

**Literaturstudie zu Mikroverunreinigungen und deren
Effekte auf Gewässerbiozönosen im Bodensee-
Einzugsgebiet: Nährstoff- und Schadstoffgehalte,
ökotoxikologische und fischereibiologische
Untersuchungen in den Fließgewässersystemen Argen,
Schussen und Seefelder Aach**

Im Auftrag der
Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
LUBW
Griesbachstrasse 1
76185 Karlsruhe

Auftragnehmer:
Prof. Dr. Rita Triebkorn
Steinbeis-Transferzentrum für Ökotoxikologie und Ökophysiologie
Blumenstr.13
72108 Rottenburg

November 2008

Inhalt

- 1. EINLEITUNG**
- 2. DATENQUELLEN**
- 3. ZIELVORGABEN**
- 4. UNTERSUCHUNGSGEWÄSSER**
- 5. BIOLOGISCHE UND CHEMISCH-PHYSIKALISCHE GEWÄSSERGÜTE SOWIE GEWÄSSERSTRUKTUR**
- 6. MIKROVERUNREINIGUNGEN**

A. Pflanzenschutzmittel

- Aktueller Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben
- Trend während der letzten 5 Jahre
- Bewertung vor dem Hintergrund von Mischungstoxizität
- Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)
- Zusammenfassung

B. Arzneimittel, östrogene und phytoöstrogene Stoffe

- Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben
- Bewertung vor dem Hintergrund von Mischungstoxizität
- Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)
- Bewertungen von Arzneimittelwirkstoffen durch LANUV (2007) und Stockholm County Council
- Zusammenfassung

C. Industriechemikalien

- Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben
- Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)
- Zusammenfassung

D. Komplexbildner

- Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben
- Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)
- Zusammenfassung

E. Metalle

- Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben
- Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)
- Zusammenfassung

F. Perfluorierte Tenside

- Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben
- Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)
- Zusammenfassung

G. Flammschutzmittel

- Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben
- Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)
- Zusammenfassung

H. Ökotoxikologische Untersuchungen mit nativen Proben aus Schussen, Argen und Seefelder Aach

- Studie von Pfluger et al. (2001a)
- Aktuelle Studie von Schneider & Tribskorn

I. Zusammenfassende Bewertung Mikroverunreinigungen und ökotoxikologische Tests**7. KLÄRANALGENTECHNOLOGIE**

- Kläranlagen an Argen, Schussen und Seefelder Aach
- Möglichkeiten der Eliminierung von Mikroverunreinigungen über ergänzende Kläranlagentechnologien

8. ZUSTAND DER FISCHBESTÄNDE**9. WICHTUNG DER BELASTUNGSFAKTOREN / ZUSAMMENFASSENDE BEURTEILUNG DER BEDEUTUNG DER EINZELNEN FAKTOREN****10. DATENLÜCKEN UND AUSBLICK AUF EIN KÜNFTIGES PROJEKT****11. LITERATUR**

1. Einleitung

Entsprechend Artikel 4 der EU-Wasserrahmenrichtlinie (EU-WRRL, im folgenden WRRL abgekürzt) stellt ein „guter ökologischer und chemischer Zustand“ der Oberflächengewässer ein Umweltziel dar, das bis 2015 erreicht werden soll (WRRL, 2003). Hierbei soll der Funktion der Gewässer als Lebensraum besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Vor dem Hintergrund dieser Zielsetzung ist es notwendig, dass Daten zur Präsenz von Umweltschadstoffen und anderweitigen Belastungsfaktoren (z.B. morphologischen Qualitäten) in Oberflächengewässern mit Informationen zur Wirkung derselben auf die Lebewelt in den jeweiligen Ökosystemen zusammengeführt werden. Nur so kann eine Abschätzung der Relevanz von Belastungsfaktoren für die ökologische Güte eines Gewässers sowie für die Gesundheit der in ihm lebenden Organismen erfolgen.

Im Bereich des Bodensees und seines Einzugsgebiets wurden in den letzten dreißig bis vierzig Jahren zahlreiche Untersuchungen zur Belastung der Gewässer mit Nährstoffen (u. a. von den zuständigen Behörden) in Auftrag gegeben bzw. durchgeführt. Insgesamt wurde deutlich, dass die Nährstoffkonzentrationen im Bodensee seit Ende der 70er Jahre durch wassertechnische Maßnahmen und durch die Einführung von phosphatfreien Waschmitteln drastisch gesunken sind. So liegen die Phosphatwerte heute durchschnittlich zwischen 5 und 10 µg/L Gesamtphosphat, die Nitratwerte seit etwa 20 Jahren weitgehend konstant zwischen 0.8 – 1 mg/L Nitratstickstoff. Ebenfalls in Routine-Untersuchungsprogrammen wurde die Belastung verschiedener Bodenseezuläufe und des Bodensees selbst mit organischen Schadstoffen und Schwermetallen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass mit Ausnahme einzelner kleiner Zuläufe diese Stoffe meist in sehr geringen Konzentrationen vorliegen, wobei saisonale Spitzen von z.B. Pestiziden durchaus nachgewiesen werden konnten. Auch zur Belastung des Bodenseeeinzugsgebietes mit neueren Umweltchemikalien, z.B. Arzneimitteln, hormonartigen Substanzen, polyfluorierten Tensiden oder Komplexbildner liegen einzelne Messdaten vor, die in der vorliegenden Studie zusammengeführt werden sollen.

Trotz der z.T. rückläufigen oder generell geringen Konzentrationen an Umweltchemikalien im Oberflächenwasser zeigten die Fischbestände im Bodensee-Einzugsgebiet im Laufe der letzten Jahrzehnte teilweise negative Entwicklungen (Mitt. Dr. K. Wurm, 26. 9. 2007). Datenmaterial wurde hierzu ebenfalls in den letzten Jahren u.a. von den zuständigen Behörden erhoben. Auch in anderen Gewässern, wie etwa der Iller in Bayern oder dem Mühlbach in der Schweiz wurden

negative Entwicklungen der Fischbestände beschrieben (Schwaiger, 2006; Burhardt-Holm, 2007). Ursachen hierfür sind vielfach wenig bekannt. Im Rahmen des Schweizer Projektes „Fischnetz“ wurden „multiple Faktoren“ für den Fischrückgang in der Schweiz verantwortlich gemacht (Burhardt-Holm, 2007).

Tatsache ist, dass experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von v.a. multiplen Belastungsfaktoren auf in Oberflächengewässern lebenden Organismen – vor allem unter natürlichen Situationen im Freiland sowie für chronische Exposition – nach wie vor nur vereinzelt vorliegen. Ausgiebiges Datenmaterial findet man lediglich zu akut toxischen Konzentrationen von Einzelsubstanzen für Standard-Testorganismen. So gut wie keine Daten existieren zur Interaktion alter und neuer (wenn auch nur im ng/L-Bereich auftretender) Umweltchemikalien miteinander sowie zu ggf. modifizierten Toxizitäten präsenster Chemikalien unter unterschiedlichen limnologischen Randbedingungen (pH-Werte, Nährstoffgehalte, Temperatur).

Ziel der vorliegenden Studie ist es, als Basis für weitergehende Untersuchungen vorhandene Daten zur Belastungssituation an der Argen, Schussen und Seefelder Aach zusammenzutragen und die Daten vor dem Hintergrund möglicher Einflüsse auf die Lebewelt in den drei Bächen zu deuten.

2. Datenquellen

Als Quelle für Daten zur aquatischen Toxizität bzw. für Grenzwerte wurde die „ETOX-Datenbank“ des Umweltbundesamtes (<http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>), die „PAN Pesticide“-Datenbank (Kegley, S.E., Hill, B.R., Orme S., Choi A.H., *PAN Pesticide Database*, Pesticide Action Network, North America; San Francisco, CA, 2008; <http://pesticideinfo.org/>), die Datenbank der U.S. EPA „Ecotox“ (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>), die Datenbanken „ULIDAT“ und „UFORDAT“ des Umweltbundesamtes (<http://doku.uba.de/>) sowie an den jeweiligen Stellen zitierte Stoff- und Projektberichte sowie entsprechende Primärliteratur verwendet.

Information zur Zulassung von Pestiziden wurde der online-Datenbank der BVL (http://www.bvl.bund.de/cIn_007/nn_495478/DE/04__Pflanzenschutzmittel/02__ZugelassenePflanzenschutzmittel/zugelassenePflanzenschutzmittel__node.html__nnn=true) entnommen.

3. Zielvorgaben

Für die in den drei Bächen nachgewiesenen Schadstoffe wurde in einem ersten Schritt untersucht, ob Zielvorgaben nach WRRL und EU (2008a) vorhanden sind. Dies war nur für wenige Stoffe (z.B. für Arzneimittel überhaupt nicht) der Fall. Darauf hin wurde in der Literatur und in Datenbanken (v.a. ETOX-Datenbank des Umweltbundesamtes) nach formulierten Zielvorgaben recherchiert. Diese basieren in der Regel auf Daten zu akuten und chronischen Standardtests (LC₅₀, NOEC), in Einzelfällen auch auf Resultaten aus Mesokosmosexperimenten. In formulierte Zielvorgaben aus den letzten Jahren sind allerdings teilweise auch bereits Informationen zu endokrinen Wirkungen von Substanzen, die auf Biomarkeruntersuchungen beruhen, eingeflossen. In einem dritten Schritt wurde die ökotoxikologische Literatur nach Effektkonzentrationen für die jeweiligen Schadstoffe durchsucht. Auf der Basis der niedrigsten gefundenen Effektkonzentration wurden für die einzelnen Stoffe Biomarker-basierte Zielvorgaben errechnet. Hierbei war von Nachteil, dass nicht immer NOEC-Werte vorhanden waren, und deshalb öfters LOEC-Werte in die Berechnung dieser Zielvorgaben eingeflossen sind. Dies bedeutet, dass die Berechnung der ZV nicht exakt nach Vorgabe des Technical Guidance Documents der EU erfolgen konnte, und die für Biomarker errechneten Zielvorgaben eher höher liegen als solche, die aus NOEC-Werten errechnet worden wären. Als Sicherheitsfaktoren wurden in der Regel (bei Vorhandensein von Daten zu mindestens drei Arten) 10, bei Vorhandensein von Daten zu zwei Arten 50, und bei Vorhandensein von Daten zu nur einen Art 100 eingerechnet.

4. Untersuchungsgewässer

Argen

Die Vereinigte Argen entsteht aus dem Zusammenfluss von Oberer und Unterer Argen südwestlich von Wangen in der Nähe von Pfügelberg. Die Untere Argen entspringt östlich von Missen, die Obere Argen nordwestlich von Oberstaufen im Allgäu. Die Argen mündet als relativ unverbauter naturnaher Fluss, der relativ gut für Fische durchgängig ist, nach 78 Kilometern bei Langenargen in den Bodensee. Das Einzugsgebiet beträgt 652 km², der mittlere Abfluss 22-23 m³/s. In die Argen leiten zwei große (Wangen, Isny) sowie 7 kleinere Kläranlagen ein. Im oberen Bereich der Argen in der Umgebung von Wangen dominiert Grünland, im unteren Bereich ist durch Sonderkulturen (Äpfel, Erdbeeren, Kirschen) mit Pestizideintrag zu rechnen.

Bisherige Probenahmestellen

Rossknecht und Hetzenauer (2000): Arzneimittel

Argenmündung bei Langenargen

LUBW Karlsruhe Abt. IV: Beprobungen 2005-2007

Goppertsweiler

Gießen

Hetzenauer 2008: (PFT)

Argenmündung bei Langenargen

Hetzenauer & Kaiser (2008): Beprobungen 2007 (PSM)

Argenmündung bei Langenargen

Schussen

Die Schussen ist von ihrer Quelle (ca. 1,5 Kilometer nördlich von Bad Schussenried) bis zur Mündung in den Bodensee (im Eriskircher Ried bei Eriskirch) 62 km lang, die mittlere Abflussmenge beträgt 9-13 m³/s. Trotz des größeren Einzugsgebiets (791 km²) weist die Schussen aufgrund geringerer Niederschläge im Nordwesten des Bodenseegebietes einen nur halb so großen Abfluss wie die Argen auf. 25 % des Einzugsgebietes sind bewaldet, 30 % werden, vor allem im mittleren und unteren Schussental, für Ackerbau genutzt. Weitere 30% entfallen auf Grünland. Auf 5 % der Fläche – insbesondere im seenahen Mündungsbereich und im Raum Tettnang, werden Sonderkulturen (v.a. Obst, Hopfen, Wein) angebaut. Mit ca. 200.000 Einwohnern und einer Siedlungsfläche von 11 % ist das Einzugsgebiet der Schussen relativ dicht besiedelt.

Bisherige Probenahmestellen*Rosknecht und Hetzenauer (2000): Arzneimittel*

Schussenmündung bei Eriskirch unterhalb KA Eriskirch

Oberhalb KA Langwiese

Unterhalb KA Langwiese

Lochbrücke

Streichfuß et al. (2000): Komplexbildner, Steroide, endokrin wirksame Substanzen, Pharmazeutika

16 Kläranlagenabläufe

Gewässerproben bei Gerbertshaus, Rinningen, Weiler

Pfluger et al. (2000, 2001a): Industriechemikalien, Arzneimittel

Oberhalb KA Langwiese (Oberzell)

Lochbrücke (10 km unterhalb KA Langwiese)

LUBW Karlsruhe Abt. IV: Beprobungen 2005-2007

Niederbiegen

Gerbertshaus (Pegel)

Auerbach et al. (2008): Komplexbildner; Hetzenauer (2008): PFT

S1: Mochenwangen

S2: Berg

S3: Lochbrücke (10 km unterhalb KA Langwiese)

Hetzenauer & Kaiser (2008): Beprobungen 2007 (PSM)

Lochbrücke

Auerbach et al. (2008) (Gewässergüte)

Mochenwangen, Berg, Oberzell, Weiler, Lochbrücke, Mündung

Seefelder Aach

Die Seefelder Aach entspringt im Landkreis Sigmaringen bei Herdwangen-Schönach als Salemer Aach. Sie vereinigt sich unterhalb der Kläranlage Buggensegel mit dem zweiten Quellfluss, der Deggenhauser Aach zur Seefelder Aach und mündet bei Uhldingen-Mühlhofen in den Bodensee. Die Fließstrecke beträgt 54 km, der mittlere Abfluss 3,1-3,6 m³/s. Die Seefelder Aach durchfließt als Einzugsgebiet von 280 km² das Oberschwäbische Hügelland, wobei 16 Städte bzw. Gemeinden mit insgesamt 35000 Einwohnern angrenzen. Im Oberlauf dominieren Wald, Ackerbau und Grünland, im Unterlauf Ackerbau, Obst- und Weinanbau. Als Belastungsfaktoren sind das intensiv

landwirtschaftlich genutzte Umfeld, die Mündung von zehn kommunalen Kläranlagenabläufen sowie Flussbaukorrekturen zu nennen.

Bisherige Probenahmestellen

Rossknecht und Hetzenauer (2000): Arzneimittel

Aachmündung bei Oberuhldingen

Unterhalb KA Frickingen

Kuch et al., 2001 (Flammschutzmittel)

Aachmündung bei Oberuhldingen,

KA Grasbeuren

KA Frickingen

Metzger & Möhle, 2001(Flammschutzmittel)

Schlichtig et al.: (2001): Beprobungen 1999/2000 (PSM)

KA Frickingen

KA Buggensegel

KA Grasbeuren

Aachmündung bei Oberuhldingen

Pfluger et al. (2001a) (Industriechemikalien, Arzneimittel)

Unterhalb KA Saalem, Brücke Buggensegel

LUBW Karlsruhe Abt. IV: Beprobungen 2005-2007(PSM)

Aachmündung bei Oberuhldingen

Hetzenauer & Kaiser (2008): Beprobungen 2007 (PSM)

Mündungsnächste Brücke

5. Biologische und chemisch-physikalische Gewässergüte sowie Gewässerstruktur

Gemäß Artikel 4.1. der Wasserrahmenrichtlinie ist es Ziel, für alle Oberflächenwasserkörper bis spätestens Ende 2015 einen guten ökologischen und chemischen Zustand zu erreichen. Hierfür werden die Oberflächenwasserkörper entsprechend ihrer biologischen und chemisch-physikalischen Gewässergüte sowie die Gewässerstruktur regelmäßig bewertet.

Für Argen, Schussen und Seefelder Aach konnten die Informationen zur biologischen und chemisch-physikalischen Gewässergüte sowie zur Gewässerstruktur deshalb den Karten 4a-c der EU-Wasserrahmenrichtlinie von 2005 „Flussgebietseinheit Rhein - Bearbeitungsgebiet Alpenrhein-Bodensee“ entnommen werden. Die Karten sind unter <http://rips-uis.lfu.baden-wuerttemberg.de/rips/wrrl/wrrl.htm> abrufbar. Für die Schussen standen zusätzlich Daten bis 2007 von Auerbach et al. (2008) zur Verfügung.

Argen

Biologische Gewässergüte:

Die gesamte vereinigte Argen sowie die meisten Abschnitte von Oberer und unterer Argen werden in die Güteklasse II (mäßig belastet) eingeordnet. Die Obere Argen wird bei Wangen als „gering belastet“ (Güteklasse I-II), in der Quellregion bei Oberstaufen als „kritisch belastet“ (Güteklasse II-III) eingestuft.

Chemisch-physikalische Gewässergüte

An der gesamten Argen sind die Zielwerte für die obligatorischen Messparameter laut WRRL (Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat, Chlorid, Schwermetalle (ohne Cd, Hg, Ni, Pb) und LHKW (leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe) eingehalten

Gewässerstruktur

Die Struktur großer Teile der Argen ist relativ naturnah. Die Durchgängigkeit im Unterlauf ist gut. Im Mündungsbereich unterhalb von Kressbronn ist die Struktur der Argen sehr stark, oberhalb von Kressbronn stark bis deutlich verändert. Im weiteren Verlauf bis Wangen gilt die Struktur als un-

verändert bis mäßig verändert. In der Umgebung von Wangen sind wieder starke bis sehr starke Veränderungen der Gewässerstruktur vorhanden.

Vor dem Zusammenfluss zur Vereinigten Argen sind sowohl Untere Argen als auch Obere Argen mäßig verändert bis unverändert. Weiter flussaufwärts ist die Untere Argen gering bis mäßig, im Quellbereich deutlich bis stark verändert. Die Obere Argen ist vor allem bei Wangen sehr stark verändert, ansonsten wechseln sich gering veränderte und unveränderte Gewässerabschnitte ab. Im Quellbereich ist die Obere Argen stellenweise stark, stellenweise mäßig verändert.

Schussen

Biologische Gewässergüte:

Laut Kartenmaterial der WRRL werden 60% des Gewässers (oberhalb von Ravensburg) der Gütestufe II (mäßig belastet) zugeordnet. Unterhalb von Ravensburg besitzt das Gewässer die Gütestufe II-III (kritisch belastet). Nach Auerbach et al. (2008) erbrachten Beprobungen von 2006 und 2007 für die Schussen von Mochenwangen bis Lochbrücke hinsichtlich der saprobiellen Belastung einen „guten ökologischen Zustand“, was der Gewässergüteklasse II („mäßig organisch belastet“) entspricht. Im Mündungsbereich erwies sich der Fluss als stärker belastet und erreichte daher in der Bewertung für die WRRL nur einen „mäßigen ökologischen Zustand“.

