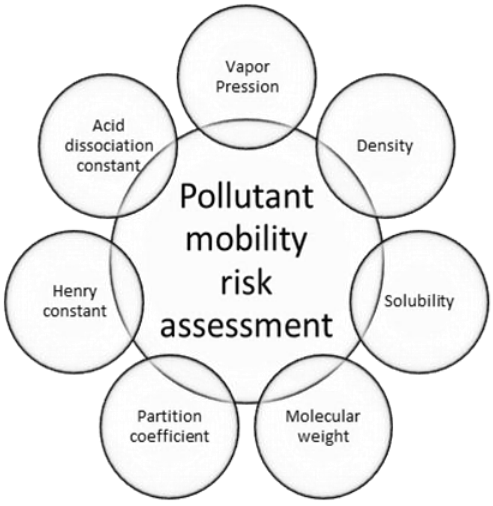


Abbildung 3-17: Wichtigste Parameter zur Abschätzung des mit der Mobilität von Spurenstoffen verbundenen Risikos. Nach (EPA, 2009).

(Abbildung 3-16). Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften, die bei einer Genehmigungsprüfung und anderen relevanten Risikoabschätzungen durch die „Environmental Fate and Effects Division (EFED)“ anzugeben sind, umfassen: das Molekulargewicht, die Dichte, die Wasserlöslichkeit, den Dampfdruck, den n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}), die Henry-Konstante und die Dissoziationskonstante in Wasser (pKs oder pKb). Weitere relevante aber nicht unabdingbare Eigenschaften sind: Luft-/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{AW}), n-Octanol-Luft-Verteilungskoeffizient (K_{OA}), und die Lichtabsorption im Bereich der ultravioletten/sichtbaren Strahlung (Abbildung 3-17).

3.2.4.2.1 Flüchtigkeit

Mehrere Parameter können dazu herangezogen oder berechnet werden, die Verflüchtigung eines Spurenstoffs nach seiner Anwendung abzuschätzen.

Molekulargewicht und Form

Das Molekulargewicht eines Pestizids ist eine inhärente Eigenschaft, die ein Pestizid vom anderen unterscheidet. Lediglich stereoisomere Pestizide weisen ähnliche Molekulargewichte auf und unterscheiden sich nur in ihrer räumlichen Orientierung. Beispielsweise haben Pestizide in Gasphasen oft ein Molekulargewicht von unter 100 g mol^{-1}. Es wird jedoch sehr schwierig, Zustand und Form von komplexen Molekülen mit einem deutlich höheren Molekulargewicht als 500 g mol^{-1} vorherzusagen.

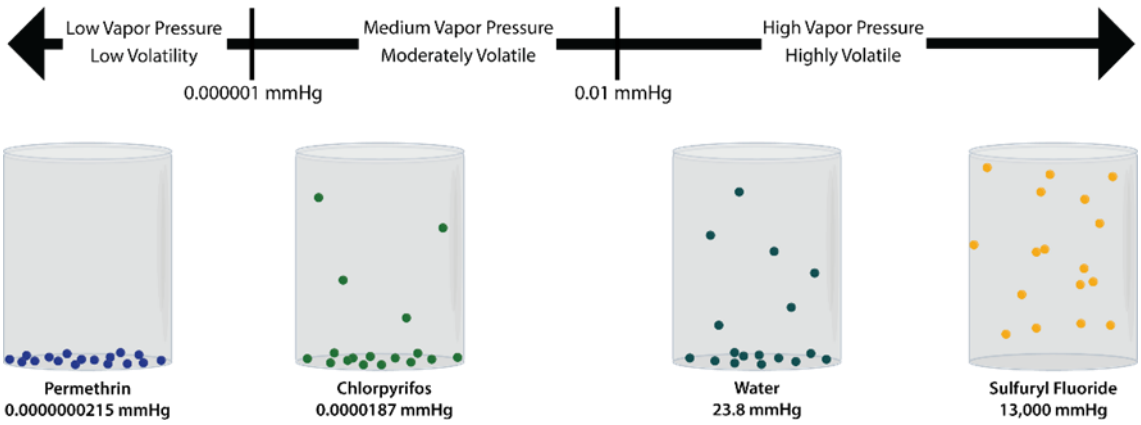


Abbildung 3-18: Beispiel für Dampfdrücke verschiedener Pestizide. Quelle: National Pesticide Information Center (http://npic.orst.edu/).

Dampfdruck (Vapor pressure; VP)

Der Dampfdruck ist die Neigung eines Pestizids, zu „verdampfen", in anderen Worten: vom festen über den flüssigen Zustand zu Dampf zu werden. Generell sind Pestizide mit niedrigem Dampfdruck weniger empfänglich dafür, sich in Dampf zu verwandeln und sich in der Luft auszubreiten. Sie werden in der Regel sehen, dass der Dampfdruck in Torr oder Millimeter-Quecksilbersäule (mmHg) bei 25 °C (77 °F) angegeben wird.

Warum ist der Dampfdruck eines Pestizids wichtig?

Dieser Parameter ist hilfreich bei der Vorhersage

- *der Bewegung des Pestizids nach der Ausbringung*
- *der möglichen Verweildauer des Pestizids im Wasser, auf den Pflanzen oder im Boden*
- *der Menge des Pestizids, die sich verflüchtigen wird*
- *des Risikos der Einatmung des Pestizids (bei schnell und leicht flüchtigen Pestiziden kann dieses Risiko erhöht sein)*

Die Henry-Konstante

Die Konstante des Henry-Gesetzes ist ein Maß für die Konzentration einer Chemikalie in der Luft in Abhängigkeit von ihrer Konzentration im Wasser. Sie drückt die Tendenz eines Stoffes aus, sich aus einer wässrigen Lösung in die Luft zu verflüchtigen. Sie wird manchmal gemessen, meist aber mit Hilfe der folgenden Gleichung berechnet:

$$\frac{C_{water}}{C_{air}} = \left(\frac{S \times T \times 82.08 \times 760}{P \times GMW \times 10^6}\right)$$

C_{water}= Konzentration der Verbindung im Wasser (µg/mL)
C_{air}= Konzentration der Verbindung in Luft (µg/mL)
S= Löslickeit der Verbindung (µg/mL)
T= Absolute Temperatur (°K=°C+273.15)
82.08= Gaskonstante, R, [mL x atm)/(°K x mol)]
760= mm/atm
P= Dampfdruck [Torr] der Verbindung
GMW= Molmasse der Verbindung (g/mol)

Ist die Konstante berechnet, lässt sich die Flüchtigkeit eines Spurenstoffes an Hand der folgenden Klassifikationstabelle (Tabelle 3-1) abschätzen.

Tabelle 3-1: Klassifizierung der Verflüchtigung über einer Wasserfläche auf der Basis von C_{water}/C_{air}

C_{water}/C_{air}	Volatility Class
$<10^2$	Rapidly lost from a water surface
10^2-10^3	Volatile from a water surface
10^3-10^5	Slightly volatile from a water surface
$>10^5$	Non-volatile

Flüchtigkeit aus feuchtem Boden

Schließlich ist auch eine Klassifikation der Flüchtigkeit aus feuchtem Boden verfügbar (OPPTS 835.6100); sie wird in Tabelle 3-2 dargestellt (US EPA, 2008). Diese Klassifikation berücksichtigt die Sorption der Verbindung im Boden, die die nachfolgende Verflüchtigung vermindern könnte und basiert auf einem Verteilungsverhältnis zwischen dem feuchten Boden und der Luft, wie in der nachfolgenden Gleichung angegeben (USEPA, 2008). Die Klassifikationen der Tabelle 3-2 gehen davon aus, dass der Prozentsatz des organischen Kohlenstoffs, dass das Gewichtsverhältnis Boden/Wasser (r) 6 ist und dass das Verhältnis Bodenwasser/Luftvolumen des Bodens 1 ist.

$$\frac{C_{water+soil}}{C_{air}} = \frac{C_{water}}{C_{air}}\left(\frac{1}{r} + K_d\right)$$

$C_{water+sol}$ ist die Konzentration der Verbindung in einem feuchten Boden (w/w auf Trockengewichtsbasis)
C_{water} ist die Konzentration der Verbindung im Wasser (w/v)
C_{air} ist die Konzentration der Verbindung in der Luft (w/v)
r ist das Verjältnis (Bodengewicht)/(Wassergewicht),
K_d ist der Koeffizient der Boden-/Wasserverteilung

Auf der Basis dieses Klassifizierungssystems ist die Flüchtigkeit von chemischen Produkten aus dem Boden im Labor oder im Feld bei denjenigen chemischen Produkten von Bedeutung, deren Wert $C_{soil+water} / C_{air} \leq 106$ ist (EPA, 2009). Diskutieren Sie diese Klassifikation bei diesen chemischen Produkten im Zusammenhang mit ihrem Schicksal in der Umwelt.

Tabelle 3-2: Klassifizierung der Verflüchtigung über Boden auf der Basis von C_{water}+soil/C_{air}.

$C_{water+soil}/C_{air}$	Volatility from moist soil[a]
$<1 \times 10^3$	Rapidly lost from a moist soil
$1 \times 10^3 - 1.5 \times 10^4$	Volatile from moist soil
$1.5 \times 10^4 - 1 \times 10^5$	Intermediately volatile from moist soil
$1 \times 10^5 - 2 \times 10^6$	Slightly volatile to non-volatile from moist soil
$> 2 \times 10^6$	Non-volatile from moist soil

[a] *2% soil organic carbon, soil to soil water (w/w) = 6 and soil water to soil air (v/v) =1*

Zahlreiche Chemikalien, die allein auf der Basis ihres Dampfdrucks nicht flüchtig sein sollten (die beispielsweise ein sehr schwaches Flüchtigkeitspotential haben), sind im Feld flüchtig oder mittelflüchtig oder können weiträumig transportiert werden. Wenn verfügbare Literaturdaten darauf hindeuten, dass in der Regel Verflüchtigung oder weiträumiger Transport zu beobachten ist, nehmen Sie sie in Ihre Charakterisierung ihres künftigen Verbleibs in der Umwelt auf.