Chemisch-physikalische Gewässergüte

An der gesamten Schussen sind die Zielwerte für die obligatorischen Messparameter laut WRRL (Wassertemperatur, Sauerstoffgehalt, pH-Wert, Leitfähigkeit, DOC, Ammonium, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat, Chlorid, Schwermetalle (ohne Cd, Hg, Ni, Pb) und LHKW (leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe) eingehalten

Gewässerstruktur

Die Struktur der Schussen ist bis auf wenige Abschnitte im Oberlauf (bei Reute unterhalb von Aulendorf) meist stark bis sehr stark verändert.

Seefelder Aach

Biologische Gewässergüte:

80% des Gewässers (oberhalb von Grasbeuren und Mündungsbereich) werden der Gütestufe II (mäßig belastet) zugeordnet. Unterhalb von Grasbeuren besitzt das Gewässer die Gütestufe II-III (kritisch belastet).

Chemisch-physikalische Gewässergüte

Im Mündungsbereich der Seefelder Aach sind die Zielwerte für „flussgebietspezifische Stoffe“ (Pestizide) überschritten. In den restlichen Gewässerabschnitten werden die Zielvorgaben eingehalten.

Gewässerstruktur

Laut Vogel et al. (2003) sind mehr als zwei Drittel der Gewässerabschnitte in einem schlechten Zustand, weniger als 15% sind als gut, d.h. naturnah einzustufen. Laut Strukturgütekarte der EU-WRRL ist die Struktur der Seefelder Aach unterhalb von Frickingen, von der Quelle bis Aach-Linz sowie bei Taiserdorf stark bis vollständig verändert und wird mit der Strukturgüteklasse V (schlecht) bewertet. Oberhalb von Frickingen findet man über mehrere Kilometer unveränderte bis gering veränderte Gewässerabschnitte.

Bewertung der Gütedaten entsprechend WRRL

Laut Gewässerbeurteilungsverordnung vom 30. August 2004, § 5 (Anforderungen an die Einstufung des ökologischen Zustands der Oberflächengewässer), Absatz 1 und WRRL wird der ökologische Zustand eines Oberflächenwasserkörpers entsprechend der in Anhang 3 der Verordnung aufgeführten Qualitätskomponenten beurteilt. Diese determinieren den ökologischen Zustand der Oberflächengewässer, der entsprechend der Vorgaben in der Verordnung in die Klassen sehr gut, gut, mäßig, unbefriedigend oder schlecht eingestuft wird.

Die Gefährdungsabschätzung erfolgt hierbei für vier ökologische (ÖKG) und zwei chemische Komponentengruppen (CKG).

Die sechs Komponentengruppen berücksichtigen Daten zu folgenden Bereichen:

ÖKGI: Biologische Gewässergüte und Gewässerstruktur (werden zusammen bewertet als Maß für die Besiedlung mit Makrozoobenthosorganismen und für die Sauerstoffverhältnisse).

ÖKGII: Allgemeine chemisch-physikalische Qualitätskomponente als Maß für die Wasserbeschaffenheit (Temperatur, Nährstoffe [N und P], Trophie [Chlorophyllgehalt], Chlorid und Versauerung)

ÖKGIII: Flussgebietspezifische Schadstoffe als Maß für die Belastung mit gefährlichen Stoffen, die nicht als prioritär eingestuft sind, jedoch den ökologischen Zustand beeinträchtigen (Ammonium_N, Nitrit_N, PBSM [Pflanzenbehandlungs-,Schädlingsbekämpfungsmittel], Schwermetalle)

ÖKGIV: unpassierbare Wanderungshindernisse als wichtiger Aspekt für die Fischbesiedlung






CKGI: Prioritäre Schwermetalle: Cadmium, Quecksilber, Nickel, Blei

CKGII: Prioritäre Stoffe Anhang IX und X WRRL (PBSM, HCB, PAK).

In der Gütekarte werden die Komponentengruppen jeweils als Kästchen dargestellt, die je nach Bewertung **rot** (gefährdet), **gelb** (möglicherweise gefährdet) oder **grün** (nicht gefährdet) gefärbt sind. Die chemischen Komponentengruppen I und II werden in einem Kästchen zusammengefasst.

ÖKG I	ÖKG II	ÖKG III	ÖKG IV	CKG I + II
----------	-----------	------------	-----------	---------------

Für die Argen, Schussen und Seefelder Aach sind die Bewertungen in der Karte 16a der EU-WRRL 2005 „Einschätzung der Erreichung der Umweltziele Fließgewässer“ zusammengefasst dargestellt. Es ergaben sich folgende Bewertungen:

Vereinigte Argen (Wasserkörpernummer 10-02):	
Obere Argen (Wasserkörpernummer 10-01):	
Schussen Unterlauf (Wasserkörpernummer 11-03):	
Schussen Oberlauf (Wasserkörpernummer 11-01):	
Seefelder Aach (Wasserkörpernummer 12-02):	

In Argen und Schussen besteht laut EU-WRRL kein Problem bezüglich ÖKGII, III sowie CKG I und II. In der Seefelder Aach führt die Präsenz von Pflanzenschutzmitteln (v.a. Diuron und Isoproturon) in Konzentrationen über den Zielvorgaben der EU-WRRL zur Bewertung als „gefährdet“ hinsichtlich ÖKG III sowie CKG I und II.

Bei dieser Bewertung sind allerdings nur wenige der in den beiden Bächen präsenten Schadstoffe (diejenigen, die in der EU-WRRL genannt sind) berücksichtigt. Im anschließenden Kapitel soll deshalb eine ausführliche Recherche zur möglichen Relevanz von Mikroverunreinigungen in den drei Bächen, die derzeit nicht in der EU-WRRL berücksichtigt werden, durchgeführt werden.

Zusammenfassung Gewässergüte

Argen:

- Biologische Gewässergüte zwischen I-II und II-III (nur Quellregion)
- Chemisch-physikalische Gewässergüte gut
- Wanderhindernisse im Oberlauf, Unterlauf fast komplett für Fische durchgängig
- Mikroverunreinigungen laut WRRL unproblematisch.

Schussen

- Biologische Gewässergüte zwischen II und II-III (unterhalb Ravensburg)
- Chemisch-physikalische Gewässergüte gut
- Stark veränderte Struktur im gesamten Gewässer, Wanderhindernisse
- Mikroverunreinigungen laut WRRL unproblematisch.

Seefelder Aach

- Biologische Gewässergüte zwischen II und II-III (unterhalb Grasbeuren)
- Chemisch-physikalische Gewässergüte aufgrund erhöhter Pestizidwerte ungenügend
- Bis 85% des Gewässers mit stark veränderter Struktur, Wanderhindernisse
Mikroverunreinigungen laut WRRL problematisch.

6. Mikroverunreinigungen

In der WRRL sind Qualitätsziele für 33 in Annex X genannte prioritäre Stoffe aufgeführt. Viele, in den letzten Jahren in Oberflächengewässern nachgewiesene Substanzen bleiben hierbei allerdings bisher unberücksichtigt und Informationen aus jüngster Literatur sind noch nicht eingeflossen. In der vorliegenden Studie sollen deshalb Messwerte verschiedener in den Bächen Argen, Schussen und Seefelder Aach nachgewiesener Substanzgruppen vor dem Hintergrund vorhandener Daten in der Literatur analysiert und bezüglich ihrer möglichen ökologischen Relevanz bewertet werden. Ein Schwerpunkt liegt auch auf der Auswertung ökotoxikologischer Testergebnisse, die nicht aus Standardtests stammen.

A. Pflanzenschutzmittel

Aktueller Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben

Von derzeit ca. 200 zugelassenen Pestizidwirkstoffen wurden von der LUBW in den letzten drei Jahren in den drei Testgewässern 87 Wirkstoffe incl. Metabolite untersucht. Die Daten sind Hetzenauer & Kaiser (2008) sowie LUBW (2008) entnommen.

Von Hetzenauer & Kaiser (2008) wurden 2007 69 Pestizide und 3 Abbauprodukte untersucht (Tab. 1). Die von der LUBW Karlsruhe Abt. IV parallel durchgeführten Untersuchungen beziehen sich auf 75 Wirkstoffe plus 3 Abbauprodukte (Tab. 2), von denen 58 Wirkstoffe plus 3 Abbauprodukte auch im Untersuchungsprogramm von Hetzenauer & Kaiser (2008) enthalten waren.

Tab. 1: Von Hetzenauer & Kaiser (2008) untersuchte Pestizide

2,4 D	Desmetryn	MCPP	Propazin
2,4 DP	Diazinon	Metabenzthiazuron	Propetamphos
Alachlor	Dichlorvos	Metalaxyl	Propiconazol
Ametryn	Diflufenican	Metamitron	Pyrazophos
Atrazin	Dimethoat	Metazachlor	Pyrimethanil
Azinphos-ethyl	Disulfoton	Methoxychlor	Quinalphos
Aziprotryn	Diuron	Metolachlor	Quintocen
Azoxystrobin	Epoxiconazol	Mevinphos	Sebutylazin
Bromacil	Etrimfos	Myclobutanil	Secbumeton
Chlorfenvinphos	Fenarimol	Napropamid	Simazin
Chloridazon	Fenitrothion	Norflurazon	Tebufenozid
Chlorpyrifos	Fenthion	Oxadixyl	Tebutam
Chlortoluron	Hexazinon	Parathion-ethyl	Terbutryn

Cypermethrin	Imidacloprid	Parathion-methyl	Terbutylazin
Cyprodinil	Isoproturon	Penconazol	Thiometon
Desethylatrazin	Linuron	Pendimethalin	Triazophos
Desethylterbutylazin	Malathion	Pirimicarb	Trifluralin
Desisopropylatrazin	MCPA	Prometryn	Vinclozolin

Tab. 2: Von der LUBW Karlsruhe Abt. IV untersuchte PSM-Wirkstoffe (LUBW, 2008)

2,4 D	Desethylterbutylazin	MCPA	Propazin
2,4-DB	Desisopropylatrazin	Metabenzthiazuron	Propetamphos
2,4 DP	Desmetryn	Metalaxyl	Propiconazol
Alachlor	Diazinon	Metamitron	Pyrazophos
Ametryn	Dichlorvos	Metazachlor	Quinalphos
Atrazin	Dimethoat	Methoxychlor	Sebutylazin
Azinphos-ethyl	Dinoseb	Metobronuron	Secbumeton
Azinphos-methyl	Dinoterb	Metolachlor	Simazin
Aziprotryn	Disulfoton	Metoxuron	2,4,5-T
Bentazon	Diuron	Mevinphos	2,4,5-TP
Bromacil	DNOC	Monolinuron	Tebutam
Carbofuran	Etrimfos	Napropamid	Terbutryn
Chlorfenvinphos	Fenitrothion	Norflurazon	Terbutylazin
Chloridazon	Fenthion	Oxadixyl	Thiometon
Chloroxuron	Hexazinon	Parathion-ethyl	Toclofos-methyl
Chlorpyrifos	Irgarol	Parathion-methyl	Triazophos
Chlortoluron	Isoproturon	Penconazol	Trifluralin
Cyanazin	Linuron	Pendimethalin	Vinclozolin
Cypermethrin	Malathion	Pirimicarb	
Desethylatrazin	MCPA	Prometryn	

In den drei Bächen wurden insgesamt von beiden Labors 22 Wirkstoffe plus 3 Abbauprodukte nachgewiesen.

Von Hetzenauer & Kaiser (2008) wurden insgesamt 20 Pflanzenschutzmittelwirkstoffe plus 2 Abbauprodukte gefunden. Nur von der LUBW Karlsruhe wurden zusätzlich noch 2 Wirkstoffe plus ein Abbauprodukt nachgewiesen (Dimethoat, Irgarol, Desisopropylatrazin).

Von diesen haben 8 der gefundenen Herbizide, 3 der nachgewiesenen Fungizide und 2 insektizide Wirkstoff eine Zulassung. DETA ist ein Abbauprodukt des zugelassenen Terbutylazins. 9 nachgewiesene Wirkstoffe haben derzeit keine Zulassung mehr in Deutschland (Atrazin, Diuron, Hexazinon, Irgarol, Metolachlor, Simazin, Terbutryn, Fenitrothion, Malathion plus zwei Abbauprodukte des nicht mehr zugelassenen Atrazin). Von den nachgewiesenen zugelassenen Wirkstoffen haben, bis auf Napropamid und Penconazol, alle Wirkstoffe noch eine Zulassung für 6-10 Jahre. Die meisten Produkte (30!) sind mit dem insektiziden Wirkstoff Dimethoat auf dem Markt. (Tab. 3, 4).

Tabelle 3: 2008 zugelassene und in den drei Bächen 2007 nachgewiesene PSM (Hetzenauer & Kaiser, 2008; * LUBW Karlsruhe, 2007). Wirkstoffe mit Konzentrationen über bzw. in der Nähe der ZV sind hervorgehoben (gelb: Messwerte \geq ZV; grün: Messwerte gleich oder bis zu einem Drittel der geringsten ZV).

HERBIZIDE	Zulassung bis/Produktzahl	Maximalwerte 07 ($\mu\text{g/L}$)	Mittelwert 07 ($\mu\text{g/L}$)	Zielvorgaben ($\mu\text{g/L}$)
2,4-DP (Dichlorprop)	2016 / 7	S: 0,07 SA: 0,08	S: 0,07 SA: 0,08 SA: 0,23*	0,1 ^{a,b} (IKSR 1999; BMU, 2006) 410 ^e (Hommen et al., 2004)
Isoproturon	2018 / 10	SA: 0,06	SA: 0,06 SA: <0,05*	0,1 ^a (IKSR, 1998) 0,3 ^a (Kussatz et al., 1999; EU, 2008a); 0,2 ^b (WRRL, 2003) 1,3 ^c (Hommen et al., 2004)
Mecoprop (MCP)	2018 / 18	S: 0,16	S: 0,09 SA: <0,05	0,1 ^b (BMU, 2006) 190 ^e (Hommen et al., 2004)
MCPA	2017 / 16	S: 0,07 SA: 0,3	S: 0,07 SA: 0,16 SA: 0,06*	0,1 ^b (GSR, 1976) 2 ^a (Kussatz et al., 1999) 15 ^e (Hommen et al., 2004)
Metazachlor	2018 / 4	SA: 0,003	SA: 0,003 SA: 0,02*	0,4 ^a (Kussatz et al., 1999) 0,47 ^e (Hommen et al., 2004)
Napropamid	2008 / 1	S: 0,001 SA: 0,001	S: 0,001 SA: 0,001 SA: 0,002*	2,60 ^d (Kikuchi, 1993)
Pendimethalin	2017 / 8	A: 0,001 S: 0,006 SA: 0,002	A: 0,001 S: 0,003 SA: 0,002 SA: 0,002*	0,27 (Jahnel et al., 2004) 1,1 ^e (Hommen et al., 2004)
Terbutylazin	2016 / 11	A: 0,001 S: 0,006 SA: 0,003	A: 0,001 S: 0,002 SA: 0,003 SA: 0,002*	0,5 ^a (Kussatz et al., 1999) 0,75 ^e (Hommen et al., 2004)
DETA	Abbauprodukt von Terbutylazin	A: 0,002 S: 0,014 SA: 0,01	A: 0,002 S: 0,003 SA: 0,004	
FUNGIZIDE				
Metalaxyl	2017 / 5	A: 0,001 S: 0,004 SA: 0,003	A: 0,001 S: 0,004 SA: 0,003 SA: <0,001*	120 (Jahnel et al., 2004)
Penconazol	2008 / 1	A: 0,001 S: 0,008 SA: 0,024	A: 0,001 S: 0,003 SA: 0,01 SA: 0,024*	3 $\mu\text{g/L}$ (Jahnel et al., 2006) 6,9 ^e (Hommen et al., 2004)
Propiconazol	2018 / 8	A: 0,004 S: 0,01 SA: 0,011	A: 0,002 S: 0,006 SA: 0,006 SA: 0,0088*	0,1 $\mu\text{g/L}$ Jahnel et al., 2006) 0,01 ^a (IKSR, 1999)
INSEKTIZIDE				

Dimethoat	2016 /30		SA: 0,01*	0,1 ^a (IKSR, 1999) 0,2 ^a (Kussatz et al., 1999) 4 ^c (Hommen et al., 2004)
Pirimicarb	2014 / 1	S: 0,019 SA: 0,08	S: 0,008 SA: 0,019 SA: 0,068*	0,09 µg/L (Jahnel et al., 2006)

^a ges., 90-Perzentil

^b Jahresmittel

^c Maximalwert

^d EC₅₀ (Alge: 2600 µg/L (Kikuchi 1993); Mit Sicherheitsfaktor 1000: 2,6 µg/L

^e Hommen et al. (2004). Unbedenkliche Wirkstoffkonzentration (kurzfristig).

Tabelle 4: In den drei Bächen 2007 nachgewiesene PSM ohne Zulassung (Hetzenauer & Kaiser, 2008; * LUBW Karlsruhe, 2007). Wirkstoffe mit Konzentrationen in der Nähe von ZV sind hervorgehoben (gelb: Messwerte ≥ ZV; grün: Messwerte gleich oder bis zu einem Drittel der geringsten ZV).

	Maximalwerte 07 (µg/L)	Mittelwert 07 (µg/L)	Zielvorgabe (µg/L)
HERBIZIDE			
Atrazin	A: 0,003 S: 0,01 SA: 0,013	A: 0,002 S: 0,006 SA: 0,009 SA: 0,0088*	0,1 ^a (IKSR, 1993) 1 ^b (Bro-Rasmussen, 1994) 2,2 ^{a,c} (Herrchen et al., 2000) 1 ^b (WRRL, 2003; Hommen et al., 2004) 0,01 ^b (Moltmann et al., 2007) 0,6 ^b (EU, 2008a)
DEA	A: 0,003 S: 0,008 SA: 0,019	A: 0,002 S: 0,007 SA: 0,012	
Desisopropylatrazin		SA: 0,0032*	
Diuron	S: 0,068	S: 0,059 SA: 0,11*	0,05 ^a (Kussatz et al., 1999) 0,006 ^a (IKSR, 1998) 0,2 ^b (WRRL, 2003; EU, 2008a) 0,79 ^c (Hommen et al., 2004) 1,8 ^c (EU, 2006)
Hexazinon	S: 0,016	S: 0,01 SA: <0,001*	0,07 ^{a,b} (Kussatz et al., 1999; BMU, 2006)
Irgarol		SA: 0,0014*	0,024 (Van Wenzel & van Vlaardingen, 2001)
Metolachlor	A: 0,001 S: 0,003 SA: 0,002	A: 0,001 S: 0,003 SA: 0,001 SA: 0,002*	0,4 ^a (Kussatz et al., 1999); 0,1 ^a (IKSR, 1999) 0,6 ^c (Hommen et al., 2004)
Simazin	A: 0,002 S: 0,04 SA: 0,008	A: 0,001 S: 0,008 SA: 0,004 SA: 0,004*	0,1 ^a (Kussatz et al., 1999) 0,06 ^a (IKSR, 1993) 1 ^b (EU, 2008a) 4 ^c (EU, 2006) 3,6 ^c (Hommen et al., 2004)
Terbutryn	A: 0,002 S: 0,017 SA: 0,01	A: 0,002 S: 0,009 SA: 0,013*	0,03 (Nendza 2003)
INSEKTIZIDE			
Fenitrothion	A: 0,003	A: 0,003	0,009 ^a (Kussatz et al., 1999) 0,001 ^b (Moltmann et al., 2007)

			0,03 ^c (Hommen et al., 2004)
Malathion	A: 0,001	A: 0,001 SA: <0,001*	0,011 ^b (Bro-Rasmussen, 1994) 0,001 ^b (Moltmann et al., 2007) 0,015 ^c (Hommen et al., 2004)

^a ges., 90-Perzentil

^b Jahresmittel

^c Maximalwert

^d EC₅₀ (Alge) nach ECOTOX EPA US Datenbank: 2600 µg/L (Kikuchi 1993); 3400 µg/L (OPP 2000). NOEC (ZV) auf der Basis von Lepper (2005) demnach mit Sicherheitsfaktor 1000: 2,6 µg/L

^e Hommen et al., 2004. Unbedenkliche Wirkstoffkonzentration (kurzfristig).

Zur Beurteilung der gemessenen Werte wurden diese mit Qualitätsnormen der WRRL sowie mit 2008 von der EU formulierten Grenzwerten (EU, 2008a) verglichen.

In der WRRL (2003) sowie in der von der EU formulierten Grenzwertrichtlinie EU (2008a) sind lediglich für vier der in den Bächen in relevanten Konzentrationen nachgewiesenen Stoffe Grenzwerte formuliert. Dies sind Dichlorprop, Isoproturon als zugelassene sowie Atrazin und Diuron als nicht zugelassene Wirkstoffe. Für alle vier Stoffe liegen die Messwerte unter den Zielvorgaben der WRRL bzw. von EU (2008a).

Für die restlichen Stoffe wurden verschiedene Datenbanken (s.o.) sowie Primärliteratur hinsichtlich formulierter Zielvorgaben bzw. Qualitätsnormen hin überprüft.

Von den 25 mindestens in einem der drei Bäche nachgewiesenen Substanzen lagen 12 über bzw. in der Nähe der niedrigsten Zielvorgabe für Oberflächengewässer bzw. aquatische Lebensgemeinschaften, die der Literatur entnommen wurde. Dies sind Dichlorprop, Mecoprop, MCPA, Isoproturon, Propiconazol, Pirimicarb als zugelassene Substanzen, sowie Atrazin, Diuron, Simazin, Terbutryn, Fenitrothion und Malathion als derzeit nicht zugelassene Substanzen (Tab. 3, 4, gelb bzw. grün markiert). MCPP wird bei EU (2008a) gelistet als „Stoff, der einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritärer Stoff“ oder „prioritär gefährlicher Stoff“ zu unterziehen ist“. Dies bedeutet, dass mit der Formulierung einer Zielvorgabe auch nach WRRL in naher Zukunft zu rechnen ist.

Hierbei ist insgesamt als problematisch anzumerken, dass je nach gewählten Endpunkten und Zielrichtungen der analysierten Literatur die Zielvorgaben für aquatische Lebensgemeinschaften (AQL) sehr stark differieren. So liegen beispielsweise Qualitätsnormen, die endokrine Wirkungen berücksichtigen (z.B. diejenigen von Moltmann et al., 2007) jeweils um mehrere Potenzen unter den ZV anderer Autoren, welche Resultate ökotoxikologischer Standardtests als Grundlage für ihre Grenzwerte einsetzen. Die von Hommen (2004) formulierten „kurzfristigen, unbedenklichen Konzentrationen“ für PSM hingegen basieren auf der Auswertung von 41 Monitoring- und

Freilandstudien, wobei der Autor davon ausgeht, dass sich aquatische Organismen von Kurzzeitbelastungen wieder erholen können.

In der **Argen** wurden 2007 insgesamt 13 PSM > NG nachgewiesen, darunter 6 zugelassene sowie 7 nicht zugelassene Substanzen. Im Einzelnen waren dies 2 zugelassene Herbizide plus ein Abbauprodukt (Pendimethalin, Terbutylazin, Desethylterbutylazin), 3 zugelassene Fungizide (Metalaxyl, Penconazol, Propiconazol), 4 nicht zugelassene Herbizide plus 1 Abbauprodukt (Atrazin, Desethylatrazin, Metolachlor, Simazin, Terbutryn) sowie zwei nicht zugelassene insektizide Wirkstoffe (Fenitrothion, Malathion). Über oder im Bereich der Zielvorgabe liegen die 2 nicht zugelassenen insektiziden Wirkstoffe (Fenitrothion, Malathion).

In der **Schussen** wurden 2007 insgesamt 18 PSM > NG nachgewiesen, darunter 11 zugelassene sowie 7 nicht zugelassene Substanzen. Im Einzelnen waren dies 6 zugelassene Herbizide plus ein Abbauprodukt (2,4 DP, Mecoprop, MCPA, Napropamid, Pendimethalin, Terbutylazin, Desethylterbutylazin), 3 zugelassene Fungizide (Metalaxyl, Penconazol, Propiconazol), 1 zugelassenes Insektizid (Pirimicarb), sowie 6 nicht zugelassene Herbizide plus 1 Abbauprodukt (Atrazin, Desethylatrazin, Diuron, Hexazinon, Metolachlor, Simazin, Terbutryn). Über oder im Bereich der Zielvorgabe liegen 1 zugelassenes Herbizid (Mecoprop), 1 zugelassenes Fungizid (Propiconazol) sowie 2 nicht zugelassene herbizide Wirkstoffe (Diuron, Atrazin).

In der **Seefelder Aach** wurden 2007 insgesamt 21 PSM > NG gefunden. Hierunter sind 13 zugelassene sowie 8 nicht zugelassene Substanzen (Tab. 3, 4). Im Einzelnen waren dies 7 zugelassene Herbizide plus ein Abbauprodukt (2,4 DP, Isoproturon, MCPA, Metazachlor, Napropamid, Pendimethalin, Terbutylazin, Desethylterbutylazin), 3 zugelassene Fungizide (Metalaxyl, Penconazol, Propiconazol), 2 zugelassene Insektizide (Dimethoat, Pirimicarb), sowie 6 nicht zugelassene Herbizide plus 2 Abbauprodukt (Atrazin, Desethylatrazin, Desisopropylatrazin, Diuron, Irgarol, Metolachlor, Simazin, Terbutryn). Über oder im Bereich der Zielvorgabe liegen 2 zugelassene Herbizide (2,4 DP, MCPA), 1 zugelassenes Fungizid (Propiconazol), sowie 2 nicht zugelassene herbizide Wirkstoffe (Diuron, Atrazin).

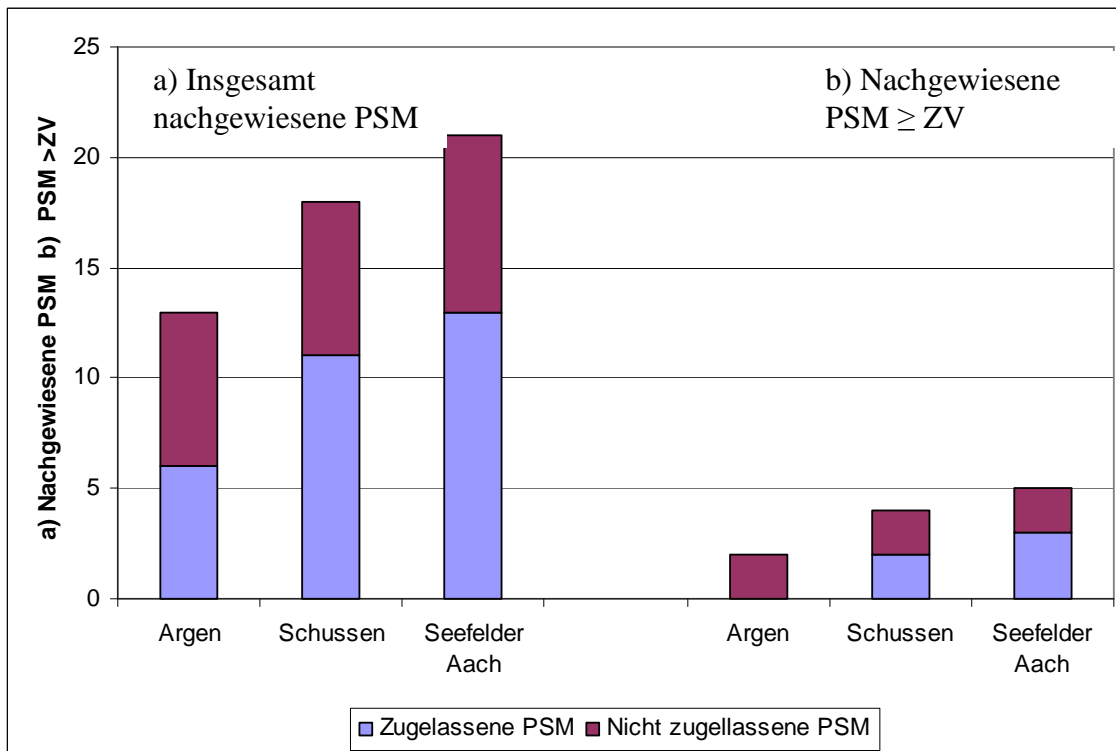


Abb. 1. A) Anzahl nachgewiesener Pflanzenschutzmittel in den drei Bächen, b) Pflanzenschutzmittel im Bereich oder über niedrigster Zielvorgabe

Insgesamt gesehen sind die Messwerte für alle drei Bäche als eher gering einzustufen. Sie liegen maximal in der Größenordnung von, meist jedoch weit unter den PSM-Konzentrationen, die z.B. von Honnen et al. (2001) in der Körsch bei Stuttgart gemessen wurden.

Trend während der letzten 5 Jahre

Für die Seefelder Aach liegen für Pflanzenschutzmittel Analysedaten ab 1999 vor, so dass Trends für etwa zehn Jahre abgeschätzt werden können. Von Schlichtig et al. (2001) wurden 1999/2000 in der Seefelder Aach 16 PSM nachgewiesen (14 Herbizide, 1 Fungizid, 1 Insektizid). Zwischen 1999/2000 und 2003 wurde von Rott & Schlichtig (2003) lediglich ein leichter Rückgang der PSM-Belastungen in diesem Gewässer sowie im zusätzlich untersuchten Riedgraben beschrieben. Während im Untersuchungsjahr 1999/2000 58% der Fließgewässerproben PSM enthielten, war dies für das Jahr 2002 für 52% der Fließgewässer der Fall. Über den gesamten Untersuchungszeitraum hinweg wurden v.a. zahlreichen Diuronbefunde festgestellt. Die Zielvorgabe AQL für Diuron wurde in der Seefelder Aach 2002 um den Faktor 4 überschritten.

12 der von Rott & Schlichtig (2001) untersuchten Substanzen waren auch im Untersuchungsprogramm 2007 (Hetzenauer & Kaiser, 2008; LUBW Karlsruhe, 2007) enthalten. Für 10 dieser

Substanzen war 2007 eine geringere Maximalkonzentration als im Untersuchungszeitraum 1999/2000 nachzuweisen. Hierzu zählen auch die nach EU (2008a) als prioritär eingestuft nicht zugelassenen Wirkstoffe Atrazin, Diuron und Simazin sowie der zugelassene Wirkstoff Isoproturon. Zwei Substanzen (MCPA und Pirimicarb, beides zugelassene Wirkstoffe) traten 2007 in höheren Konzentrationen auf als 1999/2000.

Vier Wirkstoffe, die 1999/2000 analysiert wurden (Bromoxynil, Dichlorprop-P, Fenoxaprop-P und Ioxynil), wurden 2007 nicht untersucht. Da es sich bei allen vier Substanzen um zugelassene Wirkstoffe handelt, die in zahlreichen Produkten enthalten sind (10 Produkte mit Bromoxynil, jeweils 7 Produkte mit Dichlorprop-P und Ioxynil sowie ein Produkt mit Fenoxaprop-P), und zumindest Ioxynil in der Vergangenheit über der von Nenzda (2003) formulierten Zielvorgabe (0,1 µg/L) lag, sollten diese Wirkstoffe in künftigen Analyseprogrammen berücksichtigt werden.

Für Bromoxynil ist darüber hinaus noch von Interesse, das dieser Wirkstoff in 7 von 10 heute in Deutschland zugelassenen Produkten als Oktanoat enthalten ist. Dieses ist beispielsweise für Daphnien um etwa den Faktor 1000 toxischer als Bromoxynil selbst (EC₅₀ Daphnien Bromoxyniloktanoat: 2,5 µg/L; Bromoxynil: 3100 µg/L).

Tabelle 5: Maximalkonzentrationen der von Schlichtig et al. (2001), Rott & Schlichtig (2002) und Rott & Schlichtig (2003) in der Seefelder Aach gemessenen Werte im Vergleich zu den 2007 nachgewiesenen Maximalkonzentrationen dieser PSM (Hetzenauer & Kaiser, 2008; * LUBW Karlsruhe, 2007).

	Maximalwerte (µg/L) 1999/2000/2003	Maximalwert (µg/L) 2007	Tendenz
Herbizide			
Atrazin	0,12	0,01	↓
Bromoxynil	0,21	Nicht analysiert	?
Chlortoluron	0,1	< BG	↓
Dichlorprop-P	3,65	Nicht analysiert	?
Fenoxaprop-P	0,04	Nicht analysiert	?
Diuron	0,23	0,11*	↓
Isoproturon	1,45	0,06	↓
Ioxynil	0,14	Nicht analysiert	?
MCPA	0,18	0,3	↑
Mecoprop (MCP)	0,17	< BG	↓
Metazachlor	0,18	0,02	↓
Metolachlor	0,11	0,002	↓
Simazin	0,07	0,04	↓
Terbutylazin	0,01	0,006	↓
Insektizide			
Pirimicarb	0,03	0,08	↑
Fungizide			
Cyprodinil	0,04	< BG	↓

Bewertung vor dem Hintergrund von Mischungstoxizität

Die in den drei Bächen nachgewiesenen PSM sind insgesamt 10 Wirkstoffklassen zuzuordnen. Für die drei Bäche liegen die Summenwerte für 5 Klassen (Triazinderivate, Phenoxy-carbonsäuren, Phenylharnstoffderivate, Triazolderivate, Thiophosphorsäureester) über der Zielvorgabe für die am stärksten toxische Substanz dieser Klasse (Tab. 6). In der Argen trifft dies für Triazinderivate und Thiophosphorsäureester, in der Schussen für Triazinderivate, Phenoxy-carbonsäuren, Phenylharnstoffderivate, und Triazolderivate sowie in der Seefelder Aach für alle fünf Wirkstoffklassen zu.

Wirkungsadditivität innerhalb einer Klasse ist wahrscheinlich, allerdings müssen für solche Berechnungen nicht Konzentrationen, sondern Wirkeinheiten (toxic units) zugrunde gelegt werden.

Tab. 6: Summenwerte für bestimmte Pestizidklassen in den drei Bächen. Gelb markiert sind die Klassen, bei denen die Summe der Pestizide die Zielvorgabe für denjenigen Wirkstoff einer Klasse mit der niedrigsten ZV überschreitet.

HERBIZIDE				ZV [$\mu\text{g/L}$]^a
Triazinderivate Photosynthesehemmer – Elektronentransport	A	S	SA	
Atrazin	0,002	0,01	0,013	
DEA (Metabolit von Atrazin)	0,002	0,008	0,019	
Desisopropylatrazin			0,0032*	
Hexazinon		0,016		
Irgarol			0,0014*	
Simazin	0,001	0,04	0,008	
Terbutryn	0,002	0,017	0,01	
Terbutylazin	0,001	0,006	0,003	
DETA (Metabolit von Terbutylazin)	0,002	0,014	0,01	
Summe	0,01	0,111	0,063	0,01 (Atrazin)
Phenoxy-carbonsäuren Wachstumsregulatoren - Auxinstoffwechsel				
2,4 DP (Dichlorprop)		0,07	0,08	
Mecoprop (MCP)		0,16		
MCPA		0,07	0,3	
Summe		0,3	0,38	0,1 (2,4DP, MCP, MCPA)
Phenylharnstoffderivate Photosynthesehemmer – Photosystem II				
Diuron		0,068	0,11*	
Isoproturon			0,06	
Summe		0,068	0,17	0,05 (Diuron)
Säureamide Störung Tubulinsynthese				

Napropamid		0,001	0,001	
Summe		0,001	0,001	2,6
Dinitroanilin-Verbindungen Störung Tubulinsynthese				
Pendimethalin	0,001	0,006	0,002	
Summe	0,001	0,006	0,002	0,27
Chloracetanilide Gibberelinstoffwechsel - Fettsäurebiosynthese				
Metazachlor			0,003	
Metolachlor	0,001	0,003	0,002	
Summe	0,001	0,003	0,005	0,4 (Metazachlor, Metolachlor)
FUNGIZIDE				
Acylalanin Mitosehemmung				
Metalaxyl	0,001	0,004	0,003	120
Summe	0,001	0,004	0,003	
Triazolderivate Hemmung der Ergosterolbiosynthese in der Pilzzellmembran				
Penconazol	0,001	0,008	0,024	
Propiconazol	0,004	0,01	0,011	
Summe	0,005	0,018	0,035	0,01 (Propiconazol)
INSEKTIZIDE				
Thiophosphorsäureester Neurotoxine – Cholinesterasehemmung				
Dimethoat			0,01*	
Fenitrothion	0,003			
Malathion	0,001			
Summe	0,004		0,01	0,001 (Fenitrothion, Malathion)
Carbamate Neurotoxine - Cholinesterasehemmung				
Pirimicarb		0,019	0,08	
Summe		0,019	0,08	0,09

*Mittelwert

^a Qualitätsziel für denjenigen Wirkstoff einer Wirkstoffklasse mit niedrigster ZV

Als Gesamtsumme aller Pestizide erhält man für die Argen 0,022 µg/L, für die Schussen 0,53 µg und für die Seefelder Aach 0,749 µg/L. Für die Schussen und die Seefelder Aach übersteigt dieser Wert den Summengrenzwert für Pestizide im Trinkwasser von 0,5 µg/L.

Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologischen Untersuchungen/ Biomarkeruntersuchungen)

In Tab.7 sind Effektkonzentrationen für Nicht-Standardtests bzw. Biomarkeruntersuchungen für diejenigen Pestizide zusammengestellt, die in relevanten Konzentrationen in einem der Bäche aufgetreten sind. „Relevant“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die jeweiligen Konzentrationen über formulierten ZV liegen oder maximal 1/3 der in der ZV genannten Konzentration betragen.

Die Aufstellung verdeutlicht, dass die Daten selbst für eine einzelne Substanz artspezifisch sehr stark variieren, wobei sich in vielen Fällen neben Stoffwechsellzymen das Verhalten der Tiere als sensitiver Messparameter herausstellte.