3.2.4.2.2 Die Sorption

Die Sorption ist ein bedeutsamer Prozess, der dann zu beobachten ist, wenn ein Schadstoff in Verbindung mit einer festen und einer flüssigen Phase gebracht wird. Der Sorptionsmechanismus ist entscheidend für die Abschätzung der Mobilität von Schadstoffen und somit des chemischen Risikos, da er ihre Bewegung und Verfügbarkeit einschränkt. Mehrere Parameter können der Abschätzung ihres Einflusses dienen.

Löslichkeit

Die Löslichkeit ist ein Maß dafür, wie einfach sich ein gegebener Stoff in einem gegebenen Lösungsmittel auflösen kann. Sofern nicht anders vermerkt, wird die Einheit der Löslichkeit in Wasser in ppm angegeben (parts per million), was dem Milligramm pro Liter entspricht (mg L^{-1}). Messungen der Löslichkeit werden beeinflusst durch die Temperatur, den pH-Wert, die Polarität des Stoffes, die Wasserstoffbrückenbindungen, die Molekülgröße und auch die verwendete Methode. Die Bedeutung der Lösbarkeit von Pestiziden in der Umwelt erweist sich dahingehend, dass sich ein sehr gut wasserlösliches Pestizid wegen seiner starken Polarität tendenziell nicht im Boden oder den Biota anreichern wird. Dies legt nahe, dass es vielmehr in einer wässrigen Phase bestehen bleibt und potentiell Hydrolyseprozesse durchläuft, was eine präferierte Reaktion in Wasser ist.

Erinnerung: $1\ part\ per\ million = 1\ ppm = \frac{1}{1\ million} = \frac{1\ mg}{1{\times}10^{6} mg} = \frac{1\ mg}{1\ kg} = \frac{1\ mg}{1\ L}$

Verteilungskoeffizient

Der Verteilungskoeffizient ist ein (im Gleichgewicht) gemessenes Verhältnis der gelösten Masse eines Stoffes zwischen gleichen Phasen von n-Octanol und Wasser.

$$K_{ow} = \frac{Konzentration\ in\ n-Octanolphase}{Konzentration\ in\ Wasserphase}$$

K_{ow} ist ein dimensionsloser Parameter, der einen nützlichen Prädikator für die physikalischen Eigenschaften der meisten Pestizide und anderer organischer Stoffe mit einem Molekulargewicht von unter 500 darstellt. Die Werte des K_{ow} für organische chemische Produkte können ziemlich groß sein und werden infolgedessen oft als $\log K_{ow}$ ausgedrückt. Was die allgemeinen physikalischen Faktoren angeht, steigt der Kow mit einem Anstieg der folgenden Faktoren an: Molekülоberfläche, molares Volumen, Molekulargewicht und Dichte (Mailhot und Peters, 1988). Polare Pestizide sind tendenziell wasserlöslicher und weisen daher schwache K_{ow}-Werte auf.

Stoffe mit hohen $\log K_{ow}$-Werten neigen wegen ihrer geringen Affinität zu Wasser dazu, sich leichter an organische Stoffe in Böden und Sedimenten zu adsorbieren (siehe K_d/K_{oc}). Chemische Produkte, die sehr hohe $\log K_{ow}$-Werte haben (d. h. > 4,5) sind besorgniserregender, da sie das Potential zur Biokonzentration in lebenden Organismen haben können.

Adsorptionskoeffizienten des Bodens K_{oc} / K_d

Die Adsorption von Pestiziden an Böden und Sedimente ist ein wichtiger Faktor, der den Verbleib von Pestiziden in der Umwelt und ihre eventuellen Abbauprozesse bestimmt. Die meisten Pestizide sind unpolar und hydrophob, was bedeutet, dass sie nicht sehr wasserlöslich sind. Unpolare Pestizide neigen dazu, das Wasser zu verlassen und auf Böden und Sedimente zu gelangen, die unpolare anorganische Stoffe enthalten. Der K_d wird als Sorptionskoeffizient bezeichnet und gibt die Menge der an den Boden adsorbierten Pestizide im Verhältnis zu ihrer Menge im Wasser an, ohne dabei den Gehalt organischer Stoffe des Bodens zu berücksichtigen. Der K_d-Wert ist im Allgemeinen ein in Laborexperimenten erhaltener Messwert. Die K_d-Werte variieren stark, weil der Gehalt an organischen Stoffen im Boden in der Gleichung nicht berücksichtigt wird. Der einschlägige Parameter für die Bestimmung der Fähigkeit des Bodens, Pestizide zu adsorbieren ist deshalb der K_{oc}, denn dieser berücksichtigt den Gehalt organischer Stoffe im Boden. Der K_{oc} ist das Verhältnis (im Gleichgewicht) zwischen der Masse eines Stoffes, die an eine Bodenmasseeinheit adsorbiert ist, und der Masse des Stoffes, der in der wässrigen

Lösung verbleibt. Auch der K_{oc} ist ein dimensionsloser Parameter. Sein Wert hängt vom Gehalt an organischen Stoffen im Boden ab, von der Polarität der Chemikalie und vom pH-Wert des Bodens.

$$K_d = \frac{Concentration\ in\ soil}{Concentration\ in\ water}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\%\ organic\ carbon}$$

Verteilungskoeffizienten können bei der Abschätzung der Transportgeschwindigkeit eines Kontaminationsstoffes in einem Boden zur Anwendung kommen. Die vorsichtigste Schätzung der Wanderung kontaminierender Stoffe im natürlichen Boden besteht in der Annahme, dass der Boden eine geringe oder keine Fähigkeit besitzt, die Bewegung dieser Substanzen zu verlangsamen (zu verzögern). Bei einem K_d-Wert von 0 würde die Substanz mit derselben Geschwindigkeit in die Richtung des Wassers wandern. Eine solche Hypothese kann tatsächlich für gewisse Substanzen, wie etwa K_d-schwache, angemessen sein, mag sich aber für andere Substanzen, die stark mit den Böden reagieren und mehrere hundert Mal langsamer als Wasser wandern, als zu konservativ erweisen. Um andererseits die mit verschiedenen Sanierungsoptionen verbundenen Risiken (und Kosten) abzuschätzen, wird der K_d-Grenzwert ein Maximalwert sein (d. h. die Verzögerung maximieren).

Tabelle 3-3: Klassifizierung der Mobilität au der Basis des K_{oc}

K_{oc}	Mobility class
0 – 50	Very High
50 – 150	High
150 – 500	Medium
500 – 2000	Low
2000 – 5000	Slight
> 5000	Immobile

Auslaugung

Die Auslaugung ist ein Prozess der Mobilität von Schadstoffen, der eng mit dem Sorptionsmechanismus von Schadstoffen verbunden ist. Das Auslaugungspotential kann durch unterschiedliche physikalisch-chemische sowie Transformations- und Mobilitätseigenschaften eines unter normalen Bodenbedingungen auslaugungsfä-

higen chemischen Produkts abgeschätzt werden: Wasserlöslichkeit > 30 mg L^{-1}; K_d < 5 und gewöhnlich < 1 oder 2; K_{oc} < 300 bis 500; Henry-Konstante < 10-2 atm m^3 mol^{-1}; negativ geladen (ganz oder teilweise) zum Umgebungs-pH; Hydrolyse-Halbwertszeit > 25 Wochen; Photolyse-Halbwertszeit > 1 Woche; und Halbwertszeit im Boden > 2 bis 3 Wochen. Zu beachten ist, dass bei der Abschätzung des Auslaugungspotentials alle diese Kriterien nicht einzeln, sondern in ihrer Gesamtheit zu betrachten sind.

Gustafson hat basierend auf der Persistenz im Boden und der Adsorption den folgenden Index des Auslaugungspotentials entwickelt:

$GUS = log_{10}\left(t_{\frac{1}{2}soil}\right) \times (4 - log_{10}(K_{oc})$	$t_{1/2}$ = Halbwertszeit der Verbindung im Boden unter Umweltbedingungen K_{oc} = Adsorptionskoeffizient des organischen Kohlenstoffs im Boden

Dieser Index eignet sich am besten für nicht-ionische Verbindungen. Noch wichtiger ist es, für die Halbwertszeit im Boden Laborwerte des Bodenstoffwechsels/der Biotransformation zu verwenden, weil die Werte im Feld bereits den Rückgang per Auslaugung enthalten (das Abzuschätzende). Das Auslaugungspotential der Verbindungen kann jedenfalls auf der Basis des berechneten GUS-Werts wie in Tabelle 3-4 dargestellt.

Tabelle 3-4: Klassifizierung des Infiltrationspotentials auf der Basis von GUS

GUS	**Leaching potential**
> 2.8	Leacher
> 1.8 et <2.8	Borderline leacher
< 1.8	Non leacher

3.2.4.2.3 Prozesse und Transfromationen der Pestizide

Nach der Freisetzung der Pestizide in die Umwelt durchlaufen sie eine Reihe interdependenter komplexer Prozesse. Diese Prozesse, denen ein Pestizid ausgesetzt ist, bestimmen sich im Wesentlichen durch seine physikalisch-chemischen Eigenschaften und teilweise durch Umweltparameter wie pH-Wert, Temperatur, Feuchtigkeit, Niederschläge, Lichtintensität und Topographie.