Tab. 7.: NOECs, LOECs und /oder EC₅₀-Werte aus Nicht-Standardtests / Biomarkeruntersuchungen für Pestizide

Wirkstoff (Maximalwert 07) Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC ₅₀ (µg/L)
2,4-DP (Dichlorprop) (0,08 µg/L)					
Takiguchi et al. (2002)	<i>Paramecium caudatum</i>	Motilität		235000	
Enrich-Prast, A. (2006)	Bakterien (Sediment)	Nitrifikation	1	3	
Isoproturon (0,06 µg/L)					
Traunspurger et al (1996).	<i>Chlamydomonas reinhardi</i>	Wachstumsrate			40
	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate			12-15
	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	Wachstumsrate			> 1100
	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation			> 1000
	<i>Caenorhabditis elegans</i>	Wachstum (Länge)			> 810
Greulich et al. (2002).	<i>Bombina bombina</i> , <i>Bombina variegata</i>	Larvalentwicklung, Stoffwechsel		0.1	
Hurst & Sheahan (2003).	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Hefezell-Östrogentest (Routledge & Sumpter 1996)		1560	
Schmitt-Jansen & Altenburger (2005).	Periphyton	Photosynthese-Hemmung			40
Küster & Altenburger (2007).	<i>Lemna minor</i>	Fluoreszenz (Chl a, PSII)			33,8
	<i>Chara canescens</i>				78,8
Vallotton et al. (2008)	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Wachstum			136
Dewez et al. (2008)	<i>Scenedesmus obliquus</i>	- Zellteilung (Dichte) - Fluoreszenz (Chl a, PSII)			103 8 – 165

Mecoprop (0,16 µg/L)					
EU (2003b).	Fisch Wirbellose Wirbellose	Toxizität Toxizität Reproduktion	109000		> 200000 > 22000
MCPA (0,16 µg/L)					
Hattula et al. (1978).	<i>Salmo trutta</i>	Histopathologie Leber, Niere, Kieme	30000		
	<i>Carassius auratus</i>		60000		
Woin & Brönmark (1992).	<i>Lymnaea stagnalis</i>	Ei-Produktion		6308 (10000)	
Davies et al. (1994).	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Blutparameter		50000	
Johansson et al. (2006).	<i>Rana temporaria</i>	Larvalentwicklung	12000		
Propiconazol (0,01 µg/L)					
Levine et al. (1999).	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Leber: CYP1A- Expression		19	
Kast-Hutcheson et al. (2001).	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung		250	
Hurst & Sheahan (2003).	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Hefezell- Östrogentest (Routledge & Sumpter 1996)		12500	
Wu et al. (2005).	<i>Vesicularia dubyana</i> (Javamoos)	Photosyntheserate		1	
Bringolf et al. (2007).	<i>Lampsilis siliquoidea</i>	Glochidien-Tox. Juvenil-Tox.			19210 (48 h) 10010 (96 h)
Pirimicarb (0,08 µg/L)					
Honrubia et al. (1993)	<i>Rana perezi</i>	Mortalität, Histologie Leber, Kieme etc.		20000	
Widenfalk et al. (2004).	Mikroorganismen (Sediment)	Bakterielle Aktivität		0,09	
Johansson et al. (2006)	<i>Rana temporaria</i>	Larvalentwicklung	416000		
Atrazin (0,009 µg/L)					
Davies et al. (1994).	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Plasma-Protein		3	
Saglio & Trijasse (1998).	<i>Carassius auratus</i>	Verhalten		0,5	
Bringolf et al. (2004)	<i>Pimephales promelas</i>	Reproduktion	5		
Forget-Leray et al. (2005).	<i>Eurytemora affinis</i> (Copepoda)	life-cycle	25		
Chang et al. (2005).	<i>Cyprinus carpio</i>	Genexpression (CY P4501A1)		7	
Tierney et al. (2007).	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten		1	
Suzawa & Ingraham (2008).	<i>Danio rerio</i>	Genexpression (zcyp19a1)		2,2	
DEA (0,02 µg/L) (Desethylatrazin)					
Belfroid et al. (1998).	<i>Anabaena ariabilis</i>	Photosynthese			700
Simazin (0,04)					
Wilson et al. (1998)	<i>Canna hybrida</i>	Photosynthese		1000	
Dodson et al. (1979)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten		1000	
Arufe et al. (2004)	<i>Sparus aurata</i>	Verhalten		4500	
Moore & Lower (2001)	<i>Salmo salar</i>	Testosteron		0,13	
Diuron (0,11 µg/L)					
Saglio & Trijasse (1998).	<i>Carassius auratus</i>	Verhalten		5	
Nebeker & Schuytema (1998).	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum		3,4	
Bretaud et al. (2000).	<i>Carassius auratus</i>	AChE-Aktivität		5	
Terbutryn (0,017 µg/L)					

Brust et al. (2001)	Aufwuchs (<i>Ulothrix</i> sp., <i>Cladophora</i> sp., <i>Achnanthes</i> sp., <i>Nitzschia</i> sp) Populationswachstum <i>Lumbriculus variegatus</i>	Wachstum		0,6 6	
Rioboo et al. (2007).	<i>Brachionus</i> sp.	Reproduktion, Wachstum		24	
Fenitrothion (0,003 µg/L)					
Morgan & Kiceniuk (1991).	<i>Salmo salar</i>	Verhalten		0,04	
De Peyster & Long (1993).	<i>Pimephales promelas</i>	Verhalten		2,46	
Berrill et al. (1995).	div. Amphibien	Entwicklung, Verhalten		2	
Choi et al. (2002).	<i>Chironomus riparius</i>	Enzymaktivität (SOD)		0,002	
Malathion (0,001 µg/L)					
Desi et al (1975)	Flussmuschel (Larven, Glochidien)	Schalenschluss		1	
Cook et al. (2005).	<i>Danio rerio</i>	Entwicklung		2000	
Ren et al (2007).	<i>Daphnia magna</i>	Schwimmverhalten			0,9

Errechnet man auf der Basis der niedrigsten Effektkonzentrationen aus Nicht-Standardtests mit einem Sicherheitsfaktor von 10 Zielvorgaben und vergleicht diese mit bereits formulierten Zielvorgaben für diese Pestizide (Tab. 8), wird deutlich, dass zusätzlich zu den Substanzen, deren Maximalkonzentrationen über der geringsten der Literatur entnommenen jeweiligen Zielvorgaben liegen (2,4-DP, Mecoprop, MCPA, Propiconazol, Atrazin, Diuron, Fenitrothion, Malathion), auch die Konzentrationen von Isoproturon, Pirimicarb und Simazin die aus Biomarkerantworten errechneten Zielvorgaben überschreiten. Der errechnete Wert für Mecoprop basiert auf chronischen Standardtests (EU, 2003). Laut US EPA (2007) ist bei Mecoprop mit chronischer Toxizität wahrscheinlich nicht zu rechnen, allerdings fehlen detaillierte Untersuchungen und vor allem Nicht-Standardtests bzw. Biomarkeruntersuchungen zu dieser Substanz fast vollständig. Auszuschließen ist laut der PAN-Database deshalb weder die Karzinogenität noch die Kontamination des Grundwassers durch diesen Wirkstoff aufgrund seiner Persistenz. Auch mögliche endokrine und reproduktionstoxische Effekte sind bislang für diese Substanz noch nicht geprüft. Aus diesem Grunde steht Mecoprop bei EU (2008a) auf der Liste der Stoffe, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritäre Stoffe“ oder „prioritär gefährliche Stoffe“ zu unterziehen sind.

Tab. 8: Ableitung von Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelauf der Basis von ökotoxikologischen Studien (Nicht-Standardtest, Biomarkeruntersuchungen)

Wirkstoff	Max. Konzentration in einem der drei Bäche (µg/L)	Niedrigste ZV Literatur [ZV WRRL /EU (2008a)] (µg/L)	Niedrigste Effektkonzentration LOEC/EC ₅₀ Biomarker (µg/L)	ZV- Vorschlag auf Basis von Biomarkerdaten (:SF)
2,4-DP (Dichlorprop)	0,23	0,1	1	(:10) 0,1
Isoproturon	0,06	0,1 [0,2; 0,3]	0,1	(:10) 0,01
Mecoprop	0,16	0,1	22000	(:100) 220
MCPA	0,16	0,1	6308	(:10) 631
Propiconazol	0,01	0,01	1	(:10) 0,1
Pirimicarb	0,08	0,09	0,09	(:10) 0,009
Atrazin	0,01	0,01 [1; 0,6]	0,5	(:10) 0,05
DEA (Desethylatrazin)	0,02		700	(:10) 70
Simazin	0,04	0,06	0,13	(:10) 0,01
Diuron	0,11	0,006 [0,2]	3,4	(:10) 0,34
Terbutryn	0,017	0,03	0,6	(:10) 0,06
Fenitrothion	0,003	0,001	0,04	(:10) 0,004
Malathion	0,001	0,001	0,9	(:10) 0,09

Zusammenfassung Pflanzenschutzmittel

2. Argen:

- 13 PSM nachgewiesen (6 zugelassen, 7 nicht zugelassen)
- \geq ZV: 2 nicht zugelassenen Insektizide (Fenitrothion, Malathion)
- Σ PSM: 0,022 $\mu\text{g/L}$
- Problematische Stoffklassen: Triazinderivate, Thiophosphorsäureester

3. Schussen

- 18 PSM nachgewiesen (11 zugelassen, 7 nicht zugelassen)
- \geq ZV: 4 [1 zugelassenes Fungizid (Propiconazol), 1 zugelassenes Herbizid (Mecoprop), 2 nicht zugelassene Herbizide (Diuron, Atrazin)]
- Σ PSM: 0,53 $\mu\text{g/L}$
- Problematische Stoffklassen: Triazinderivate, Phenoxy-carbonsäuren, Phenylharnstoffderivate, Triazol-derivate

4. Seefelder Aach

- 21 PSM nachgewiesen (13 zugelassene, 8 nicht zugelassen)
- \geq ZV: 5 [2 zugelassene Herbizide (2,4-DP, MCPA), 1 zugelassenes Fungizid (Propiconazol), 2 nicht zugelassene Herbizide (Diuron, Atrazin)]
- Σ PSM: 0,75 $\mu\text{g/L}$
- Problematische Stoffklassen: Triazinderivate, Phenoxy-carbonsäuren, Phenylharnstoffderivate, Triazol-derivate, Thiophosphorsäureester

5. Generell

- Gesamtkonzentration der Pestizide relativ gering (Trinkwasser: Σ PSM: 0, 5 $\mu\text{g/L}$)
- Belastungssituation für Altstoffe rückläufig, für Pirimicarb und MCPA zunehmend
- In Argen nur Altstoffe, in Schussen und Seefelder Aach Altstoffe und moderne PSM über ZV
- Generell problematisch: WRRL erfasst nur wenige Stoffe (Atrazin, Diuron, Isoproturon, Simazin)
- Diese vier Stoffe liegen nicht über der Zielvorgaben der WRRL
- Über Zielvorgaben aus Literatur liegen: 2,4-DP, Mecoprop, MCPA, Propiconazol, Atrazin, Diuron, Fenitrothion, Malathion
- Zusätzlich über ZV auf Basis von Nicht-Standardtests liegen: Isoproturon, Pirimicarb und Simazin
- Mischungstoxizität (additive Effekte) wahrscheinlich
- **PSM von Bedeutung:**
Zugelassen: 2,4-DP, Isoproturon, Mecoprop, MCPA, Pirimicarb, Propiconazol
Nicht zugelassen: Atrazin, Diuron, Fenitrothion, Malathion, Simazin

B. Arzneimittel, östrogene und phytoöstrogene Stoffe

Vor etwa 15 Jahren tauchten erste Meldungen über Arzneimittelrückstände in Oberflächengewässern auf. Als Reaktion hierauf hat der Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC) im Auftrag der 53. Umweltministerkonferenz ab 2000 ein groß angelegtes Untersuchungsprogramm an etwa 250 Messstellen bundesweit durchgeführt, dessen Ergebnisse erbrachten, dass die Einträge von Arzneistoffen in Oberflächengewässer nahezu ubiquitär nachzuweisen und in der Summe vergleichbar oder größer denen von Pflanzenschutzmitteln sind (StUA, 2004). Im Vergleich zu Pflanzenschutzmitteln (Einsatz ca. 30000 t/a) werden an Humanarzneimitteln jährlich ca. 6500 t, an Veterinärarzneimitteln zusätzlich ca. 1000 t eingesetzt (Ternes et al., 2006).

Mit dem zunehmenden Wissen um die weite Verbreitung von Human- und Veterinärpharmaka in der Umwelt stieg auch das Interesse an möglichen Effekten dieser Stoffe bei exponierten Organismen. Obgleich die Datenlage bis heute bei weitem noch nicht so umfangreich ist wie bei Pflanzenschutzmitteln, wurden doch in den letzten Jahren maßgebliche Arbeiten durchgeführt, die Effekte von Arzneimitteln v.a. bei aquatischen Tieren aufzeigen. Eine Zusammenstellung des aktuellen Wissenstandes für diese Substanzgruppe ist Fent et al. (2006) sowie dem gerade erschienenen Buch „Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks“ (Kümmerer, 2008), hierin auch Fent (2008) zu entnehmen.

Basierend auf unterschiedlichen Parametern, wie z.B. Verbrauchsmengen, Wirkstoffkonzentration in Oberflächengewässern, chemisch-physikalischen Eigenschaften der Stoffe, Eliminationsraten in Kläranlagen sowie Hinweise auf endokrine Wirkungen wurden an verschiedenen Stellen bisher Prioritätenlisten für Arzneimittel erstellt (Sattelberger, 1999; BLAC, 2003; Hanisch et al, 2004; Castiglioni et al., 2006). Diese sind bei Schulte-Oehlmann et al. (2007) zusammenfassend diskutiert.

Auch im Rahmen der Untersuchungsprogramme der LUBW wurden im Zuge des gesteigerten Interesses an Arzneimitteln in Oberflächengewässern ausgiebige Analysen durchgeführt. Für Argen, Schussen und Seefelder Aach liegen Messdaten zwischen 1997 und 2007 vor. Insgesamt wurden ca. 65 Substanzen analysiert, von denen 30 in mindestens einem der drei Testbäche nachweisbar waren. Die meisten hier verarbeiteten Messdaten wurden Rossknecht & Hetzenauer (2000) entnommen. Für diese Studie wurden zwischen 1996 und 1998 an fünf Terminen Untersuchungen von Wasserproben der drei Testbäche auf 60 Substanzen durchgeführt. Zusätzlich wurden Messwerte aus

Pfluger et al. (2001a), LUBW (2008), Fleig et al. (2000a), Streichfuß et al. (2000) und Krieger et al. (2002) entnommen.

Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben

In Tab. 9 sind die verfügbaren Messdaten für die drei Testbäche zusammengefasst. Aus der Literatur wurden Angaben zu Zielvorgaben entnommen.

Tab. 9: Nachgewiesene Arzneimittelwirkstoffe in den drei Testbächen und der Literatur entnommene Zielvorgaben (Wirkstoffe mit Konzentrationen in der Nähe von ZV sind hervorgehoben (gelb: Messwerte \geq geringste ZV; grün: Messwerte gleich oder bis zu einem Drittel der geringsten ZV).-: nicht nachweisbar, 0: keine Daten vorhanden

Stoffe	Maximalwerte ($\mu\text{g/L}$)			Zielvorgabe Aquat. Lebensgemeinschaft ($\mu\text{g/L}$)
	A	S	SA	
Schmerzmittel/ Entzündungshemmer				
Diclofenac	0,005 (1997-98) ¹	0,1 (1996-98) ¹ 0,077 (2000) ⁵ 0,137 (2000) ²	0,06(1998) ¹	0,1 (Jahnel et al., 2004)
Ibuprofen	-	0,018 (2000) ²	-	7,1 (Jahnel et al., 2006)
Ibuprofen-COOH	-	0,03 (1996-98) ¹	-	
Ibuprofen-OH	-	0,04 (1996-98) ¹	0,04(1998) ¹	
Indomethazin	-	< 0,019 (2000) ²	-	LOEC: 0,0036 (Krieger et al., 2002)
Naproxen	-	0,015(1996-98) ¹ 0,016 (2000) ²	-	PNEC: 28; BLAC(2002)
Pentoxifyllin	-	0,035 (2000) ²	-	
Phenazon	-	0,02(1996-98) ¹ 0,027	-	1,1 (Jahnel et al., 2006)
Propyphenazon	-	0,027 (2000) ²	-	0,8 (Jahnel, 2006)
Antiepileptika				
Carbamazepin	0,01 (1997-98) ¹	0,18 (1996-98) ¹ 0,15 (2000) ⁵ 0,27 (2000) ²	0,07 (1998) ¹	0,5 (Jahnel 2004) 0,1 (IAWR, 2005)
Beta-Blocker				
Metoprolol	-	0,01 (1996-98) ¹	-	PNEC 7,3 (LANUV, 2007)
Röntgenkontrastmittel				
Diatrizoat	0,41 (1997-98) ¹	0,74 (1996-98) ¹	0,07 (1998) ¹	

Iopromid	-	0,08 (1996-98) ¹	-	PNEC >10000 (BLAC, 2003)
Iopamidol	-	0,06 (1996-98) ¹	-	
Iotalaminsäure	0,025 (1997-98) ¹	0,05 (1996-98) ¹	-	
Ioxitalaminsäure	0,06 (1997-98) ¹	0,09 (1996-98) ¹	-	
Lipidsenker				
Clofibrinsäure	-	0,025 (1996-98) ¹ 0,017 (2000) ⁵ 0,024 (2000) ²	0,01 (1998) ¹ <0,05 (2005) ³	5 (Jahnel 2004)
Bezafibrat	-	0,025 (1996-98) ¹ 0,039 (2000) ⁵ 0,056 (2000) ²	-	PNEC 6 (UBA Wien, 2003)
Antibiotika				
Chloramphenicol	-	0,04 (1996-98) ¹	-	PNEC 0,02 (Thompson, 2005)
Clarithromycin	-	0,025 (1996-98) ¹ 0,07 (2000) ⁴	-	PNEC 0,002 (LANUV, 2007)
Erythromycin	-	0,14 (1996-98) ¹ 0,1 (2000) ⁴	-	0,02 (Jahnel et al., 2006)
Roxithromycin	-	0,06 (1996-98) ¹ 0,013 (2000) ⁵ 0,08 (2000) ⁴	-	PNEC 4 (LUA, 2002)
Sulfamethoxazol	0,05 (1997-98) ¹	0,2 (1996-98) ¹ 0,02 (2000) ⁵ 0,15 (2000) ⁴	0,03 (1998) ¹	0,15 (Jahnel et al., 2006)
Trimethoprim	-	0,03 (1996-98) ¹ 0,03 (2000) ⁴	-	
Insektenschutzmittel				
Diethyltoluolamid (DEET)	0	0,048 (2000) ²	0	
Östrogene/Phytoöstrogene				
17-β-Östradiol	-	n.n. (1998) ¹ 0,032 (1999) ² n.n. (2000) ⁶	n.n. (1998) ¹ 0,0007 (1999/2000) ²	0,0005 (Moltmann et al., 2007)
Östron	-	0,009 (1999) ²	-	PNEC 0,003 (ARGE Elbe, 2003)
17α-Ethinylestradiol (EE2)	-	0,005 (2000) ²	-	0,00003 (Moltmann et al., 2007)
Genistein	0	0,0063 (1999) ²	-	0,013 (Moltmann et al. 2007)
β-Sitosterol	0	1,76 (2000) ²	0,071 (1999/2000) ²	

1: Rossknecht & Hetzenauer (2000)

2: Pfluger et al. (2001a)

3: LUBW (2008)

4: Fleig et al. (2000a, b)

5: Streichfuß et al. (2000)

6: Pressemitteilung [6] in Krieger et al. (2002)

Die gemessenen Konzentrationen an östrogenen Substanzen sind vor allem in der Schussen sehr hoch. In der relativ stark über Kläranlagen belasteten Körsch bei Stuttgart wurden beispielsweise nur maximal 0,0018 µg/L 17-β-Östradiol und im Mittel 0,3 µg/L β-Sitosterol gemessen. In dem relativ unbelasteten Krähenbach konnte gleichzeitig 17-β-Östradiol nicht nachgewiesen werden. Der Maximalwert für Östron in der Körsch lag mit 0,049 µg/L deutlich höher als die in Schussen und Seefelder Aach gemessenen Konzentrationen, im Krähenbach wurden für Östron maximal 0,022 µg/L nachgewiesen (Körner et al., 2001).