Merke:

1) *Die Halbwertszeit ($t_{1/2}$) gibt die Dauer an, nach deren Ablauf die Menge der Moleküle um die Hälfte abgenommen hat*
2) *Der Begriff Auslaugung bezeichnet in den Bereichen Pharmazie, Chemie und Bodenwissenschaften alle Extraktionstechniken von Produkten, die durch ein Lösemittel gelöst werden können, besonders durch im Boden zirkulierendes (möglicherweise verunreinigtes) Wasser oder durch ein toxische Produkte enthaltendes Substrat*

Die wichtigsten Prozesse, die die Persistenz, die Verteilung und das letztendliche Schicksal der Pestizide in der Umwelt bestimmen, umfassen den Transport, die Rückhaltung, den Abbau und die Absorption durch die Organismen. Unter all diesen Prozessen ist für diesen Abschnitt der Abbau von großer Bedeutung, da er die chemischen Transformationen der Pestizide in der Umwelt und damit ihre chemischen Eigenschaften betrifft. Der Abbau der Pestizide ist die Zerlegung oder chemische Umwandlung der Pestizidmoleküle in andere Formen, die nicht notwendigerweise einfacher oder weniger toxisch als das Ausgangsmolekül sind. In einigen Fällen sind auch die Abbauprodukte toxisch und wirken wiederum als Pestizid. Ein gutes Beispiel ist der Abbau von DDT zu DDD, das selbst ein Pestizid ist. Die Abbaurate von Pestiziden wird gewöhnlich mit dem Begriff der Halbwertszeit abgeschätzt ($t_{1/2}$), das heißt, der Zeit, die für die Reduzierung der ursprünglich vorhandenen Pestizidmenge um die Hälfte (50 %) nötig ist. Die Abbauprozesse, die zur Umwandlung von Pestiziden führen, können in zwei Hauptgruppen gegliedert werden: physikalisch-chemischer und biologischer Abbau. Der physikalisch-chemische Abbau findet gewöhnlich im Wasser oder in der Atmosphäre statt und folgt einer dieser vier Reaktionen: Oxidation, Reduktion, Hydrolyse und Photolyse.

Der biologische Abbau erfolgt in der Regel im Boden und in lebenden Organismen unter Verwendung von einer der vier Reaktionen: Oxidation, Reduktion, Hydrolyse und Konjugation. Die Art der Reaktion, der ein Pestizid unterliegt, wird größtenteils durch die den Pestiziden inhärenten physikalisch-chemischen Eigenschaften und das Umweltmilieu (Wasser, Boden, Luft, Biota), in dem sie vorhanden sind, bestimmt.

Tabelle 3-5: Zusammenfassung der wichtigsten Umweltfaktoren und ihreRolle beim chemischen/biologischen Abbau von Spurenstoffen.

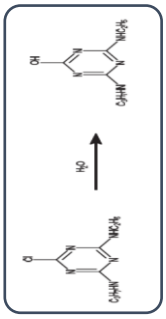
Environmental Factors	Role in Chemical/Biotic Degradation
Sunlight	Radiation from the sun breaks certain chemical bonds, creating break down products.
Microbes	Bacteria and fungi can break down chemicals, creating biodegradation products.
Plant/Animal/Metabolism	Plants and animals can change chemicals into forms that dissolve better in water (metabolites). This makes removal from the body easier.
Water	Water breaks chemicals apart to make pieces that dissolve better in water (hydrolysis). This is typically a very slow process.
Dissociation	Chemicals can break apart into smaller pieces (dissociation products).
Sorption	Chemicals that stick tightly to particles can become inaccessible and/or move away with those particles.
Bioaccumulation	Some chemicals can be absorbed by plants/animals from the soil, water, food, and air. When the plant/animal is exposed again before it can remove the chemical(s), accumulation can occur.

Merke:

- *Warum ist die Halbwertszeit eines Pestizids in der Umwelt wichtig?*
  Die Halbwertszeit hilft bei der Abschätzung, ob sich ein Pestizid in der Umwelt anreichern wird. Die Halbwertszeiten von Pestiziden können zur Abschätzung ihrer Persistenz in drei Gruppen untergliedert werden: sie sind von schwacher (Halbwertszeit bis 16 Tage), mittlerer (16 bis 59 Tage) und hoher Persistenz (mehr als 60 Tage). Pestizide mit langen Halbwertszeiten werden sich bei wiederholtem Einsatz eher anreichern. Das kann das Risiko der Kontaminierung von Oberflächengewässern und des Grundwassers, sowie der Tiere und Pflanzen in ihrem Bereich erhöhen
- *Wie lässt sich die Halbwertszeit eines Pestizids bestimmen?*
  Die Halbwertszeiten von Pestiziden werden häufig im Labor bestimmt. So können Parameter wie die Temperatur kontrolliert und überwacht werden. Der Boden, das Wasser und Pflanzenmaterial werden mit einer bekannten Menge an Pestiziden vermischt. Danach werden Bodenproben entnommen und die Konzentrationen im zeitlichen Verlauf verfolgt, um zu bestimmen, wieviel Zeit bis zum Abbau der Hälfte der chemischen Verbindung erforderlich ist.
  Für einige chemische Produkte werden auch Studien im Feld durchgeführt. Eine bekannte Menge des Pestizids wird mit Erde, Wasser und Pflanzenmaterial

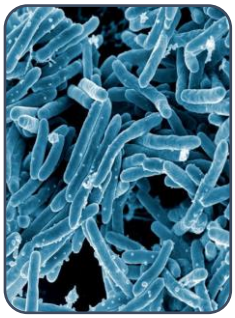
vermischt. Danach erfolgt die Verbringung in die Außenumgebung mit ihren verschiedenen Umweltbedingungen. Über einen gewissen Zeitraum hinweg werden Proben entnommen. Feldstudien geben den Wisschenschaftlern eine realistischere Vorstellung vom Verhalten eines Moleküls in der Umwelt.

Zusammenfassung der wichtigsten Abbauprozesse von Spurenstoffen in der Umwelt



Physikalisch-chemischer Abbau

- Oxidation
  - Die Oxidation von Pestiziden ist ein reaktiver Prozess, bei dem der in der Umwelt gelöste Sauerstoff mit den Pestiziden reagiert. Dieser Oxidationsprozess kann auch durch Singulett-Sauerstoff, Ozon, Wasserstoff, Peroxid oder andere Hydroxy-Radikale ausgelöst werden.
- Reduktion
  - Die Reduktion von Pestiziden ist eine chemische Reaktion, bei der das Substrat (Pestizid) einer Reduktion des Oxidationszustands unterliegt. Reduktionsmittel der Umwelt sind in der Regel Protonen (H+).
- Hydrolyse
  - Die Hydrolyse ist eine vom pH-Wert abhängige Reaktion, bei der die Pestizide mit Wasser reagieren (Wasserstoffion und Hydroxylion). Die Hydrolyse ist bei den meisten Pestiziden eine der häufigsten Reaktionen in der Umwelt.
- Photolyse
  - Die Photodegradation oder Photolyse ist der Abbau oder die Umwandlung von Pestiziden durch das Sonnenlicht, welches eine Brechung chemischer Bindungen bewirkt. Photolysereaktionen sind wichtig für den Abbau organischer Moleküle in der oberen Atmosphäre, in seichteren aquatischen Milieus, auf dem Laubwerk und auf Bodenoberflächen.



Biologischer Abbau

Der biologische Abbau ist einer der Hauptmechanismen der natürlichen Dissipation, da er unter günstigen Bedingungen einen erheblichen Massenverlust von Schadstoffen ermöglicht.

Deshalb kommt dem Verständnis des Phänomens des biologischen Abbaus, das in die Identifizierung der Abbaugeschwindigkeit münden soll, im Studium der natürlichen Dissipation eine große Bedeutung zu.

Nichtsdestotrotz bringt dieses Phänomen zahlreiche Mechanismen ins Spiel und ist selbst einer großen Zahl von Parametern unterworfen, was ein umfassendes Verständnis des Prozesses und die Quantifizierung seines Beitrags zur natürlichen Dissipation erschwert. Mikroorganismen sind von Natur aus in den Böden und im Grundwasser vorhanden. Während des biologischen Abbaus wandeln sie die verfügbaren Nährstoffe in Verbindungen um, die für die Energieproduktion und das Zellwachstum nützlich sind. Dabei erleichtern sie den Elektronentransfer zwischen Donor (in der Regel organische Stoffe und Pestizide) und Akzeptor (Sauerstoffverbindungen wie Sauerstoff, Nitrate, Sulfate...). Der biologische Abbau der Mikroflora wird durch gewisse Faktoren beeinflusst, wie: pH-Wert, Temperatur, Feuchtigkeit, Substratkonzentration, Substratinteraktion, Nährstoffverfügbarkeit (Phosphate, Nitrate, etc.), Verfügbarkeit und Nutzen von Elektronenakzeptoren, Wachstum und Rückgang von Mikroorganismen. Wenn die Bedingungen eine Rate des Schadstoffabbaus zulassen, die über der der Grundwasserströmung liegt, wird die Kontaminierungsfahne eingedämmt oder ist sogar regressiv.