Die Konzentrationen der restlichen Arzneimittel liegen eher in der Größenordnung üblicher Konzentrationen in Oberflächengewässern (Kümmerer, 2008).

Zielvorgaben für Arzneimittel sind in der WRRL sowie in EU (2008a) nicht enthalten, für acht der nachgewiesenen Stoffe konnte auch der Literatur keine Information zu Qualitätsnormen entnommen werden. Diclofenac, Carbamazepin, vier Antibiotika (Chloramphenicol, Clarithromycin, Erythromycin und Sulfamethoxazol), drei östrogen wirksame Stoffe (17-β-Östradiol, Östron und 17α-Ethinylestradiol) sowie Genistein wurden in Konzentrationen nachgewiesen, die im Bereich von formulierten Qualitätszielen oder Effektkonzentrationen in der Literatur liegen.

In Abb. 2 ist die Anzahl nachgewiesener Arzneimittel für die drei Testbäche zusammengefasst.

In der **Argen** wurden 6 Arzneimittelwirkstoffe nachgewiesen, wobei die geringe Zahl auch auf den fehlenden Analyseergebnissen basieren kann. Die nachgewiesenen Stoffe waren alle in geringen Konzentrationen < ZV vorhanden.

In der **Schussen** wurden insgesamt 29 Stoffe nachgewiesen, darunter 9 in Konzentrationen im Bereich bzw. über formulierten Zielvorgaben. Dies sind Diclofenac, Carbamazepin, Chloramphenicol, Clarithromycin, Erythromycin, Sulfamethoxazol, 17-β-Östradiol, Östron, 17α-Ethinylestradiol (EE2). Für acht nachgewiesene Wirkstoffe waren keine Zielvorgaben zu finden. Diese sind: Pentoxifyllin, Diatrizoat, Iopamidol, Iotalaminsäure, Ioxithalaminsäure, Trimethoprim, Diethyltoluolamid (DEET), β-Sitosterol.

In der **Seefelder Aach** liegen Daten für insgesamt 9 Wirkstoffe vor, wobei lediglich die Konzentration von 17-β-Östradiol die formulierte Zielvorgabe überschreitet. Die Konzentrationen von Diclofenac und Carbamazepin liegen in der Nähe der Zielvorgaben.

Insgesamt liegen die gemessenen Werte für viele Substanzen (Diclofenac, Carbamazepin, Trimethoprim, Clarithromycin) in der Größenordnung von Messwerten für andere Oberflächengewässer. Im Rhein wurden Konzentrationen an Diclofenac von 0,015 - 0,30 µg/L ermittelt (Sacher et al. 1998; Stumpf et al. 1996; Brauch et al. 2001). In der Elbe wurde das Schmerzmittel im Bereich von 0,4 µg/L nachgewiesen (Wiegel et al. 2003). Carbamazepin wurde im Rhein in Konzentrationen von 0,1 bis 2,1 µg/L gefunden (Sacher et al., 1998; Sacher, 2002; Brauch et al., 2001).

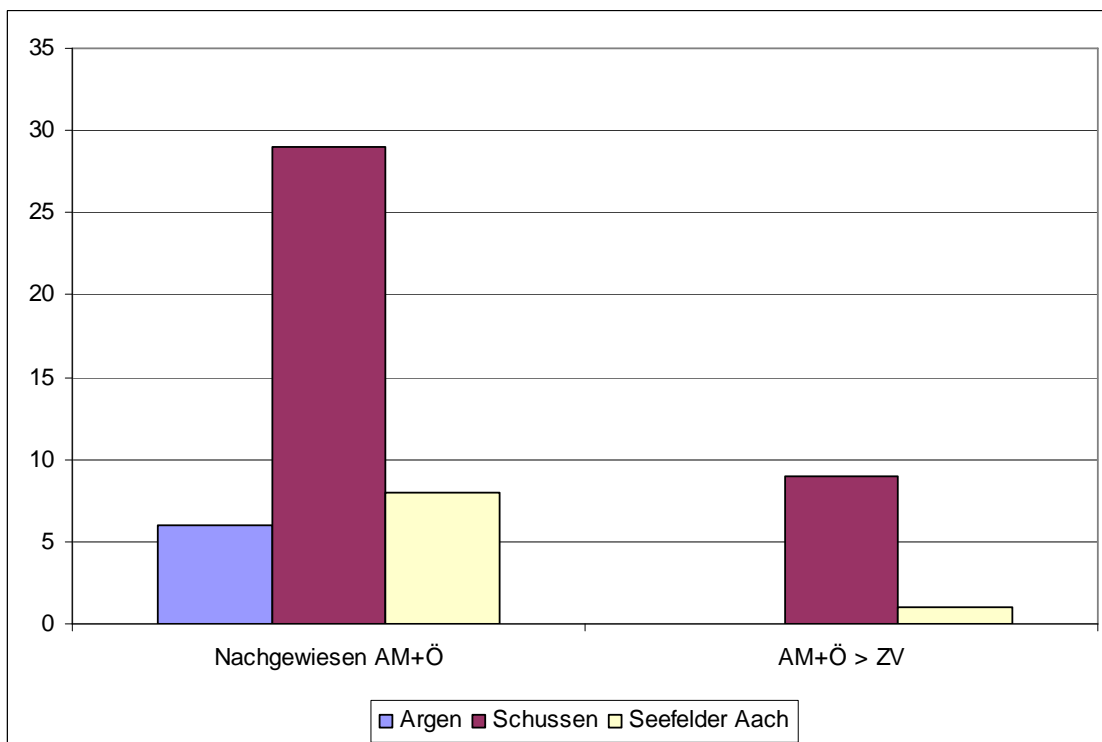


Abb. 2: Anzahl nachgewiesener Arzneimittelwirkstoffe und Östrogenen in den drei Bächen insgesamt sowie > ZV.

Auch die Antibiotika Trimethoprim und Clarithromycin treten in ähnlichen Konzentrationen wie im Rhein bzw. der Wupper auf (Christian et al., 2003, Färber et al., 2001). Die Werte für die übrigen Antibiotika in der Schussen liegen eher im oberen Bereich der bisher in Oberflächengewässern nachgewiesenen Konzentrationen. So liegen die Konzentrationen von Erythromycin im Rhein bei 0,005 bis 0,3 µg/L (Färber et al., 2001; Christian et al., 2003). Als höchste Konzentration in Oberflächengewässern wurde ein Wert von 1,7 µg/L ermittelt (Ternes, 2001; Robakowski, 2000; Cleuvers, 2003).

Von 17α-Ethinylestradiol wiesen Stumpf et al. (1996) 0,001 µg/L im Rhein und 0,002 µg/L im

Main nach. 17- β -Estradiol tritt in Oberflächengewässern gewöhnlicherweise bis zu 5,5 ng/L, Östron bis 3,4 ng/L auf (Sattelberger, 1999). Demnach sind die in der Schussen gemessenen Werte für alle östrogenen Stoffe als extrem hoch einzustufen.

Auch die Konzentration des Phytohormons β -Sitosterol in der Schussen ist im Vergleich zu Messwerten aus anderen Flüssen, die sich im Nanogramm-Bereich bewegen (Stumpf et al., 1996), sehr hoch. Ursache für diese hohe Konzentration in der Schussen kann einerseits der Eintrag aus den Papierfabriken im Oberlauf des Gewässers sein, da Papierfabriken β -Sitosterol aus Holz- bzw. Recyclingmaterial freisetzen (Trembley & van der Kraak, 1999). β -Sitosterol kommt neben Holz allerdings natürlicherweise auch in Hopfen und Mais vor. Beide Kulturen sind an der Schussen sehr verbreitet, so dass ein Eintrag des Phytohormons z.B. durch Ernterückstände nicht auszuschließen ist.

Bewertung vor dem Hintergrund von Mischungstoxizität

Wie bei LANUV (2007) zusammengefasst, werden Rückstände von Arzneimittelwirkstoffen in der Umwelt häufig nicht als Einzelstoffe, sondern im Gemisch mit weiteren Arzneimittelwirkstoffen, deren Metaboliten oder weiteren Xenobiotika nachgewiesen, so dass sowohl antagonistische als auch synergistische Effekte auftreten können. Dies ist auch für die drei Testbäche im vorliegenden Projekt der Fall. Bereits die bisherigen Analysen, die allerdings bei Weitem nicht die Gesamtpalette der potentiell nachweisbaren Arzneimittelwirkstoffe erfassen, machen deutlich, dass sogar innerhalb einer Wirkstoffklasse oftmals mehrere Wirkstoffe in den Gewässern auftreten. Dies ist zum Beispiel für Antibiotika, Schmerzmittel oder östrogenartige Substanzen der Fall. Theoretisch ist somit auf jeden Fall mit Mischungseffekten zu rechnen.

Von Kümmerer & Alexy (2005) wurde ein überadditiver Effekt eines Stoffgemisches aus Antibiotika (β -Lactam) und 5-Fluoruracil (Zytostatikum) auf das Wachstum eines Abwasserbakteriums gezeigt, wobei die Toxizität des Stoffgemisches um mehrere Größenordnungen über der der Reinstoffen lag. Von Cleuvers (2004) wurde eine starke Toxizität einer Mischung aus Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen (alle auch in der Schussen vorhanden) und Acetylsalicylsäure gegenüber Daphnien und Algen beschrieben, wobei die eingesetzten Konzentrationen bei den Einzelsubstanzen keine oder nur geringe Effekte zeigten. Flaherty & Dodson (2005) untersuchten die Toxizität von Einzelsubstanzen, die auch in der Schussen nachgewiesen wurden, (u.a. Clofibrinsäure, Erythromycin, Sulfamethoxazol, Trimethoprim) und verschiedenen Stoffgemischen dieser Wirkstoffe (jeweils in Konzentrationen zwischen 10 - 100 μ g/L pro Einzelwirkstoff) bei

Daphnia magna. Es zeigte sich, dass Gemische von Arzneimitteln Wirkungen hervorrufen können, die aus dem Verhalten der jeweiligen Einzelsubstanzen nicht vorauszusagen sind. So stellten diese Autoren bei einem Gemisch aus Clofibrinsäure (100 µg/l) und Fluoxetin (Anti-Depressivum) (36 µg/l) Mortalitäts- und Missbildungseffekte bei *Daphnia magna* fest, die durch die Einzelsubstanzen in der gleichen Konzentration nicht hervorgerufen wurden. Während die einzelnen Arzneimittelwirkstoffe Erythromycin, Triclosan und Trimethoprim bei Konzentrationen von 10 µg/L keinen Einfluss auf die Entwicklung und das Geschlechterverhältnis von *Daphnia magna* hatten, wurde durch ein Gemisch dieser drei Wirkstoffe (30 µg/l) der Anteil der männlichen Nachkommenschaft um 20 % reduziert.

Ogleich diese Studien die mögliche Mischungstoxizität von Arzneimitteln unzweifelhaft verdeutlichen, ist anzumerken, dass die eingesetzten Konzentrationen weit über den in den drei Bächen nachgewiesenen Wirkstoffkonzentrationen liegen. Dennoch ist davon auszugehen, dass kombinatorische Effekte auch mit anderen Xenobiotika wahrscheinlich sind und Mischungstoxizitäten auftreten können, die aufgrund von Zielvorgaben auf der Basis von Einzelsubstanzen nicht vorhersehbar sind.

Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen / Biomarkeruntersuchungen)

Bislang sind nur wenige Daten für Nicht-Standardtests oder Biomarkeruntersuchungen mit Arzneimitteln vorhanden. Fast völlig fehlen chronische Studien mit einheimischen Fischen. Biomarkeruntersuchungen, vor allem in Richtung endokrine Wirkungen (Endpunkt Vitellogenininduktion) liegen vor allem für östrogen wirksame Substanzen vor.

Effektkonzentrationen aus Nicht-Standardtests sind in Tab. 10 für diejenigen Substanzen zusammengestellt, die in relevanten Konzentrationen in einem der Bäche auftreten bzw., falls möglich, für die keine Zielvorgaben existieren. Für Pentoxifyllin, Diatrizoat, Iopamidol, Iotalaminsäure und Ioxitalaminsäure konnten keine Effektdaten gefunden werden. Die Umweltrelevanz dieser Substanzen wird jedoch bei LANUV (2007) aufgrund ihrer chemischen Eigenschaften diskutiert (s.u.).

Tab. 10: NOECs, LOECs und /oder EC₅₀-Werte aus Nicht-Standardtests / Biomarkeruntersuchungen für Arzneimittel

Wirkstoff (Maximaler Messwert) Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC₅₀ (µg/L)
Diclofenac (0,14 µg/L)					
Cleuvers (2003)	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum			7500
Ferrari et al. (2003)	<i>Danio rerio</i>	Mortalität		8000	
Schwaiger et al. (2004)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Histopathologie		5	
Triebskorn et al., 2007	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Ultrastruktur von Leber, Kieme, Niere		1	
Carbamazepin (0,27 µg/L)					
Pfluger et al. (2000)	<i>Daphnia magna</i>	Bewegung			74000
Pfluger et al. (2000)	<i>Xenopus laevis</i>	Teratogenität			103000
Pfluger et al. (2000)	<i>Danio rerio</i>	Teratogenität			84000
Ferrari et al. (2003)	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Mobilität	25	100	
Schwaiger & Negele (2004)	<i>Cyprinus carpio</i>			1	
Liebig (2005)	<i>Danio rerio</i>	Embryotoxizität			<100000
Liebig (2005)	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion, Wachstum	400	1260	
Triebskorn et al., (2007)	<i>Cyprinus carpio</i>	Ultrastruktur der Niere		1	
Chloramphenicol (0,04 µg/L)					
Lai et al. (2008)	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Wachstum			14000
Clarithromycin (0,025 µg/L)					
Isidori et al. (2005)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum			2
Isidori et al. (2005)	<i>Cerodaphnia. dubia</i>	Mobilität			8160
Erythromycin (0,14 µg/L)					
Isidori et al. (2005)	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum			20
Isidori et al. (2005)	<i>Cerodaphnia. dubia</i>	Wachstum			220
Isidori et al. (2005)	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	1000000		

Sulfamethoxazol (0,2 µg/L)					
Brain et al. (2004)	<i>Lemna gibba</i>	Phototoxizität	10	30	
Liebig (2005)	<i>Lemna gibba-</i>	Phototoxizität		10	
Liebig (2005)	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Wachstum		2500	
Liebig (2005)	<i>Danio rerio</i>	Teratogenese, Herzschlag			>100000
Isidori et al. (2005)	<i>Cerodaphnia dubia</i>	Mobilität			210
Trimethoprim (0,03 µg/L)					
Kolpin et al. (2002)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität			LC ₅₀ 3000
17-β-Östradiol (0,032 µg/L)					
Thomas-Jones et al. (2003).	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin-mRNA (Leber)		0,014 0,0048	
Seki et al. (2005)	<i>Oryzias latipes</i>	Reproduktion	0,00286	0,00866	
Filby et al. (2006).	<i>Pimephales promelas</i>	Genexpression		0,032	
Seki et al. (2006)	<i>Oryzias latipes</i> <i>Pimephales promelas</i> <i>Danio rerio</i>	Vitellogenin		0,00894 0,0286 0,0859	
Van der Ven et al. (2007)	<i>Danio rerio</i>	Entwicklung, Reproduktion		0,027	
Östron (0,009 µg/L)					
Bjerregaard et al. P, (2008).	<i>Salmo trutta</i>	Vitellogenin			0,088
17α-Ethinylestradiol EE₂ (0,005 µg/L)					
Purdom et al (1994)	<i>Cyprinus carpio</i> <i>Oncorhynchus mykiss (Männchen)</i>	Vitellogenin Vitellogenin		0,010 0,0001	
Wenzel et al. (1999)	<i>Danio rerio</i>	Befruchtung		0,0011	
Länge et al. (2001)	<i>Pimephales promelas</i>	Full life-cycle	0,001	0,004	
Panter et al. (2002).	<i>Pimephales promelas</i>	Vitellogenin		0,002	
Watts et al. (2002)	<i>Gammarus pulex</i>	Geschlechterverhältnis Populationsgröße		0,1 1	

Jobling et al. (2003)	<i>Potamopyrgus antipodarum</i>	Eiproduktion		0,001	
	<i>Pimephales promelas</i>			0,0001	
Segner et al. (2003)	<i>Danio rerio</i>	Vitellogenin		0,0017	
Segner et al.(2003)	<i>Hydra vulgaris</i>	Spermienaktivität		500	
Segner et al. (2003)	<i>Gammarus pulex</i>	Populationsstruktur		1	
Segner et al. (2003)	<i>Chironomus riparius</i>	Mundwerkzeuge		10	
Thomas-Jones et al. (2003)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin mRNA VEP α (Leber)		0,001 0,001	
Weber et al. (2004)	<i>Oryzias latipes</i>	Zelltod (Leber, Niere)		0,01	
Nash et al (2004)	<i>Danio rerio</i>	Reproduktion (F1)			0,005
Parrott et al. (2005)	<i>Pimephales promelas</i>	Reproduktion		0,00032	
Genistein (0,006 $\mu\text{g/L}$)					
Panter et al (2002)	<i>Pimephales promelas</i>	Vitellogenin		0,07	
Kiparissis et al (2003)	<i>Oryzias latipes</i>	Gonaden-Intersex		1000	
Ingham et al. (2004)	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum, Überlebensrate, Asymmetrie	1280		
	<i>Xenopus laevis</i>	Entwicklung		80	
β-Sitosterol (1,76 $\mu\text{g/L}$)					
Trembley & van der Kraak (1998)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin		25	
Lehtinen et al. (1999)	<i>Salmo trutta lacustris</i>	Larvalentwicklung		10	
Czech et al (2001)	<i>Lymnaea stagnalis</i>	Reproduktion (Histopathologie)		0,1	
Honkanen et al. (2005)	<i>Thymallus thymallus</i>	Reproduktion (Schlüpfzeit)		1	
		Hormonpegel (T3, T4)	50		
Diethyltoluolamid (DEET) (0,048 $\mu\text{g/L}$)					
Xue et al. (2000)	<i>Cypricercus sp.</i> (Ostracoda), <i>Moina sp.</i> (Cladocera), <i>Eucyclops agilis</i>				LC ₅₀ 120000- 1270000

	(Copepoda), <i>Strelkovimermis spiculatus</i> (Nematoda), <i>Toxorhynchite</i> Larve (Diptera), <i>Chironomus decorus</i> (Diptera)				
--	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	--	--	--

Insgesamt zeigen die Nicht-Standardtests und Biomarkeruntersuchungen, dass sich je nach gewähltem Endpunkt und untersuchter Testspezies die Effektdaten um mehrere Potenzen unterscheiden können. Die beste Datenlage besteht für endokrine Wirkungen nach Expositionen gegenüber östrogenartigen Substanzen.