Merke:

Wichtige Parameter zur Abschätzung des chemischen Risikos eines Spurenstoffes:

- *Charakterisierung der Quelle (punktförmig vs. diffus)*
- *Abschätzung der Mobilität des Schadstoffs (Löslichkeit, K_{OW}, K_{OC}, GUS)*
- *Abschätzung der Reaktivität des Schadstoffs (Halbwertszeit)*

3.2.5 Welche Zeitabstände sind in der Risikoabschätzung zu verwenden (kritische Phase, klimatischer Antrieb)?

Die Abschätzung der Schadstoffhöhe in Flüssen erfordert das Sammeln von Proben, deren Art und Erfassungshäufigkeit Gegenstand einer großen Zahl wissenschaftlicher Aufsätze sind, unter denen hier die folgenden genannt seien: (Alvarez-Zaldívar et al., 2018; Audet et al., 2014; Lefrancq et al., 2017a; Novic et al., 2017; Raymond et al., 2013).

Vier Probenahmestrategien zur Abschätzung der Kontamination können unterschieden werden, die jeweils eigene Vorteile und Grenzen aufweisen:

- Die erste Strategie zielt darauf ab, stichprobenartig an Messstellen im Fluss zu messen, indem eine Wasserprobe entnommen wird und die Schadstoffe analysiert werden – entweder global (man spricht von Rohwasser) oder indem die sogenannte „gelöste“ Phase, die durch die Poren eines Filters (45 oder 70 µm) gelaufen ist und die im Filter zurückgehaltene Partikelphase unterschieden werden. Die Wasserbehörden führen daher diese Art von Messungen durch, indem sie die Konzentrationen mehrerer Schadstoffe an festen Messstellen messen – was den Jahresvergleich und die Verfolgung von Tendenzen erleichtert. Die Häufigkeit beläuft sich auf eine Messung pro Monat, hängt aber von der Verfügbarkeit der Entnahmeteams ab. Messpunkte sind nur in Ausnahmen Gegenstand von Durchflussmessungen. Daher ist es schwierig, Schadstoffströme abzuschätzen (Masse pro Zeiteinheit). Dies ist einer der Kritikpunkte, die gegenüber diesen Stichprobenmessungen, die unabhängig vom Abflussregime (Anstieg, Rückgang, Nied-

rigwasser, Hochwasser) geschehen, vorgebracht werden (Raymond et al., 2013).

- Die zweite Strategie besteht darin, automatische Messungen mit Entnahmen in regelmäßigen Zeitabständen durchzuführen (wöchentlich, täglich, stündlich bis hin zu wenigen Minuten (Lefrancq et al., 2017a)). Die wesentliche Einschränkung eines Monitorings in regelmäßigen Zeitabständen ist, dass die Durchflüsse zwischen den Entnahmeereignissen nur sehr selten gleichbleibend sind. Es ist also äußerst schwierig, mit den in regelmäßigen Zeitabständen erfolgten Probenahmen eine Mischprobe zu bilden. Dieser Mischprobenansatz gestattet es aber, die Anzahl und Kosten der Analyse zu reduzieren, wenn etwa eine Wochenmessung aus 7 jeweils um 12 Uhr ausgeführten Tagesproben besteht. Dieses Monitoring in konstanten Zeitabständen ermöglicht es jedoch, Spitzenkonzentrationen von Schadstoffen und die Variation dieser Konzentrationen zu charakterisieren (sogenannte Chemogramme), wenn die Zeitabstände hinreichend nahe beieinanderliegen (Lefrancq et al., 2017a; Novic et al., 2017).
- Ziel der dritten Strategie ist es, auf die Grenzen des mit festen Zeitabständen operierenden Ansatzes zu reagieren und die Entnahmen vom Durchfluss abhängig zu machen. Je höher der Durchfluss, desto höher auch die Entnahmehäufigkeit. Der zu justierende Parameter ist das Volumen zwischen jeder Entnahme. Ist dieses Volumen zu gering, wird eine große Anzahl entnommener Proben zu einer Sättigung der Lagerkapazität des automatischen Probenehmers führen, bevor das Wartungsteam vorbeikommt. Ist dieses Volumen zu hoch, wird eine zu geringe Anzahl von Proben oder sogar gar keine Probe entnommen, insbesondere bei geringen Durchflüssen im Sommer. Gewisse chemische Messungen erfordern tatsächlich ein Mindestvolumen, um zuverlässig zu sein. (Alvarez-Zaldívar et al., 2018). Der Hauptvorteil dieser Strategie besteht darin, zu erschwinglichen Kosten robuste Massebilanzen von Schadstoffen berechnen zu können.
- Die letzte Strategie besteht in der Verwendung von Passivsammlern zur Registrierung der zirkulierenden Schadstoffströme zwischen Einbringung und Bergung des Passivsammlers (Audet et al., 2014). Sie bestehen aus Harzen, die die Sorption der Schadstoffe in situ ermöglichen, bevor sie danach mit

Hilfe geeigneter Lösungsmittel im Labor eluiert werden. Die Hauptschwierigkeit, die im Zentrum der aktuellen Entwicklungen steht (Martin et al., 2017), ist, diese Sammlers so zu justieren, dass man von der nach Bergung des Sammlers im Fluss gewonnenen Konzentration auf die Konzentration im Fluss, die man, genauso wie bei den drei vorherigen Strategien, bestimmen möchte, rückschließen kann.

Diese 4 Strategien veranschaulichen die Kompromisse zwischen Zuverlässigkeit, Repräsentativität und Kosten, die bei jeder Messkampagne eingegangen werden müssen. Dergleichen Messungen sind oft für die Entwicklung und Überprüfung der Vorhersagewerkzeuge und -modelle zur Risikoabschätzung, die im folgenden Abschnitt vorgestellt werden sollen, unerlässlich.

3.3 Werkzeuge und Modelle für die Risikoabschätzung

In diesem Leitfaden haben wir uns auf Werkzeuge und Modelle aus der Forschung konzentriert, die aber eine Vielzahl von Instrumenten und Zielen abdecken. Die Anwendung eines Werkzeugs oder Modells für die Abschätzung des Schadstofftransports in Oberflächengewässern oder im Grundwasser kann also mit Blick auf unterschiedliche Akteure erfolgen:

- *Landwirte oder landwirtschaftliche Berater* sollen dazu in die Lage versetzt werden, die Auswirkungen ihrer Entscheidungen für bestimmte Pflanzenkulturen, Produktionsverfahren und eingesetzte Pestizide zu verstehen und vorherzusagen. Zu diesem Zweck müssen die Werkzeuge den Entscheidungsprozess und die Gründe für diese Entscheidungen hinreichend wirklichkeitsnah darstellen.
- *Manager von Wasserressourcen* soll geholfen werden, ihren gegenwärtigen und künftigen Programmen zur Wiederherstellung und Verbesserung der Wasserqualität Orientierung zu geben, im Einklang mit ihrer technischen und agrarwissenschaftlichen Machbarkeit, jedoch auch ihrer Wirksamkeit auf Konzentrationen und Ströme unter Berücksichtigung von Qualitäts- und Trinkwassernormen.
- *Die Hersteller von Pestiziden* sollen im Genehmigungsverfahren ihren Verbleib unter extremen Bedingungen (worst case) studieren

können. Die Werkzeuge bauen gewöhnlich auf physikalischen Grundlagen auf und integrieren bekannte Prozesse, die die Persistenz und Mobilität der Pestizide betreffen. Die Instrumente und Ansätze, die bei der Genehmigung eine Rolle spielen, waren und sind Gegenstand lebhafter Diskussionen in der Wissenschaft (Stehle und Schulz, 2015)

- Wissenschaftliche Erkenntnisse werden gebündelt, um auf physikalischer Grundlage hilfreiche Instrumente zur Interpretation von Beobachtungen zu entwickeln, denen komplexe Prozesse zugrunde liegen, wie es beim Thema des Pestizidtransports der Fall ist.

Der folgende Abschnitt veranschaulicht die ganze Bandbreite der Instrumente an Hand der Thematik der Pestizide auf Ebene des Einzugsgebiets.

3.3.1 Aktuelle Entwicklungen der Prognoseinstrumente des Verschmutzungsrisikos (am Beispiel der Pestizide auf der Ebene des Einzugsgebiets)

Mit Hilfe der wissenschaftlichen Datenbank ISI Web of Science (1975 bis 2011) wurde eine Literaturrecherche durchgeführt, um Diversität und Zahl der Aufsätze zu Ansätzen der Modellierung von Pestizidtransfers in Oberflächengewässern auf Ebene des Einzugsgebiets zu analysieren (Payraudeau und Gregoire, 2012). Diese Untersuchung wurde für diesen Leitfaden bis einschließlich 2017 fortgeschrieben (Abbildung 3-19). Zwischen 1975 und 2017 wurden dabei 508 wissenschaftliche Aufsätze in der Datenbank ISI Web of Science erfasst. Modellierungsansätze zu Einzugsgebieten treten 1980 auf (Abbildung 3-19), auch wenn die ersten Abschätzungen des Pestizidtransportrisikos bereits von 1960 an auf Ebene der landwirtschaftlichen Parzelle durchgeführt wurden (Wauchope, 1978). Diese zeitliche Diskrepanz in der Konzeption von Abschätzungsinstrumenten erklärt sich daraus, dass das Verständnis und die Modellierung des Pestizidtransportrisikos auf Ebene der landwirtschaftlichen Parzelle eine Vorbedingung für eine Betrachtung von der Größenordnung eines Einzugsgebiets sind.

Auf der Grundlage dieser Literaturrecherche treten vier große Gruppen von Instrumenten zutage, mit denen man sich dem Transportrisiko von Schadstoffen nähert. Wir unterscheiden daher physikalische und konzeptionelle Modelle, Indika-

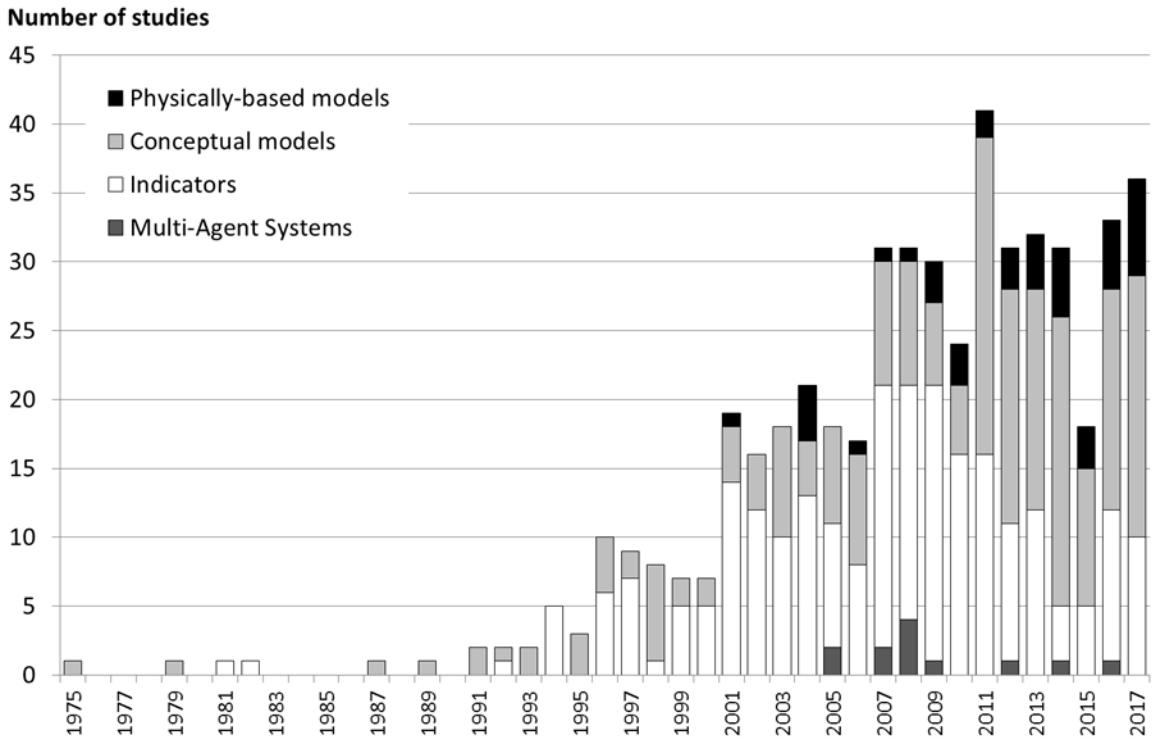


Abbildung 3-19: Zeitliche Entwicklung der Studien (n = 508) zur Abschätzung des Pestizidtransfers in den Oberflächengewässern auf Einzugsgebietsebene, untertelt in physikalische (n = 43) und konzeptuelle (n = 215) Modelle, Indikatoren (n = 238) und Multiagentenansätze (n = 12)

toren und Multiagentensysteme. Ziele, Vorteile und Grenzen dieser 4 Familien werden in den folgenden Abschnitten im Einzelnen beschrieben.

3.3.2 Modelle auf physikalischer Grundlage

Unter den vier Gruppen von Abschätzungsinstrumenten weisen diejenigen auf physikalischer Grundlage die höchste Komplexität auf. Sie zielen auf die mechanistische Abbildung von Stoffströmen und Stoff- und Energiebilanzen. Diese Modelle simulieren den Verbleib der Pestizide an jedem Punkt und zu jedem Zeitschritt in einem engmaschigen Raum-Zeit-Netz. Der verteilte (oder räumlich strukturierte) Aspekt bedeutet, dass das Modell die räumliche Variabilität der Parameter, Prozesse und Bedingungen an den Grenzen des Systems explizit berücksichtigt. Eines der Ziele dieser Modelle ist die explizite Darstellung der hydrologischen Konnektivität zwischen landwirtschaftlichen Parzellen und dem freien Grundwasser oder dem hydrologischen Netz, um das Transportrisiko von Pestiziden zu modulieren. Nur Modelle, die auf der Physik der Phänomene basieren, können dazu verwendet werden, die Auswirkungen von Änderungsszenarien der untersuchten Bereiche zu simulieren: Veränderungen der Bodenbedeckung oder der landwirtschaftlichen

Praktiken. Die Diversität innerhalb dieser Gruppe ist in Abbildung 3-20 nach der Größe der in den Blick genommenen Einzugsgebiete und den Zeitschritten der be-

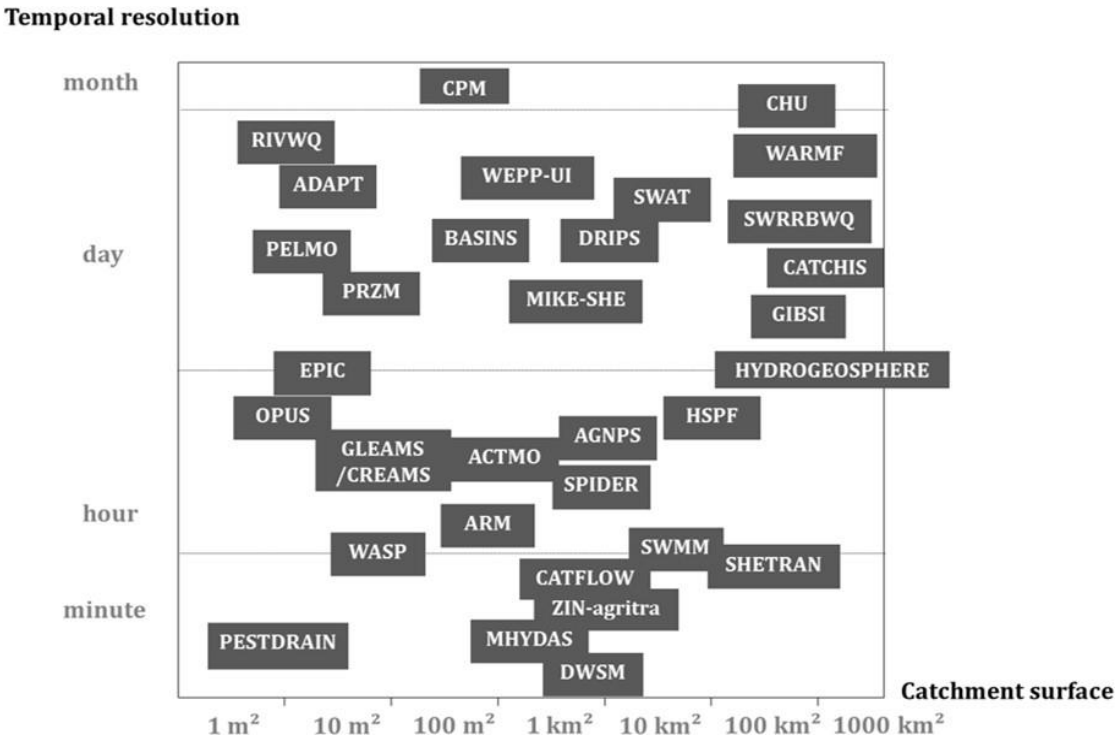


Abbildung 3-20: Bestehende Modelle auf physikalischer Grundlage, verteilt nach der Größe der betrachteten Einzugsgebiete und dem Zeitschritt der betrachteten Antriebsvariablen (Lefrancq, 2014).

trachteten Einflussgrößen (z. B. Regen) (Lefrancq, 2014) dargestellt.

Die wichtigsten Grenzen der Modelle dieser Gruppe sind (i) die Komplexität der abgebildeten Prozesse und ihre vielen nicht quantifizierbaren oder übertragbaren Parameter, was einen Kalibrierungsschritt erfordert, (ii) die resultierende Datenmenge zur Charakterisierung der Physik von Einzugsgebieten, die die Anwendung meist auf experimentelle Einzugsgebiete beschränkt, (iii) die abschreckenden Rechenzeiten, die dazu führen können, dass die Dauer der Simulation höher ist als die tatsächliche Dauer des untersuchten Phänomens.

Übung

Vorhersage des Transports und der Attentuation verschiedener chlorierter Lösungsmittel mit Hilfe der von der EPA entwickelten Software Biochlor. Vgl. dazu Näheres im Anhang.
(https://www.epa.gov/water-research/biochlor-natural-attenuation-decision-support-system)

3.3.3 Konzeptionelle Modelle

Die konzeptionellen Modelle des Pestizidtransports basieren im Vergleich zur vorangehenden Gruppe auf der Vereinfachung der Prozesse, die den Wasserkreislauf und den Verbleib der Pestizide betreffen. Der Literaturüberblick macht die Vielfalt der Modelle innerhalb dieser Gruppe deutlich; 215 Aufsätze, also 42 % der Studien zwischen 1975 und 2017 stellen unterschiedliche Ansätze vor (Abbildung 3-19). Zumeist wird die hydrologische Funktionsweise des Einzugsgebiets durch eine Reihe miteinander verbundener Speicher repräsentiert, deren Eigenschaften jeweils großenteils als homogen angenommen werden. Aus räumlicher Sicht unterscheidet man globale Modelle, die die Gesamtheit des Einzugsgebiets als einen einzigen Speicher repräsentieren (allenfalls zur Darstellung von Boden und Untergrund können weitere vertikal hinzutreten) und Modelle, die das Einzugsgebiet in Einheiten unterteilen. Diese werden hinsichtlich der Bodenbedeckung und der physikalischen Eigenschaften und/oder hydrologischen Funktion als „homogen" betrachtet. Man spricht dann von semi-distribuierten Modellen. Jede Einheit wird also durch eine Reihe paralleler Speicher modelliert, und zwar wie bei den globalen Modellen gleichzeitig horizontal und vertikal. Je nachdem, wie ausgereift ein Modell ist, kann es schwerfallen, eine klare Grenzziehung zwischen konzeptuellen und physikalischen Modellen vorzunehmen. Manche bereits bestehenden konzeptuellen Modelle lassen sich verbessern, indem auf zu stark vereinfachende Hypothesen verzichtet wird und physikalisch-hydraulische Prozesse und chemische Reaktionen hinzugenommen werden (Joyce et al., 2010).