In Tab.11 wird auf der Basis der vorhandenen Effektdaten aus Nicht-Standardtests für 13 Substanzen eine ZV vorgeschlagen. Wenn Daten aus einem chronischen Tests vorhanden waren, wurde der SF 100 eingesetzt, waren Daten aus 2 oder mehreren chronischen Tests mit Organismen unterschiedlicher Trophiestufen vorhanden, wurde der SF 50 (2 Tests) bzw. 10 (mehrere Tests) eingerechnet.

Für die untersuchten Antibiotika liegt die so errechnete ZV über den der Literatur entnommenen Werten, da diese berücksichtigen, dass die direkte Toxizität dieser Substanzklasse für die aquatische Lebewelt erst im mg/L Bereich auftritt, dass aber Bakterien, die über längere Zeit geringen Dosen ausgesetzt sind, Resistenzen entwickeln (Kümmerer, 2004). Hinweise auf Resistenzbildung von Klärschlamm Bakterien gegen Erythromycin und Trimethoprim finden sich unter anderem bei Schlüter et al. (2004) und Kohnen et al. (2004).

Die Schädigung von Organen bei Regenbogenforellen und Karpfen durch Diclofenac und Carbamazepin bedingt die im Vergleich zu formulierten ZV geringeren ZV auf der Basis der Biomarkeruntersuchungen.

Für EE₂ liegt die auf der Basis der Nicht-Standardtests errechnete ZV um den Faktor 3 unter, für Östron entsprechend über der formulierten ZV, ansonsten liegen die bereits formulierten und neu errechneten Werte in der gleichen Größenordnung.

Für β -Sitosterol war der Literatur keine Zielvorgabe zu entnehmen. Obgleich die östrogene Potenz dieses Phytohormons im Vergleich zu 17- β -Östradiol oder EE₂ eher als gering einzustufen ist, konnten Trembley & van der Kraak (1998) eine Vitellogenininduktion bei männlichen Forellen schon ab 25 μ g/L (bei dreiwöchiger Exposition) beobachten. Schon 0,1 μ g/L β -Sitosterol führten bei der Schnecke *Lymnaea stagnalis* zu histologischen Veränderungen in der Gonade (Czech et al., 2001).

Die auf der Basis dieser Biomarker-Werte errechnete Zielvorgabe für β -Sitosterol wäre demnach 0,01 $\mu\text{g/L}$. Dieser Wert wäre an der Schussen um mehr als den Faktor 100, allerdings auch an der Seefelder Aach um den Faktor 7 überschritten.

Bewertet man die Messwerte insgesamt vor dem Hintergrund der aus den Nicht-Standardtests errechneten im Vergleich zu den aus der Literatur entnommenen Zielvorgaben, wird deutlich, dass zusätzlich zu den Substanzen, deren Maximalkonzentrationen über der geringsten, der Literatur entnommenen Zielvorgaben liegen (Diclofenac, Carbamazepin, Chloramphenicol, Clarithromycin, Erythromycin, Sulfamethoxazol, 17- β -Östradiol, Östron, EE2) noch die Konzentrationen von β -Sitosterol die aus Biomarkerantworten errechnete Zielvorgabe überschreitet.

Tab. 11: Ableitung von Zielvorgaben für Arzneimittel auf der Basis von ökotoxikologischen Studien (Nicht-Standardtest, Biomarkeruntersuchungen)

Wirkstoff	Max. Konzentration in einem der drei Bäche ($\mu\text{g/L}$)	Niedrigste ZV Literatur ($\mu\text{g/L}$)	Niedrigste Effektkonzentration LOEC/EC ₅₀ Biomarker ($\mu\text{g/L}$)	ZV- Vorschlag auf Basis von Biomarkerdaten (:SF)
Diclofenac	0,14	0,1	1	(:50) 0,1
Carbamazepin	0,27	0,1	1	(:50) 0,02
Chloramphenicol	0,04	0,02	14000	(:1000)14
Clarithromycin	0,07	0,002	2	(:50) 0,04
Erythromycin	0,14	0,02	20	(:50) 0,4
Sulfamethoxazol	0,2	0,15	10	(:50) 0,2
Trimethoprim	0,03		3000	(:1000) 3
17-β-Östradiol	0,032	0,0005	0,004	(:10) 0,0004
Östron	0,009	0,003	0,088	(:10) 0,0088
EE2	0,005	0,00003	0,0001	(:10) 0,00001
Genistein	0,0063	0,013	0,07	(:10) 0,007
β-Sitosterol	1,76		0,1	(:10) 0,01
Diethyltoluolamid	0,048		120000	(:1000) 120

Bewertungen von Arzneimittelwirkstoffen durch LANUV (2007) und Stockholm County Council

Eine ausführliche Bewertung der Umweltrelevanz von Human- und Veterinärarzneimitteln wurde 2007 vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) vorgenommen. Die Studie unterscheidet zwischen Umweltrelevanz (1) aufgrund der chemischen Eigenschaften bzw. des Umweltverhaltens der Stoffe und (2) aufgrund der zu erwartenden ökotoxikologischen Wirkungen. Im Rahmen dieser Studie wurden Humanarzneimittel zunächst in einem ersten Schritt als potenziell umweltrelevant klassifiziert, wenn sie eines der fünf Kriterien (1) Vorkommen im Oberflächenwasser, (2) Vorkommen im Grundwasser, (3) Vorkommen im Trinkwasser, (4) Daten zur Wirkung und (5) Daten zum Umweltverhalten/Abbaubarkeit vorhanden, erfüllten. 92 Wirkstoffe erfüllten mindestens eines dieser Kriterien. Außer Chloramphenicol, Iotalaminsäure und Ioxitalaminsäure sind alle in Argen, Schussen und/oder Seefelder Aach nachgewiesenen Arzneimitteln in der Liste dieser 92 Stoffe enthalten.

Aufgrund ihres Umweltverhaltens als umweltrelevant bewertet wurden neun Humanarzneistoffe und zwei Substanzgruppen. Dies sind die Antibiotika Ciprofloxacin, Erythromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim sowie Clofibrinsäure, Diclofenac, Propyphenazon, Carbamazepin, 17 α -Ethinylestradiol und überdies die Röntgenkontrastmittel und Zytostatika. Für insgesamt vier Arzneistoffe konnte die Umweltrelevanz trotz z. T. beträchtlicher Verkaufsmengen als vernachlässigbar eingestuft werden: Acetylsalicylsäure, Ibuprofen, Paracetamol und 17 β -Estradiol. Aufgrund mangelhafter Datenlage konnte die Umweltrelevanz aufgrund des Verhaltens für zehn Arzneistoffe nicht eingeschätzt werden: Clarithromycin, die Lipidsenker Bezafibrat und Fenofibrat / Fenofibrinsäure, die Betablocker Atenolol, Metoprolol und Sotalol sowie Phenazon, Indometacin, Ranitidin und Theophyllin.

Demnach können folgende in mindestens einem der drei Bäche nachgewiesene Arzneimittel als umweltrelevant aufgrund ihres Umweltverhaltens klassifiziert werden:

Erythromycin, Sulfamethoxazol, Trimethoprim, Clofibrinsäure, Diclofenac, Propyphenazon, Carbamazepin, 17 α -Ethinylestradiol sowie die Röntgenkontrastmittel. In diesem Zusammenhang ist anzumerken, dass für die in Argen, Schussen und/oder Seefelder nachgewiesenen ionischen Röntgenkontrastmittel Diatrizoat, Iotalaminsäure und Ioxitalaminsäure mit Wirkung zum 30. September 2000 der Widerruf der Zulassung durch das Bundesinstitut für Arzneimittel und Medizinprodukte (BfArM) angeordnet wurde (Deutsches Ärzteblatt, 2000). Aus diesem Grund ist wohl

auch aktuell und künftig eher mit nicht-ionischen Röntgenkontrastmitteln, wie Iopamidol oder Iopromid in Umweltkompartimenten zu rechnen.

Lediglich sieben der 92 als potentiell umweltrelevant klassifizierten Arzneistoffe wurden von LANUV (2007) **hinsichtlich ihrer ökotoxikologischen Wirkungen als eindeutig umweltrelevant** eingestuft. Dies sind: die Antibiotika Ciprofloxacin, Clarithromycin, Erythromycin und Sulfamethoxazol sowie Diclofenac, Carbamazepin und 17α -Ethinylestradiol. Von sechs Arzneistoffen (Trimethoprim, Clofibrinsäure, Metoprolol, Acetylsalicylsäure, Ibuprofen, Paracetamol) und den Substanzgruppen Röntgenkontrastmittel und Zytostatika geht mit großer Wahrscheinlichkeit kein Umweltrisiko aufgrund deren Wirkung aus. Hinsichtlich der Bewertung der Umweltrelevanz aufgrund der Wirkungen auf aquatische Organismen besteht für 16 Einzelstoffe und die beiden Substanzgruppen Röntgenkontrastmittel und Zytostatika zusätzlicher Forschungsbedarf.

Insbesondere fehlen zur Beschreibung der ökotoxikologischen Wirkungen Langzeitstudien für Organismen verschiedener Trophiestufen.

Von den mindestens in einem der drei Bäche nachgewiesenen Arzneimitteln gelten demnach als umweltrelevant aufgrund ihrer ökotoxikologischen Wirkung: Clarithromycin, Erythromycin, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Carbamazepin und 17α -Ethinylestradiol.

In Abb. 3 sind diese Ergebnisse noch einmal zusammengefasst, wobei die in Argen, Schussen und / oder Seefelder Aach nachgewiesenen Substanzen rot umrahmt dargestellt sind.

Vom Stockholm County Council wurde ebenfalls 2007 eine Bewertung von Arzneimitteln vorgenommen, die auf (1) Persistenz, (2) Bioakkumulation und (3) Toxizität der Substanzen beruht. Für jeden dieser Bereiche wird einer Substanz eine Bewertung zwischen 1 und 3 zugeordnet. Die Bewertungen für die drei Bereiche werden zusätzlich aufsummiert und den Einzelwerten vorangestellt, so dass eine Gesamt-Klassifizierung von 3 (wenig relevant) -9 (hoch relevant) möglich ist. Entsprechend dieses Systems wurde Diclofenac mit 7 (3+3+1), Carbamazepin mit 4(3+0+1), Erythromycin und Sulfamethoxazol mit jeweils 6(3+ 0+3) und Trimethoprim mit 4(3+0+1) bewertet.

Substanz- gruppe	Arzneistoff	Umweltverhalten		Umweltwirkungen	
		Umwel- relevanz	Forschungs- bedarf	Umwelt- relevanz	Forschungs- bedarf
Antibiotika	Ciprofloxacin	ja	ja	ja	nein
	Clarithromycin	?	ja	ja	ja
	Erythromycin	ja	ja	ja	nein
	Sulfamethoxazol	ja	nein	ja	ja
	Trimethoprim	ja	ja	nein	ja
Lipidsenker	Bezafibrat	?	ja	?	ja
	Clofibrinsäure	ja	nein	nein	nein
	Fenofibrat/ Feno- fibrinsäure	?	ja	?	ja
β-Blocker	Atenolol	?	ja	?	ja
	Metoprolol	?	ja	nein	ja
	Sotalol	?	ja	?	ja
Analgetika	Acetylsalicylsäure	nein	nein	nein	nein
	Diclofenac	ja	nein	ja	ja
	Ibuprofen	nein	ja	nein	nein
	Paracetamol	nein	ja	nein	nein
	Phenazon	?	ja	?	ja
Antiphlogistika	Indometacin	?	ja	?	ja
	Propyphenazon	ja	nein	?	ja
Antiepileptika	Carbamazepin	ja	ja	ja	ja
Ulkus- therapeutika	Ranitidin	?	ja	?	ja
Broncholytika	Theophyllin	?	ja	?	ja
Östrogene	17β-Estradiol	nein	nein	?	ja
	17α-Ethinylestradiol	ja	nein	ja	nein
Röntgen- kontrastmittel	Röntgenkontrastmittel	ja	nein	nein	ja
Zytostatika	Zytostatika	ja	ja	nein	ja

Abb. 3: Tab. 25 aus LANUV (2007) entnommen. Zusammenfassende Bewertung der Umweltrelevanz von Humanarzneimitteln und des Forschungsbedarfs (? : Datenlage für Bewertung nicht ausreichend). Umrahmt sind die in einem der drei Testbäche nachgewiesenen Arzneimittel.

Zusammenfassung Arzneimittel

1. Argen:

- 6 Substanzen nachgewiesen
- alle Konzentrationen <ZV

2. Schussen

- 29 Substanzen nachgewiesen
- \geq ZV: 9 + 1 (β -Sitosterol; ZV auf Basis von Biomarkern)
- Problematische Substanzen: Erythromycin, Clarithromycin, 17- β -Östradiol, Östron, EE₂, β -Sitosterol, Diclofenac, Carbamazepin, Chloramphenicol, Sulfamethoxazol

3. Seefelder Aach

- 9 Substanzen nachgewiesen
- \geq ZV: 1 (17- β -Östradiol); Diclofenac und Carbamazepin in der Nähe der Zielvorgaben
- Problematische Substanzen: 17- β -Östradiol

4. Generell

- Keine UQN laut WRRL oder EU (2008a) für Arzneimittel vorhanden
- Arzneimittelbelastung vor allem in der Schussen problematisch
- 11 Substanzen liegen über der Literatur entnommenen oder auf der Basis von Biomarkerantworten errechneten ZV
- An der Schussen hohes östrogenes Potential vorhanden
- Mischungstoxizität (additive Effekte) wahrscheinlich
- **Arzneimittel/Östrogene von Bedeutung: Erythromycin, Clarithromycin, 17- β -Östradiol, Östron, EE₂, β -Sitosterol, Diclofenac, Carbamazepin, Chloramphenicol, Sulfamethoxazol**

C. Industriechemikalien

An Industriechemikalien wurden neben chlorierten und bromierten Kohlenwasserstoffen und Benzol, die weit verbreiteten Stoffe Nonylphenol, Octylphenol, Bisphenol A und Butylphthalate untersucht. Das in der Umwelt schwer abbaubare Nonylphenol wird zur Herstellung von Nonylphenoethoxylaten (NPE) verwendet, die als nichtionische Tenside in Reinigungsmitteln, Waschlösungen oder Desinfektionsmitteln vorkommen. Zudem werden diese Stoffe bei der Herstellung von PVC-Folien, Kunststoffen, Textilien, Papier, Fungiziden oder Arzneimitteln eingesetzt. Octylphenol findet in ähnlichen Bereichen Verwendung und zeigt, vergleichbar mit Nonylphenol, östrogene Eigenschaften. Im Juli 2003 wurde die EU-Direktive 2003/53/EC erlassen, die den Verkauf und Gebrauch von Produkten, die mehr als 0,1% NPE enthalten, europaweit untersagt. Anders als in der Schweiz, wo gleichzeitig die Verwendung von Octylphenol verboten wurde, kann Octylphenol in der EU weiterhin eingesetzt werden. Aufgrund ihres östrogenen Potentials sind auch Bisphenol A und die Gruppe der Phthalate ökotoxikologisch sehr umstritten. Bisphenol A ist Hauptbestandteil bei der Herstellung von Polycarbonat-Kunststoffen (verwendet z.B. für Zahnplomben, Compact Discs, Plastikschüsseln, Babyfläschchen) und Epoxydharzlacken und ist demnach wirtschaftlich von großer Bedeutung. Dies gilt auch für die Gruppe der Phthalate, die als Weichmacher und Hilfsstoffe in der Arzneimittelherstellung eingesetzt werden, allerdings auch reproduktionstoxische Effekte verursachen können. Laut WRRL und EU (2008a) gelten Benzol, 1,2-Dichlorethan, Dichlormethan, Nonylphenol, Octylphenol, Tetrachlorethen, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Nonylphenol und bis(2-ethylhexyl)phthalat (DEHP) als prioritäre Stoffe, Bisphenol A gehört zu den Stoffen, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritärer Stoff“ oder „prioritär gefährlicher Stoff“ zu unterziehen sind.

Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben

In Tab. 12 sind Messwerte enthalten, die zwischen 2000 und 2007 erhoben wurden. Leider ist der Datensatz nicht für alle drei Bäche komplett.

Tab. 12 Maximalkonzentrationen von Industriechemikalien in den drei Testbächen. Wirkstoffe mit Konzentrationen über oder in der Nähe von ZV sind hervorgehoben (über ZV: gelb; 1/3 der geringsten ZV: grün; -: keine Messwerte vorhanden).

Stoffe	Maximalwerte (Analysejahr) [$\mu\text{g/L}$]			Zielvorgabe Aquat. Lebensgemeinschaft ($\mu\text{g/L}$)
	A	S	SA	
Bromdichlormethan	0,04 (2007) ¹	0,06 (2006) ¹	-	0,1 (IAWR, 2005)
Dichlormethan	0,03 (2007) ¹	<0,03 (2006) ¹	-	10 (LAWA, 1997) 20 (EU, 2008a)
Trichlormethan	0,02 (2007) ¹	0,01 (2006) ¹	-	0,8 (LAWA, 1997) 2,5 (EU, 2008a)
Tetrachlormethan	0,04 (2007) ¹	0,01 (2006) ¹	-	7 (LAWA, 1997) 12 (EU, 2008a)
Tetrachlorethen	0,01 (2007) ¹	<0,01 (2006) ¹	-	40 (LAWA, 1997) 12 (EU, 2008a)
1-2-Dichlorethan	0,04 (2007) ¹	<0,03 (2006) ¹	-	2 (LAWA, 1997) 10 (EU, 2008a)
Benzol	0,04 (2007) ¹	0,19 (2006) ¹	-	10 (LAWA, 1997) 10 (EU, 2008a)
Bisphenol A	-	0,41 (2000) ² 0,019 (2000) ⁴ 0,04 (2006) ³	0,0028 (2000) ²	0,0008 (Moltmann et al. 2007) 1,6 (WRRL)
4-Nonylphenol	-	0,009 (1999) ^{2b} 0,16 (2006) ³	0,003 (1999) ^{2a} <0,05 (2005) ¹	0,0033 (Moltmann et al. 2007) 0,3 (WRRL, EU, 2008a)
4-Nonylphenol-diethoxylat (NP2EO)	-	0,066 (2000) ^{2a}	0,006 (2000) ^{2a}	0,03 (Moltmann et al., 2007)
4-Nonylphenoxy-essigsäure (NP1EC)	-	1,57 (2000) ^{2b}	-	0,03 (Moltmann et al., 2007)
4-Octylphenol	-	0,098 (2000) ^{2a} 0,0085 (1999) ^{2b} 0,02 (2000) ⁴ 0,032 (2006) ³	0,004 (2000) ^{2a}	1 (WRRL) 0,1 (UBA 2006; EU, 2008a) 0,2 (Moltmann et al. 2007) 0,01 (EU, 2006)
Di-n-butylphthalat (DBP)	-	0,25 (2000) ^{2b}	-	10 (Jahnel et al., 2004; EU, 2003a)

1: Originalmesswerte LUBW Abt. IV 2005-2007

2: Pfluger et al. (2001a); a) im Flussextrakt gemessen b) direkt im Flusswasser gemessen; Probestelle Lochbrücke

3. LUBW (2008)

4: Steichfuß et al. (2000)

Die in der Schussen gemessenen Konzentrationen von BPA liegen eher im oberen Bereich der für andere Gewässer nachgewiesenen Konzentrationen. Im Rhein wurden Mittelwerte zwischen 0,01-0,08 $\mu\text{g/L}$ BPA gemessen, Maximalwerte in der Elbe lagen zwischen 0,4 - 0,7 $\mu\text{g/L}$ (EU, 2008b). Körner et al. (2001) wiesen maximal 0,27 $\mu\text{g/L}$ Bisphenol A in der relativ stark mit Klärwasser belasteten Korsch bei Stuttgart nach. In dem relativ unbelasteten Krähenbach konnte gleichzeitig maximal 0,059 $\mu\text{g/L}$ Bisphenol A nachgewiesen werden.