3.3.4 Indikatoren

Die dritte Gruppe von Instrumenten zur Abschätzung des Schadstofftransportrisikos basiert auf einem oder mehreren Indikatoren. Ein „Indikator ist eine Variable, die Informationen über andere schwer zugängliche oder zu messende Variablen liefert und als Bezugspunkt für die Entscheidungsfindung dienen kann" [„indicateur est une variable qui fournit des informations sur d'autres variables difficiles d'accès ou de mesure et peut servir de référence pour prendre des décisions"] (Gras et al., 1989). Sie bilden „alternative measures" und Instrumente, sie „enable us to gain an understanding of the complex systems around us" (Mitchell et al., 1995) und uns dadurch effiziente und zielgenaue Managemententscheidungen er-

möglichen. Indikatoren sind die Grundlage der verschiedenen Modelle, die zur Abschätzung von Umweltfolgen menschlicher Aktivitäten verwendet werden. Der Hauptvorteil von Indikatoren ist, dass dank ihrer die methodischen, praktischen, finanziellen oder zeitlichen Schwierigkeiten, die mit direkten Messungen und der Gewinnung von Daten einhergehen, überwunden werden können (Bockstaller und Girardin, 2003). Dies erklärt zum Teil die große Anzahl von Indikatoren, die seit den 1980er Jahren entwickelt wurden und die 47 % der zwischen 1975 und 2017 veröffentlichten Aufsätze ausmachen (Abbildung 3-19). Die Indikatoren lassen sich nach ihrer Position in der Ursache-Wirkungs-Kette zwischen den landwirtschaftlichen Verfahren und den Umweltauswirkungen klassifizieren (Abbildung 3-21). Die auf den Mitteln basierenden Indikatoren bewerten die technischen und Betriebsmittel, die in ein Produktionssystem eingebracht werden, darunter die Dünger- und Pestizidmittel. Die Daten, die für die Bildung dieses Indikatorentyps nötig sind, sind im Allgemeinen gut zugänglich. Zweitens bewerten Emissionsindikatoren den Beitrag der Landwirtschaft in puncto Schadstoffemissionen in Form von Nitrat-, N_2O- oder CO_2-Strömen. Schließlich informieren Wirkungsindikatoren direkt über den Effekt von Schadstoffemissionen. Je nach ihrer Position in der Ursache-Wirkungs-Kette können die Indikatoren einen Übergangs- oder Endpunkt im Wirkungspfad betreffen.

Die Grenze zwischen Indikatoren und hydrochemischen Modellen (konzeptueller Art oder auf physikalischer Grundlage) verläuft manchmal unscharf. Die Nutzung der Ergebnisse des PESTLA-Modells zur Entwicklung des EYP-Indikators (Reus et al., 2002) oder der Rückgriff auf die Ergebnisse des MHYDAS-Modells zur Herleitung eines Pestizidtransportindikators (Wohlfahrt et al., 2010) unterstreichen das Potential dieser integrierten Ansätze, die darauf abzielen, die Vorteile zweier Gruppen in sich zu vereinen.

Übung

Bestimmen Sie mit Hilfe der in Abschnitt 3.2.4.2. angegebenen Formeln und den unter https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/ zugänglichen Daten, ob Atrazin, Alachlor, Metalaxyl, Glyphosat oder Lindan den höchsten GUS-Wert (das höchste Infiltrationspotential) hat.

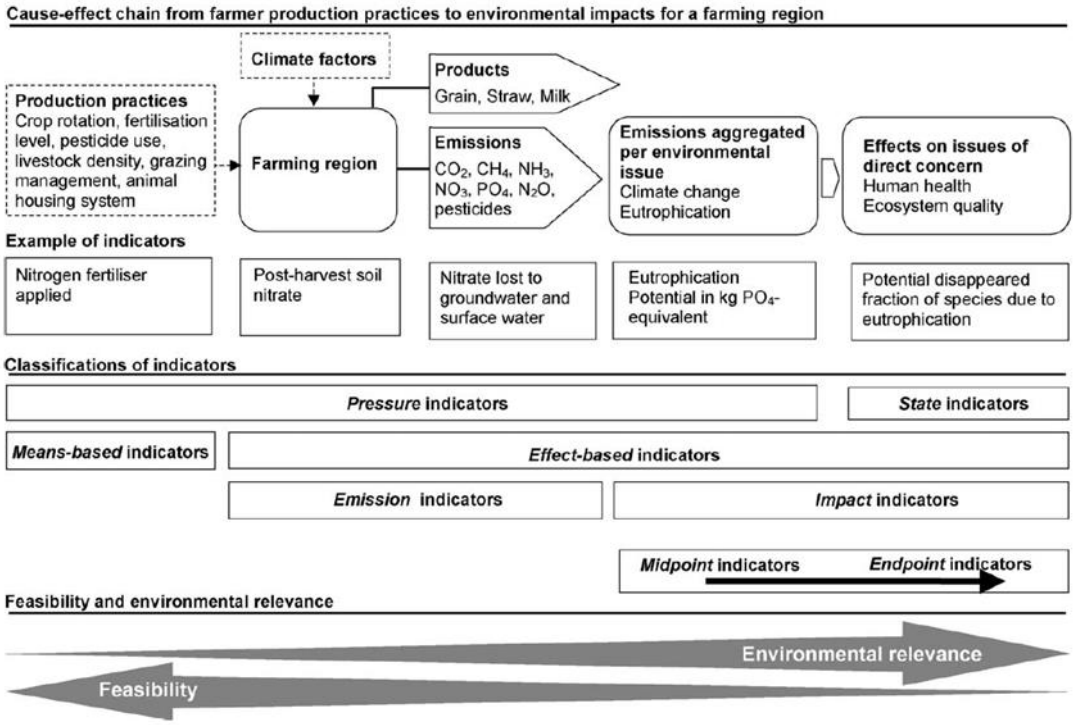


Abbildung 3-20: Veranschaulichung der mit einer landwirtschaftlichen Region verbundenen Wirkungsindikatoren für die Umwelt nach ihrer Position in der Ursache-Wirkungs-Kette und dem Kompromissverhältnis von Anwendbarkeit und Umweltrelevanz.

3.3.5 Multiagentenansätze

Die vierte und letzte Gruppe von Instrumenten zur Abschätzung des Pestizidtransportrisikos basiert auf Multiagentenansätzen. Das Ziel von Multiagentenansätzen in ihrer Anwendung auf den Bereich der Umwelt ist das Verständnis und die Modellierung des Einflusses von Akteuren, einschließlich ihrer Beziehungen zueinander, auf die natürlichen Ressourcen, wie etwa die Quantität und/oder die Qualität des Wassers (Bousquet und Le Page, 2004).

Abbildung 3-22 veranschaulicht in diesem Zusammenhang ein Bewertungsinstrument, das darauf abzielt, sich den Auswirkungen der Entscheidung für ein bestimmtes Agrarmodell und Produktionsverfahren bewusst zu werden. Im konkreten Fall geht es um Entscheidungen im Oberlauf eines Einzugsgebiets und ihre Auswirkungen auf Quantität und Qualität der Wasserressourcen für Bevölkerungen, die am Unterlauf desselben Gebiets in Thailand leben. Dieses Instrument wurde vom CIRAD entwickelt, um eine Konfliktsituation zu entschärfen und zu einem besseren Solidarverständnis von Ober- und Unterliegern bezüglich der Ressource Wasser beizutragen.

Diese Gruppe von Werkzeugen wird daher im Kontext des Pestizidproblems dazu eingesetzt, Wirkung und Anpassungsfähigkeit jedes Akteurs hinsichtlich der Pestizidmengen zu verstehen, die aus dem Einzugsgebiet heraus verbracht werden können (Houdart, 2005; Houdart et al., 2009). Das Hauptziel besteht also in einer korrekten Darstellung der Verbringungswege der Pestizide und des Ausmaßes der Ströme. Deshalb beinhalten diese Instrumente eine Abbildung der Prozesse, deren Komplexität je nach Art des Modells des Pestizidverbleibs variiert. Das Anliegen der Modellierung konzentriert sich auf die kausalen Beziehungen zwischen den Formen der landwirtschaftlichen Praktiken (Molekültyp, Anwendungshäufigkeit, Zeitpunkt der Ausbringung), der Rolle von Einrichtungen zur Pestizidminderung (Grünstreifen, künstliche Feuchtgebiete) und dem Verbleib der Pestizide.