Konzentrationen von 4-Nonylphenol bewegen sich generell zwischen 0,028 µg/L für die Elbe und 1,22 µg/L für die Oder (Fries & Püttmann, 2003). In der Körsch wurden maximal 0,16 µg/L, im Krähenbach maximal 0,45 µg/L Nonylphenol gemessen (Körner et al., 2001). Folglich liegen auch für Nonylphenol die Messwerte in der Schüssen über den üblicherweise in Oberflächengewässern nachzuweisenden Konzentrationen.

Die Konzentrationen von Octylphenol in Schussen und Seefelder Aach sind geringer als die Maximalkonzentration von 0,18 µg/L in der Körsch (Körner et al., 2001).

In der Schussen liegen die Konzentrationen von Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat und 4-Nonylphenoxy-essigsäure (NP1EC) deutlich über, der Wert für 4-Octylphenol und Bromdichlormethan in der Nähe der von Moltmann et al. (2007), EU (2008a) bzw. IAWR (2005) formulierten Zielvorgaben bzw. UQN. Auch in der Seefelder Aach liegen die Werte für Bisphenol A und Nonylphenol über, der Wert für Octylphenol in der Nähe dieser Zielvorgaben.

In der **Argen** wurden 6 Chlorkohlenwasserstoffe und ein Bromkohlenwasserstoff über der Nachweisgrenze nachgewiesen. Alle Messwerte lagen unterhalb formulierter Zielvorgaben, lediglich die Konzentration von Bromdichlormethan entsprach mehr als einem Drittel der Zielvorgabe. Für die restlichen Industriechemikalien lagen keine Messwerte vor.

In der **Schussen** wurden insgesamt 10 Industriechemikalien über der Nachweisgrenze nachgewiesen, darunter 5 in Konzentrationen deutlich über formulierten Zielvorgaben. Hierbei handelt es sich um Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat (NP2EO), 4-Nonylphenoxy-essigsäure (NP1EC) und 4-Octylphenol.

In der **Seefelder Aach** liegen Messwerte lediglich für Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat (NP2EO) und 4-Octylphenol vor. Die Konzentrationen von Bisphenol A und 4-Nonylphenol liegen deutlich über den Zielvorgaben.

Die Messwerte für Argen, Schussen und Seefelder Aach sind in Abb. 4 und 5 zusammengefasst und im Vergleich zu den der Literatur entnommenen Zielvorgaben dargestellt.

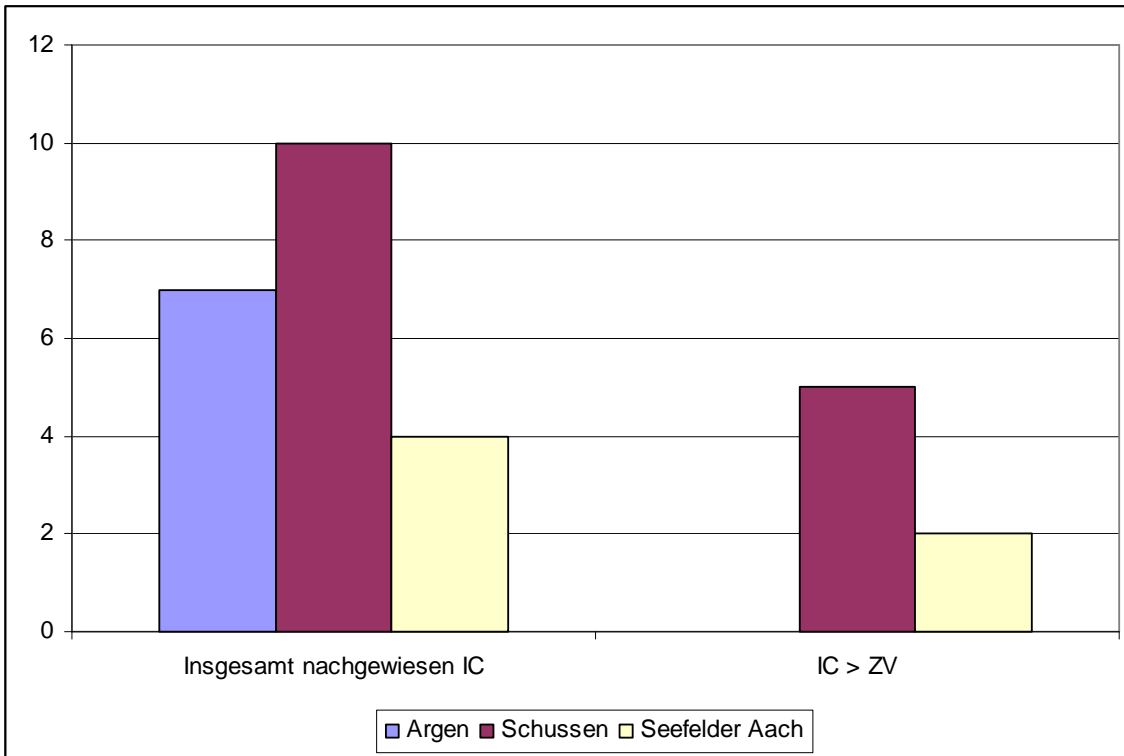


Abb. 4: Zusammenfassung der Anzahl der in den drei Bächen insgesamt nachgewiesenen Industriechemikalien sowie der Stoffe, die die Zielvorgabe überschritten haben.

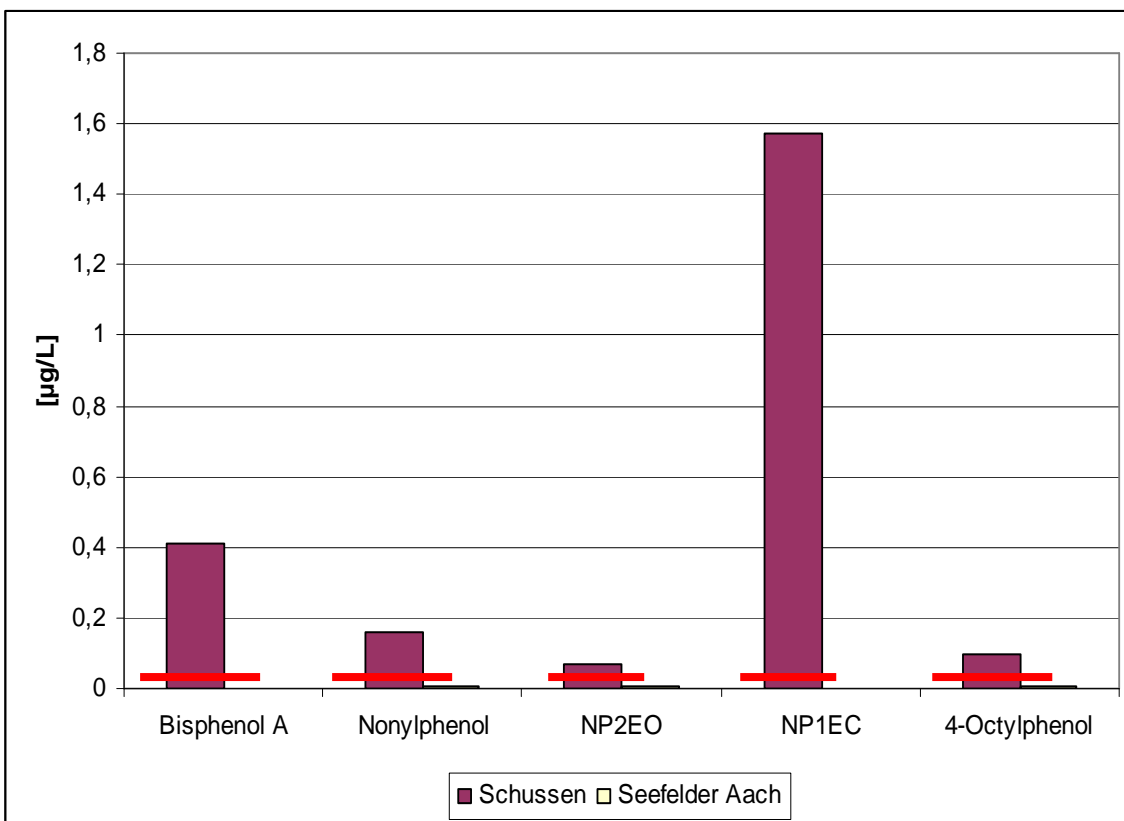


Abb. 5: Konzentrationen einzelner Industriechemikalien in Schussen und Seefelder Aach. Die Größenordnung der der Literatur entnommene Zielvorgabe ist rot markiert.

Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen/ Biomarkeruntersuchungen)

Errechnet man auf Basis der niedrigsten Effektkonzentrationen aus Nicht-Standardtests (Tab. 13) mit einem Sicherheitsfaktor von 10 bzw. 100 Zielvorgaben und vergleicht diese mit bereits formulierten Zielvorgaben für diese Substanzen (Tab. 14), wird deutlich, dass die so errechneten Werte beträchtlich höher als die in der Literatur angegebenen Werte liegen. Die von Moltmann et al. (2007) formulierte Zielvorgabe für Bisphenol A basiert hierbei auf der von Oehlmann et al. (2006) publizierten NOEC für diese Substanz. Um diese sowie weitere Studien gibt es nach wie vor ausgiebige Diskussionen um Tiermaterial, experimentelles Design, notwendige Voraussetzungen für die Validität der Untersuchungen sowie statische Auswertung der Daten. In drei Arbeiten von Forbes et al. (2007a, 2007b, 2008) werden die Ergebnisse von Oehlmann et al. (2000, 2006) als nicht zutreffend dargestellt. Von Van der Hoeven (2005) wurde schließlich eine Gegendarstellung zu Oehlmann et al. (2000, 2006) publiziert, die in das neue Risk assessment für BPA (EU, 2008b) eingeflossen ist. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang, dass als Letztautor der Studien von Forbes et al. jeweils N. Caspers zeichnet, der den Produzenten von BPA (Bayer Leverkusen) vertritt.

Lässt man in der vorliegenden Arbeit die kontroversen Resultate von Forbes et al. (2007a, b; 2008) und Oehlmann et al. (2000, 2006) bei der Berechnung einer ZV außen vor, tritt als niedrigste Effektkonzentration für BPA $1 \mu\text{g/L}$ auf. Mit dem SF 10 erhält man als ZV $0,12 \mu\text{g/L}$ BPA. Auch dieser Wert wird an der Schussen um das Vierfache überschritten.

Insgesamt liegen über bzw. in der Nähe der geringsten, der Literatur entnommenen Zielvorgaben 6 Substanzen (Bromdichlormethan, Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Octylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat, 4-Nonylphenoxy-essigsäure), und über den auf der Basis von Biomarkerstudien errechneten Zielvorgaben nur drei Substanzen (Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Octylphenol), wobei für 4-Nonylphenol-diethoxylat, 4-Nonylphenoxy-essigsäure keine Biomarkeruntersuchungen zu finden waren.

Di-n-butylphthalat wurde in der Schussen in geringer Konzentration nachgewiesen, die weit von der vorgeschlagenen Zielvorgabe entfernt liegt. Dennoch sollte auch künftig auf diese Substanz bzw. die Gesamtgruppe der Phthalate geachtet werden, da sie nachgewiesenermaßen anti-androgene Wirkungen zeigen und sowohl bio-, als auch geoakkumulierbar sind. Von Gies et al. (2002) werden sie aufgrund dessen als Stoffgruppe mit hoher Priorität eingestuft. Di-2-ethyl-hexylphthalat (DEHP), das bislang an den drei Bächen nicht untersucht wurde, ist ein prioritärer Stoff laut WRRL mit einer UQN von $8 \mu\text{g/L}$.

Tab. 13: NOECs, LOECs und /oder EC₅₀-Werte aus Nicht-Standardtests / Biomarkeruntersuchungen für Industriechemikalien

Wirkstoff (Maximaler Messwert) Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC ₅₀ (µg/L)
Bromdichlormethan (0,06 µg/L)					
Toussaint et al. (2001).	<i>Oryzias latipes</i>	Histopathologie (Leber)		1424	
BPA (0,41 µg/L)					
Oehlmann, et al. (2000)	<i>Marisa cornuarietis</i>	Super-Weibchen (endokrine Wirkung)		1*	
Sohoni et al. (2001)	<i>Pimephales promelas</i>	Schlupfrate	16		
Hahn et al. (2002)	<i>Chironomus riparius</i>	Vitellogenin		1	
Pascoe et al. (2002)	<i>Hydra vulgaris</i>	Polypenhabitus	42		
Segner et al., (2003)	<i>Danio rerio</i>	Vitellogenin		375	
Segner et al., (2003)	<i>Hydra vulgaris</i>	Regeneration		1	
Segner et al., (2003)	<i>Gammarus pulex</i>	Paarbildung		830	
Segner et al., (2003)	<i>Chironomus riparius</i>	Häutung		1000	
Van der Hoeven (2005)	<i>Marisa cornuarietis</i>	Eiablage			2,1* (EC ₁₀)
Oehlmann et al. (2006)	<i>Marisa cornuarietis</i> <i>Nucella lapillus</i>	Super-Weibchen (endokrine Wirkung)	0,0079*		0,0139* (EC ₁₀)
Forbes et al. (2008)	<i>Marisa cornuarietis</i>	Reproduktion Wachstum Weibchen Wachstum Männchen	640	640 1	
Nonylphenol (0,16 µg/L)					
Schwaiger et al (2000)	<i>Cyprinus carpio</i>	Blutparameter Histopathologie Leber, Niere	1-5 15	5-10	
Hahn et al. (2002)	<i>Chironomus riparius</i>	Dotterprotein		1,9	
Schwaiger et al (2002b)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin Schlupfrate		1 10	
Seki et al. (2003)	<i>Oryzias latipes</i>	Geschlechtsdifferenzierung Vitellogenin		11,6	
Lahnsteiner et al. (2005)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Spermatogenese Ei-Entwicklung		0,13 0,28	
Lee & Choi (2006)	<i>Chironomus riparius</i>	div. Biomarker (Stressproteine, DNA- Schäden)		1	

Schubert et al. (2008)	<i>Salmo trutta</i>	Vitellogenin		0,111	
Octylphenol (0,098 µg/L)					
Jobling et al. (1996)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin		4,8	
Oehlmann et al. (2000)	<i>Marisa cornuarietis</i> <i>Nucella lapillus</i>	Super-Weibchen (endokrine Wirkung)		1	
Andersen et al., (2001)	<i>Acartia tonsa</i> (Copepoda)	Larvalentwicklung			13
Seki et al. (2003)	<i>Oryzias latipes</i>	Geschlechtsdifferenzierung Vitellogenin		11,4	
Karels et al. (2003)	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Vitellogenin		11,5	
Bjerregaard et al. (2008)	<i>Salmo trutta</i>	Vitellogenin			7

* Studie von Oehlmann et al. (2000) wurden experimentell überprüft (Forbes et al., 2007a, b 2008) und bei van der Hoeven (2006) korrigiert dargestellt.

Tab. 14: Ableitung von Zielvorgaben für Industriechemikalien auf der Basis von ökotoxikologischen Studien (Nicht-Standardtest, Biomarkeruntersuchungen)

Wirkstoff	Max. Konz. in einem der drei Bäche (µg/L)	Niedrigste ZV Lit. [ZV WRRL /EU (2008a)] µg/L)	Niedrigste Effektkonzentration LOEC/EC ₅₀ Biomarker (µg/L)	ZV- Vorschlag auf Basis von Biomarkerdaten (:SF)
Bromdichlormethan	0,06	0,1	1424	(:100) 14,24
Bisphenol A	0,41	0,0008 [1,6]	1 [0,0079]*	(:10) 0,1 [0,0008]*
4-Nonylphenol	0,16	0,0033 [0,3]	0,1	(:10) 0,01
4-Octylphenol	0,098	0,01	1	(:10) 0,1

Zusammenfassung Industriechemikalien

1. Argen:

- 7 Substanzen < ZV nachgewiesen
- Keine Messdaten für Bisphenol A, Alkylphenole und Phthalate

2. Schussen

- 10 Substanzen nachgewiesen
- \geq ZV: 5; Bromdichlormethan in der Nähe der Zielvorgabe
- Problematische Substanzen: Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat (NP2EO), 4-Nonylphenoxy-essigsäure (NP1EC), 4-Octylphenol, (Bromdichlormethan)

3. Seefelder Aach

- 4 Substanzen nachgewiesen
- \geq ZV: 2 (Bisphenol A, 4-Nonylphenol); 4-Octylphenol in der Nähe der Zielvorgabe
- Problematische Substanzen: Bisphenol A, 4-Nonylphenol (4-Octylphenol)

4. Generell

- ZV für endokrin wirksame Substanzen in Schussen und Seefelder Aach überschritten
- An der Schussen hohes östrogenes Potential vorhanden
- **Industriechemikalien von Bedeutung: Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat (NP2EO), 4-Nonylphenoxy-essigsäure (NP1EC), 4-Octylphenol, (Bromdichlormethan)**

D. Komplexbildner

Die organischen Komplexbildner EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure), DTPA (Diethylentriamin-pentaessigsäure) und NTA (Nitrilotriessigsäure) bilden mit mehrwertigen Metall-Ionen Chelatkomplexe, die in der Umwelt sehr stabil und gut wasserlöslich sind. Komplexbildner werden aufgrund dieser Eigenschaft in vielerlei Branchen und Produkten eingesetzt (z.B. Metallverarbeitung, Papierindustrie, Textil- und Lederindustrie, Herstellung Wasch- und Reinigungsmittel, Pharmazeutika und Pflanzenschutzmitteln). Sie gelangen über gereinigtes Abwasser aus Industrie und Privathaushalt in Oberflächengewässer, wo sie im unteren $\mu\text{g/L}$ -Bereich nachweisbar sind. KPDA (Ketopiperazinacetat) gilt als Abbauprodukt von EDTA, DTPA und möglicherweise auch von NTA (Streichfuß et al., 2000). An der Schussen erwiesen sich Milchwerke, Papierindustrie und Textilausrüster als Hauptquellen der EDTA-Belastung. DTPA wird dort nahezu ausschließlich von zwei Betrieben der Papier- und Zellstoffindustrie eingetragen (StoraEnso Baienfurt, Papierfabrik Mochenwangen).

In einer groß angelegten Studie aus den Jahren 1999/2000 (Streichfuß et al., 2000) wurde das Vorkommen und die Herkunft dieser Komplexbildner in der Schussen untersucht. Es wurden insgesamt 15 direkt bzw. in einem Fall indirekt in die Schussen einleitende Kläranlagen sowie drei Gewässermessstellen beprobt. Bei Auerbach et al. (2008) werden diese Daten mit Messdaten, die 2006 erhoben wurden, vergleichend beurteilt.

Die 2006 erhobenen Werte für EDTA entsprechen in der Größenordnung den Werten von 1999, die DTPA Konzentrationen an der Station Lochbrücke haben von im Mittel $34 \mu\text{g/L}$ auf etwa $61 \mu\text{g/L}$ zugenommen. Im Jahr 2007 sind noch weit höhere DTPA-Konzentrationen im Bereich der Schussenmündung nachgewiesen worden (Auerbach et al., 2008).