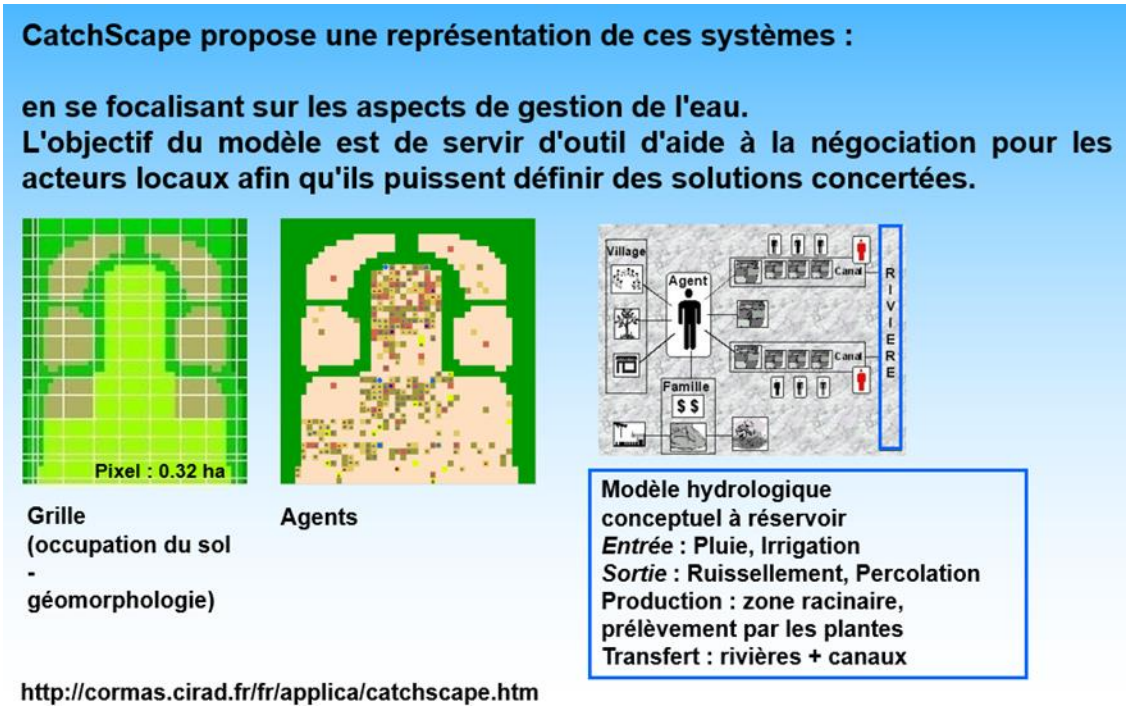


Abbildung 3-21: Illustration eines Multiagentenansatzes zur Erleichterung der lokalen Eigenverantwortung in der gemeinsamen Verwaltung der Wasserressourcen in Thailand. CatchScape basiert auf einer Repräsentation des Landschaftsmosaiks (links), in dem Akteure (Landwirte, Viehzüchter, ...) interagieren (Mitte), deren Einfluss auf die Ressource Wasser durch ein konzeptuelles Modell des Wasserkreislaufs simuliert wird (rechts).

[CatchScape propose une … solutions concertées: CatchScape bietet eine Darstellung dieser Systeme, indem es sich auf Aspekte der Wasserwirtschaft konzentriert. Ziel dieses Modells ist es, eine Verhandlungshilfe für lokale Akteure zu sein, damit sie zu konzertierten Lösungen kommen können.; Grille (occupation du sol – géomorphologie): Raster (Bodenbedeckung – Geomorphologie); Agents: Akteure; Village: Dorf; Agent: Akteur; Famille: Familie; Canal: Kanal; Rivière: Fluss; Modèle hydrologique conceptuel à réservoir: Speicherbasiertes konzeptuelles hydrologisches Modell; Entrée : Pluie, Irrigation: Eingang: Regen, Bewässerung; Sortie : Ruissellement, Percolation: Ausgang: Oberflächenabfluss, Perkolation; Production : zone racinaire, prélèvement par les plantes: Produktion: Wurzelzone, Aufnahme durch Pflanzen; Transfert: rivières + canaux: Transfer: Flüsse und Kanäle]

Die Zahl der Aufsätze über Multiagentenansätze zum Verbleib von Pestiziden auf Ebene der Einzugsgebiete bleibt gering (n = 12 zwischen 1975 und 2017). Dies unterstreicht die Schwierigkeit, einen Kompromiss zwischen der Implementierung eines Simulationsinstruments, das die Entscheidungen der Akteure umfasst, und der Entwicklung von Instrumenten mit Vorhersagecharakter zu finden, die eine Problemdiagnose und die Bereitstellung dauerhafter Managementlösungen ermöglichen.

3.4 Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel wurden die wichtigsten Schritte zur Charakterisierung und Prognose des chemischen Risikos eines Schadstoffs auf Ebene des Einzugsgebiets dargestellt. Die Auswahl der beschriebenen Methoden ist nicht erschöpfend, sollte jedoch repräsentativ für die Methoden sein, die sowohl von Praktikern als auch im Rahmen der Genehmigung von Pestiziden verwendet werden.

Viele Studien haben von diesen Ansätzen profitiert, wodurch das Risiko hinsichtlich von Pestiziden (Arias-Estévez et al., 2008; Jarvis et al., 1997; Sakaliene et al., 2007) oder von pharmazeutischen Wirkmolekülen (Bottoni et al., 2010; Hernando et al., 2006) charakterisiert werden konnte. Obwohl bei den Modellen des Pestizidtransfers wichtige Fortschritte erzielt wurden, bleiben die Vorhersagen dieser Modelle hinsichtlich langfristiger Entwicklungen von Verunreinigungen in großem Maßstab mit erheblichen Unsicherheiten behaftet. Die Abschätzung des chemischen Risikos basiert unter anderem auf der Verwendung von Indikatoren (Koc, Halbwertszeit usw.), die oft von den Herstellern bestimmt und zur Verfügung gestellt werden. Die Übertragung dieser im Labor erhaltenen Indizes auf die Umweltbedingungen im Gelände kann sich aber als schwierig erweisen. Zum Beispiel hat die Association pour la Protection de la Nappe Phréatique de la Plaine d'Alsace [Vereinigung für den Schutz des Grundwasserleiters der Elsässischen Ebene] (APRONA) am 30. November 2017 die Konzentrationen von 113 Pestiziden im Grundwasser im Elsass veröffentlicht. Mehrere Pestizide, darunter seit mehreren Jahren verbotene (Atrazin, Lindan, Alachlor…) werden in Konzentrationen nachgewiesen, die gesundheitliche Grenzwerte überschreiten (0,1 µg L^{-1}, Code de la santé publique [französisches Gesetz über das Gesundheitswesen]). Diese Beobachtungen werfen die Frage auf, inwieweit Genehmigungstests von Wirkstoff-

molekülen im Labor, die bei diesen Verbindungen von Halbwertszeiten zwischen 10 und 100 Tagen sprechen, praxistauglich sind (Daten E-PHY).

Gegenwärtig versuchen einige Forschergruppen, diese komplexen Systeme besser einzugrenzen, um wirklichkeitsnäher zu sein und die Diagnose- und Prognoseinstrumente chemischer Risiken zu verfeinern. Ein Instrument, das sich einer stark zunehmenden Beliebtheit erfreut, ist zum Beispiel die Isotopenmessung einer Verbindung, um ihre „Geschichte" verstehen und die Abbaumechanismen genauer nachverfolgen zu können. (Elsner und Imfeld, 2016).

Schließlich werden auch Arbeiten, die eine bessere Quantifizierung der Pestizidexposition von Organismen mit den daraus entstehenden Wirkungen verknüpfen, zu einer besseren Risikoabschätzung beitragen (ECRIN, 2002). Wenn das Ziel der Modellierung nicht darin besteht, Moleküle untereinander zu vergleichen, sollten im Rahmen der Risikoabschätzung im Genehmigungsverfahren von Pestiziden besser mehrere Modelle verwendet werden, wie es die Europäische Behörde für Lebensmittelsicherheit (EFSA) empfiehlt (2004). Tatsächlich können Unterschiede in der Konzeption der Modelle (und daher in der Beschreibung der Prozesse) zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Die Vermeidung von Umweltverunreinigungen muss auch von Maßnahmen des Risikomanagements begleitet werden (Mamy et al., 2008). Diese Maßnahmen können die Eigenschaften der Pestizide betreffen (Auswahl von Molekülen mit hoher Retention und geringer Persistenz), die Anwendungsmodalitäten (Verringerung der Dosen, Begrenzung vorbeugender Behandlungen, Veränderung des Zeitpunkts der Ausbringung), die Milieus (Identifizierung gefährdeter Milieus, d. h. von durchlässigen Böden, Neigungen, Grundwasserkörpern oder Wasserläufen), die Einrichtung unbehandelter Flächen oder von Pufferzonen (Grasstreifen), die landwirtschaftliche Praktiken (Fruchtfolgen, Pflügetechniken) und das Material (Prüfung der Spritzgeräte, Entsorgung von Behälter-Restmengen und von Verpackungen) (Mamy et al., 2008).

Die Verbesserung der Abschätzungsmethoden und die Koppelung mit dem Risikomanagement werden es ermöglichen, die Umwelt effizienter zu schützen.

3.5 Literaturverzeichnis

Adler, P., Steger-Hartmann, T., Kalbfus, W., 2001. Distribution of natural and synthetic estrogenic steroid hormones in water samples from Southern and Middle Germany. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, 29(4): 227-241.

Alvarez-Zaldívar, P., Payraudeau, S., Meite, F., Masbou, J., Imfeld, G., 2018. Pesticide degradation and export losses at the catchment scale: In sights from compound-specific isotope analysis (CSIA). Water Research.

Arias-Estévez, M. et al., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. Agriculture, Ecosystems & Environment, 123(4): 247-260.

Audet, J. et al., 2014. Comparison of sampling methodologies for nutrient monitoring in streams: uncertainties, costs and implications for mitigation. Hydrology and Earth System Sciences, 18(11): 4721-4731.

Barbash, J., 2014. The geochemistry of pesticides.

Benotti, M.J. et al., 2008. Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. Environmental science & technology, 43(3): 597-603.

Blöschl, G., Sivapalan, M., 1995. Scale issues in hydrological modelling: a review. Hydrological processes, 9(3-4): 251-290.

Blöschl, G., Thybo, H., Savenije, H., Lammerhuber, L., 2015. A Voyage Through the Scales: The Earth System in Space and Time. Edition Lammerhuber: 120.

Bockstaller, C., Girardin, P., 2003. How to validate environmental indicators. Agricultural systems, 76(2): 639-653.

Bottoni, P., Caroli, S., Caracciolo, A.B., 2010. Pharmaceuticals as priority water contaminants. Toxicological & Environmental Chemistry, 92(3): 549-565.

Bousquet, F., Le Page, C., 2004. Multi-agent simulations and ecosystem management: a review. Ecological modelling, 176(3-4): 313-332.

Bradshaw, C.J., Sodhi, N.S., PEH, K.S.H., Brook, B.W., 2007. Global evidence that deforestation amplifies flood risk and severity in the developing world. Global Change Biology, 13(11): 2379-2395.

Carr, D.L., Morse, A.N., Zak, J.C., Anderson, T.A., 2011. Microbially mediated degradation of common pharmaceuticals and personal care products in soil under aerobic and reduced oxygen conditions. Water, Air, & Soil Pollution, 216(1-4): 633-642.

CGDD, 2015. Les pesticides dans les cours d'eau français en 2013. Commissariat Général au Développement Durable-Chiffres et Statistiques, 697.

Dairon, R., 2015. Identification des processus dominants de transfert des produits phytosanitaires dans le sol et évaluation de modèles numériques pour des contextes agro-pédo-climatiques variés.

de Jonge, H., de Jonge, L.W., 1999. Influence of pH and solution composition on the sorption of glyphosate and prochloraz to a sandy loam soil. Chemosphere, 39(5): 753-763.

Ellis, J., Hvitved-Jacobsen, T., 1996. Urban drainage impacts on receiving waters. Journal of hydraulic research, 34(6): 771-783.

Elsner, M., Imfeld, G., 2016. Compound-specific isotope analysis (CSIA) of micropollutants in the environment — current developments and future challenges. Current Opinion in Biotechnology, 41(Supplement C): 60-72.

EPA, U., 2009. Guidance for Reporting on the Environmental Fate and Transport of the Stressors of Concern in Problem Formulations.

Fewtrell, L. et al., 2005. Water, sanitation, and hygiene interventions to reduce diarrhoea in less developed countries: a systematic review and meta-analysis. The Lancet infectious diseases, 5(1): 42-52.

Filipy, J., Rumburg, B., Mount, G., Westberg, H., Lamb, B., 2006. Identification and quantification of volatile organic compounds from a dairy. Atmospheric Environment, 40(8): 1480-1494.

Flury, M., 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils—a review. Journal of environmental quality, 25(1): 25-45.

Gouldby, B., Sayers, P., Mulet-Marti, J., Hassan, M., Benwell, D., 2008. A methodology for regional-scale flood risk assessment, Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Water Management. Thomas Telford Ltd, pp. 169-182.

Gras, R. et al., 1989. Le fait technique en agronomie. Activité agricole, concepts et méthodes d'étude, INRA/L'Harmattan, Coll. Alternatives rurales.

Grube, A., Donaldson, D., Kiely, T., Wu, L., 2011. Pesticides industry sales and usage. US EPA, Washington, DC.

Hernando, M., Mezcua, M., Fernández-Alba, A., Barceló, D., 2006. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. Talanta, 69(2): 334-342.

Houdart, M., 2005. Spatial organisation of agricultural activities and water pollution by pesticides Modelling in Capot's watershed, Martinique (French West Indies), Ph. D. Université des Antilles et de la Guyane, Fort de France, Martinique, France (in French). Available from http://cormas. cirad. fr/pdf/theseHoudart. pdf.

Houdart, M., Tixier, P., Lassoudière, A., Saudubray, F., 2009. Assessing pesticide pollution risk: from field to watershed. Agronomy for sustainable development, 29(2): 321-327.

Jarvis, N., Hollis, J., Nicholls, P., Mayr, T., Evans, S., 1997. MACRO—DB: a decision-support tool for assessing pesticide fate and mobility in soils. Environmental Modelling & Software, 12(2-3): 251-265.

Joyce, B.A., Wallender, W.W., Mailapalli, D.R., 2010. Application of pesticide transport model for simulating diazinon runoff in California's central valley. Journal of hydrology, 395(1-2): 79-90.

Köhne, J.M., Köhne, S., Šimůnek, J., 2009. A review of model applications for structured soils: b) Pesticide transport. Journal of contaminant hydrology, 104(1-4): 36-60.

Lefrancq, M., 2014. Transport and attenuation of pesticides in runoff from agricultural headwater catchments: from field characterisation to modelling, Université de Strasbourg.

Lefrancq, M., Jadas-Hécart, A., La Jeunesse, I., Landry, D., Payraudeau, S., 2017a. High frequency monitoring of pesticides in runoff water to improve understanding of their transport and environmental impacts. Science of the Total Environment, 587: 75-86.

Lefrancq, M., Payraudeau, S., Guyot, B., Millet, M., Imfeld, G.l., 2017b. Degradation and Transport of the Chiral Herbicide S-Metolachlor at the Catchment Scale: Combining Observation Scales and Analytical Approaches. Environmental science & technology, 51(22): 13231-13240.

Mailhot, H., Peters, R.H., 1988. Empirical relationships between the 1-octanol/water partition coefficient and nine physicochemical properties. Environmental science & technology, 22(12): 1479-1488.

Malaj, E. et al., 2014. Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111(26): 9549-9554.

Mamy, L., Barriuso, E., Gabrielle, B., 2008. Evaluer les risques environnementaux des pesticides. Innovations Agronomiques 121-143.

Martin, A. et al., 2017. CALIBRATION OF SILICONE RUBBER RODS AS PASSIVE SAMPLERS FOR PESTICIDES AT TWO DIFFERENT FLOW VELOCITIES: MODELLING OF SAMPLING RATES UNDER WATER BOUNDARY LAYER AND POLYMER CONTROL. Environmental toxicology and chemistry.

Massara, T., 2014. Evaluation de la contamination par les pesticides dans les systèmes aquatiques du bassin Rhin-Meuse. Master dissertation-AgroParisTech: 56.

Milly, P.C.D., Wetherald, R.T., Dunne, K., Delworth, T.L., 2002. Increasing risk of great floods in a changing climate. Nature, 415(6871): 514.

Mitchell, G., May, A., McDonald, A., 1995. PICABUE: a methodological framework for the development of indicators of sustainable development. The International Journal of Sustainable Development & World Ecology, 2(2): 104-123.

Molander, L., Ågerstrand, M., Rudén, C., 2009. WikiPharma–a freely available, easily accessible, interactive and comprehensive database for environmental effect data for pharmaceuticals. Regulatory toxicology and pharmacology, 55(3): 367-371.

Newman, M., Unger, M., 2003. Fundamentals of ecotoxicology Lewis Publishers. Boca Raton, Florida, 458.

Nierenberg, D., Halweil, B., Starke, L., Institute, W., 2011. State of the World 2011: Innovations that Nourish the Planet : a Worldwatch Institute Report on Progress Toward a Sustainable Society. W.W. Norton & Company.

Nirupama, N., Simonovic, S.P., 2007. Increase of flood risk due to urbanisation: a Canadian example. Natural Hazards, 40(1): 25.

Novic, A.J. et al., 2017. Understanding the uncertainty of estimating herbicide and nutrient mass loads in a flood event with guidance on estimator selection. Water research.

Payraudeau, S., Gregoire, C., 2012. Modelling pesticides transfer to surface water at the catchment scale: a multi-criteria analysis. Agronomy for sustainable development, 32(2): 479-500.

Raymond, S., Moatar, F., Meybeck, M., Bustillo, V., 2013. Choosing methods for estimating dissolved and particulate riverine fluxes from monthly sampling. Hydrological sciences journal, 58(6): 1326-1339.

Reus, J. et al., 2002. Comparison and evaluation of eight pesticide environmental risk indicators developed in Europe and recommendations for future use. Agriculture, ecosystems & environment, 90(2): 177-187.

Sakaliene, O., Papiernik, S.K., Koskinen, W.C., Spokas, K.A., 2007. Sorption and predicted mobility of herbicides in Baltic soils. Journal of Environmental Science and Health Part B, 42(6): 641-647.

Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 2003. Environmental chemistry. Environmental chemistry.

Schwarzenbach, R.P. et al., 2006. The challenge of micropollutants in aquatic systems. Science, 313(5790): 1072-1077.

Stehle, S., Schulz, R., 2015. Pesticide authorization in the EU—environment unprotected? Environmental Science and Pollution Research, 22(24): 19632-19647.

Stephenson, C., Harris, C., 2016. An assessment of dietary exposure to glyphosate using refined deterministic and probabilistic methods. Food and Chemical Toxicology, 95: 28-41.

Vörösmarty, C.J. et al., 2010. Global threats to human water security and river biodiversity. Nature, 467(7315): 555.

Wauchope, R., 1978. The Pesticide Content of Surface Water Draining from Agricultural Fields—A Review 1. Journal of environmental quality, 7(4): 459-472.

Wohlfahrt, J., Colin, F., Assaghir, Z., Bockstaller, C., 2010. Assessing the impact of the spatial arrangement of agricultural practices on pesticide runoff in small catchments: Combining hydrological modeling and supervised learning. Ecological Indicators, 10(4): 826-839.