Die Zielvorgabe der LAWA für nicht leicht abbaubare Stoffe von $10 \mu\text{g/L}$ ist deutlich überschritten. Als mögliches Abbauprodukt von EDTA, DTPA und / oder NTA wurde auch KPDA in einer Größenordnung nachgewiesen, die deutlich über dem LAWA-Grenzwert liegt.

Die Messwerte sind in Tab. 15 zusammengefasst und in Abb. 6 im Vergleich zu den Zielvorgaben dargestellt,

Tab. 15: Nachweise von Komplexbildnern in den drei Testbächen. Wirkstoffe mit Konzentrationen in der Nähe von ZV sind hervorgehoben (über ZV: gelb; in der Nähe der ZV: grün: -: keine Daten vorhanden).

Stoffe	Mittelwerte [$\mu\text{g/L}$]			Zielvorgabe Aquat. Lebensgemeinschaft ($\mu\text{g/L}$)
	A	S	SA	
EDTA	4,5 (1997) ¹ 1,1-4,5 (1985) ²	33 (1997) ² 13(1999) ³ 24 (2006) ⁴	-	10 (LAWA, 1997, UBA, 2008; IKSE, 1998, WRRL) 240 (Jahnel et al., 2004)
NTA	1,2 (1997) ¹ 0,6-1,2 (1985) ²	1(1997) ² 0,8 (1999) ³	-	10 (IKSE, 1998; UBA, 2008;) 80 (Jahnel et al., 2004) 50 (WRRL)
DTPA	-	41 (1997) ² 34 (1999) ³ 124(2006) ⁴	-	10 (LAWA, 1997; UBA, 2008;) 0
KPDA	-	34 (1999) ³	-	10 (LAWA, 1997; UBA, 2008;)

1. Rossknecht, H. (1991) In: Krieger et al. (2002)

2: Fleig et al., (2000a) aus: Krieger et al. (2002).

3: Streichfuß et al., (2000): Summenwert errechnet

4. Auerbach et al., (2008); Beprobungen Mitte Okt.-Ende Nov. 2008.

Typische Konzentrationen von EDTA, NTA und DTPA in europäischen Flüssen bewegen sich zwischen 0 und 60 $\mu\text{g/L}$ (Schmidt et al., 2004). Maximalwerte bis zu 500 $\mu\text{g/L}$ EDTA wurden von Kowalik & Einax (2000) beschrieben. Demzufolge liegen die in der Schussen gemessenen Konzentrationen im mittleren bis eher höheren Bereich und überschreiten die formulierten Zielvorgaben deutlich. Die Konzentrationen in der Argen sind eher als niedrig einzustufen, liegen allerdings dennoch in der Nähe der niedrigsten Zielvorgabe.

Nachfolgende Informationen zu den beiden Firmen StoraEnso, Baienfurt und Papierfabrik Mochenwangen als Hauptemittenten für DTPA sowie Hintergründe zur Entwicklung der DTPA-Problematik in der Schussen wurden freundlicherweise von Herrn Schmidt, Regierungspräsidium Tübingen, Ref. 54.3 zur Verfügung gestellt.

Die Abwässer der Firma Stora Enso, die aktuell nur noch Kartonagen herstellt, werden nach Passage einer rein biologischen Betriebskläranlage direkt in die Wolfegger Aach geleitet. Die Abwässer der Papierfabrik Mochenwangen, die hochwertige Buchdruckpapiere herstellt, wofür zwei Bleichverfahren notwendig sind, leitet ihre Abwässer nach Passage einer biologischen Abwasservorbehandlungsanlage zum AZV Mittleres Schussental (SKA Ettishofen).

Die Firma Stora Enso setzte in der Vergangenheit kein DTPA, sondern phosphonathaltige Komplexbildner ein. Im Jahre 2007 wurde jedoch kurzzeitig der Betrieb auf DTPA umgestellt, was zu extremen DTPA-Spitzen in der Schussen führte. Mittlerweile wurde der Einsatz von DTPA in dieser Firma wieder abgesetzt und es kommen wieder Aminophosphonate als Komplexbildner zum Einsatz. Am 15. Dezember diesen Jahres wird die Fabrik geschlossen werden, wodurch das Emissionsproblem durch diese Firma gelöst sein wird.

Die Papierfabrik Mochenwangen setzte historisch schon immer DTPA als Komplexbildner ein. Sie gilt als Hauptquelle der DTPA-Einträge in die Schussen. Ganz aktuell hat die Firma ihre Produktion jedoch versuchsweise auf phosphonathaltige Komplexbildner umgestellt, und es sieht Erfolg versprechend aus, dass diese Alternative künftig beibehalten wird. Aminophosphonate sind zwar, ähnlich wie DTPA, biologisch kaum abbaubar, allerdings adsorbieren sie an Klärschlamm und gelangen deshalb nicht über den Abwasserweg in die Gewässer.

Falls die Papierfabrik Mochenwangen tatsächlich künftig auf den Einsatz von DTPA verzichtet, sollte in Verbindung mit der Schließung der Firma Stora Enso Anfang nächsten Jahres die Konzentration an DTPA in der Schussen drastisch sinken. Inwiefern hiervon auch die EDTA-Werte betroffen sein werden, ist bislang noch vollkommen unklar, da EDTA von beiden Firmen wohl nicht bewusst eingesetzt wird.

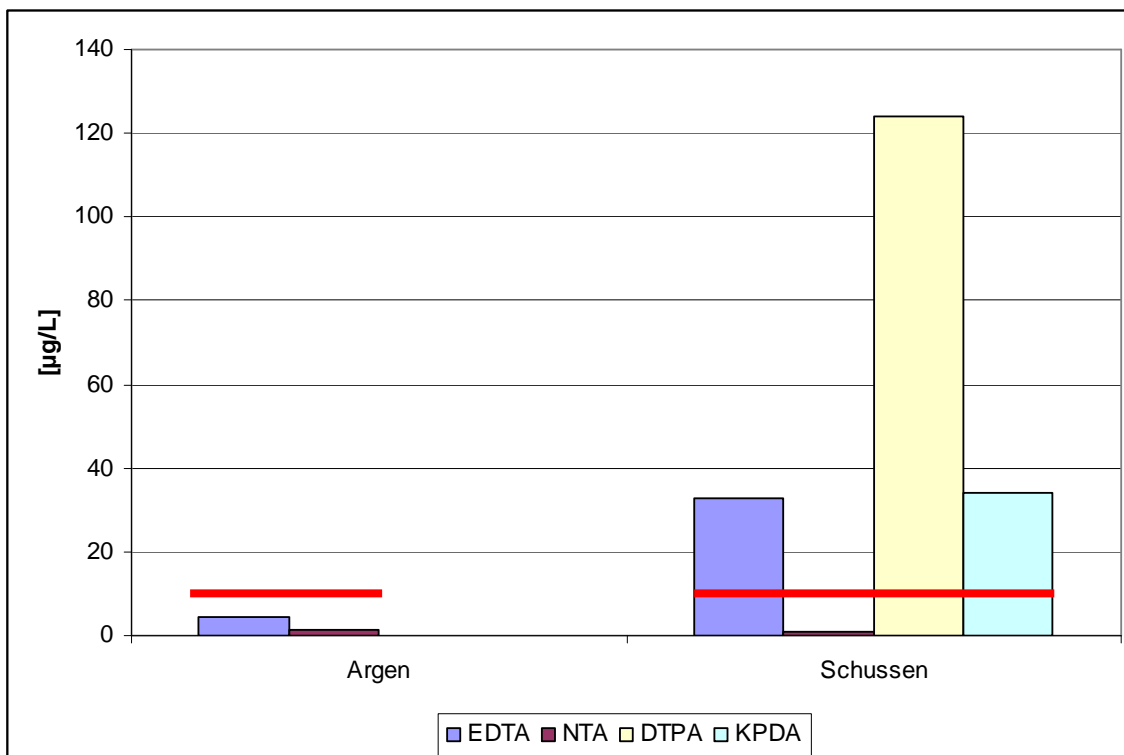


Abb. 6: Konzentrationen an Komplexbildnern in Argen und Schussen. Die Größenordnung der der Literatur entnommene Zielvorgabe ist rot markiert.

Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologischen Untersuchungen/ Biomarkeruntersuchungen)

Eine ausführliche Recherche zu ökotoxikologischen Wirkdaten ist Schmidt & Brauch (2004) zu entnehmen. Exemplarisch wurden in Tab.16 einige Effektdaten diesem Artikel entnommen.

Tab.16: NOECs, LOECs und /oder EC₅₀-Werte aus Nicht-Standardtests / Biomarkeruntersuchungen für Komplexbildner

Wirkstoff (Maximaler Messwert) Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC₅₀ (µg/L)
EDTA (33 µg/L)					
Sillanpää & Oikari (1996) Cd-EDTA	Leuchtbakterien	Leuchten			1900
Verschuere (2001) NH ₄ FeIII EDTA	<i>Pseudokirchnerella subcapitata</i> (Alge)	Wachstum	1000-100000		
Verschuere (2001) Na ₃ EDTA	<i>Pseudokirchnerella subcapitata</i> (Alge)	Wachstum	1000		
Liu et al. (2005). (Cu-EDTA)	<i>Carassius auratus</i>	Leberenzymaktivität		10 (Cu) 5 (Cu-EDTA)	
NTA (1,2)					
Canton & Slooff (1982) Na ₃ NTA	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung	100000		
Arthur et al. (1974) Na ₃ NTA	<i>Pimephalus promelas</i>	Entwicklung	>54000		
Arthur et al. (1974) Na ₃ NTA	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	Entwicklung	9300		
DTPA (124 µg/L)					
Sillanpää (1997) H ² DTPA	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Entwicklung	1400		
Van Dam et al. (1996) (neutralisiertes H ₅ DTPA)	<i>Daphnia carinata</i>	Reproduktion	1000		
Van Dam et al. (1999) (neutralisiertes H ₅ DTPA)	<i>Melanotaenia fluviatilis</i> (Fisch)	EROD Weibchen Lebersomatischer Index Männchen	10000		

Die ökotoxikologischen Wirkdaten machen deutlich, dass die untersuchten Komplexbildner auf allen trophischen Ebenen erst Reaktionen im mg-Bereich (ab 1 mg/L) zeigen. Hierbei ist *Daphnia magna* die sensitivste Spezies. Im weicheren Testwasser mit geringeren Calciumgehalten war die Toxizität jeweils höher als in härterem Testwasser. Dementsprechend liegen über bzw. in der Nähe

der geringsten, der Literatur entnommenen Zielvorgaben 3 Substanzen (EDTA, DPTA, KPDA), über den auf der Basis von Biomarkerstudien errechneten Zielvorgaben keine Substanz (Tab. 17).

Generell ist jedoch bekannt, dass die Problematik der Komplexbildner weniger auf deren direkter Toxizität als auf indirekter Toxizität in Verbindung mit Metallen sowie auf deren Akkumulierbarkeit in Umweltmedien beruht. So konnten Liu et al (2005) beispielsweise zeigen, dass die Induktion von Phase-II Biotransformationsenzyme bei Fischen durch Kupfer doppelt so stark in Gegenwart von EDTA induziert werden als wenn Kupfer alleine verabreicht wurde. Laut EU Risk Assessment (EU, 2004) ist es allerdings eher die Regel, dass die Toxizität von Metallen (außer Quecksilber) durch die Komplexierung mit EDTA 17-1700fach reduziert wird, dass die Toxizität von EDTA selbst allerdings durch die Bindung von Metallen (Cu, Hg, Cd) erhöht wird. Metalle können zudem z.B. aus dem Sediment via Bindung an Komplexbildner freigesetzt werden. Aufgrund der weiten Verbreitung der Komplexbildner kommt das EU Risk Assessment trotz der sehr geringen Toxizität von EDTA für aquatische Organismen zum Schluss, dass das Risiko für die aquatische Umwelt aufgrund der hohen Produktionsmengen und der weiten Verbreitung der Substanz besteht und Risikominderung gefordert ist.

Als Folge dieses Risk Assessments wird EDTA bei EU (2008a) als „Stoff, der einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritärer Stoff“ oder „prioritär gefährlicher Stoff“ zu unterziehen ist“, gelistet.

Tab. 17: Ableitung von Zielvorgaben für Komplexbildner auf der Basis von ökotoxikologischen Studien (Nicht-Standardtest, Biomarkeruntersuchungen)

Wirkstoff	Max. Konz. in einem der drei Bäche (µg/L)	Niedrigste ZV Lit. [ZV WRRL /EU (2008a)] (µg/L)	Niedrigste Effektkonzentration LOEC/EC ₅₀ Biomarker (µg/L)	ZV- Vorschlag auf Basis von Biomarkerdaten (:SF)
EDTA	33	10 [10]	1000	100 (:10)
NTA	1,2	10 [50]	9300	930 (:10)
DTPA	124	10	1000	100 (:10)

Zusammenfassung Komplexbildner

1. Argen:

- Sehr geringe Belastung mit EDTA vorhanden

2. Schussen

- Konzentrationen an Komplexbildnern von 2000 bis heute steigend
- \geq ZV (LAWA) 3 Substanzen: EDTA, DTPA, KPDA

3. Seefelder Aach

- Keine Daten vorhanden

4. Generell

- Aquatische Toxizität gering
- EDTA laut EU (2008a) zu überprüfen als „prioritäre Substanz“ oder prioritär gefährliche Substanz“
- Interaktion mit Metallen: Erhöhung der Toxizität von EDTA durch Metalle, Verminderung der Toxizität von Metallen durch EDTA
- **Problematische Substanzen in der Schussen: EDTA, DTPA, KPDA**
- **Voraussichtliche Lösung des DTPA-Problems in der Schussen durch Schließung der Papierfabrik Stora Enso und Umstellung bei der Papierfabrik Mochenwangen auf phosphonathaltige Komplexbildner.**

E. Metalle

Oberflächengewässer in Deutschland sind häufig mit Kupfer, Zink und Blei belastet, wobei diffusen Emissionsquellen eine große Bedeutung zukommt (UBA, 2005). Die starken Emissionen in Umweltkompartimente sind in sog. „umweltoffenen Anwendungen“ dieser Stoffe, wie die Verwendung in Materialien für Dacheinbauten, Regenrinnen, Fallrohre, Kamine, Dachabdichtungen, Fassadenelemente und Verkleidungen begründet.

Die in Tab. 18 zusammengefassten Daten sind Originalmesswerte der LUBW Abt. IV für die drei Gewässer im Jahre 2007. Die Messwerte für alle liegen deutlich unter den Werten, die bei Honnen et al. (2001) für Körsch, Rhein und Elbe genannt sind.

Tab. 18: Maximalkonzentrationen von Metallen in den drei Testbächen. Werte in der Nähe von ZV sind hervorgehoben (über ZV: gelb; 1/3 der geringsten ZV: grün; -: keine Messwerte vorhanden).

Metalle	Maximalwerte 2005 (SA), 2007(S, A) (µg/L)			Zielvorgabe Aquat. Lebensgemeinschaft (µg/L)
	A	S	SA	
Nickel	2,4	2,3	4,2	4,4 (Schudoma, 1994) 20 (EU, 2008a)
Nickel gelöst	1,8	1,5		
Cadmium	<0,1	0,1	<0,1	0,07 (Schudoma, 1994) 1 (WRRL, 2003)
Cadmium gelöst	<0,1	<0,1		
Zink	9	27	12	14 (Schudoma, 1994) 9,6-29,6 (je nach Härte; WRRL, 2003)
Zink gelöst	<0,2	13		
Chrom	2	2,8	2,9	10 (Schudoma, 1994)
Chrom gelöst	1	4,1		
Kupfer	4,9	6,6	4,6	4 (Schudoma, 1994) 1,6-9,3 (je nach Härte; WRRL, 2003)
Kupfer gelöst	3,4	4,1		
Quecksilber	<0,05	<0,05		0,04(Schudoma, 1994) 0,05 (EU, 2008a)
Blei gelöst	0,2	0,2		3,4 (Schudoma, 1994) 7,2 (EU, 2008a) 11 (WRRL (2003)

Die Konzentrationen der Metalle in den drei Testbächen sind in Abb. 7 und 8 im Vergleich zu den der Literatur entnommenen Zielvorgaben dargestellt.

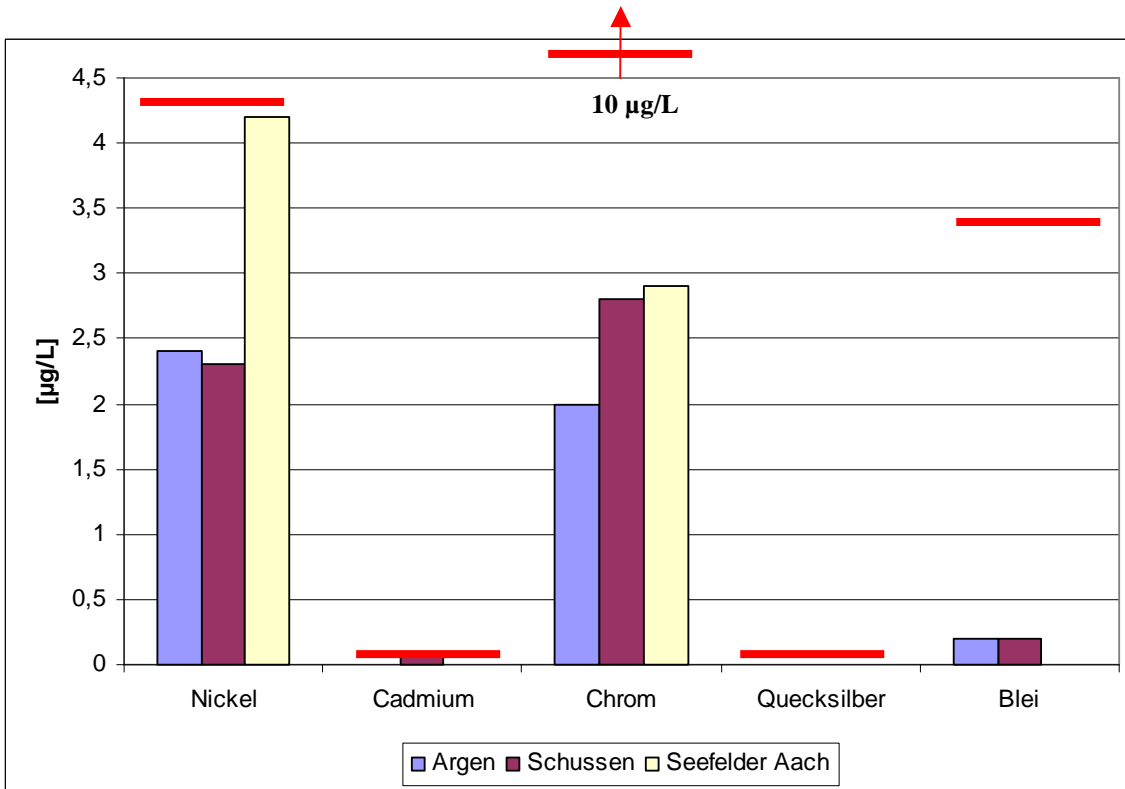


Abb. 7: Konzentrationen von Nickel, Cadmium, Chrom, Quecksilber und Blei in den drei Testbächen im Vergleich zu in der Literatur formulierten Zielvorgaben (rot markiert)

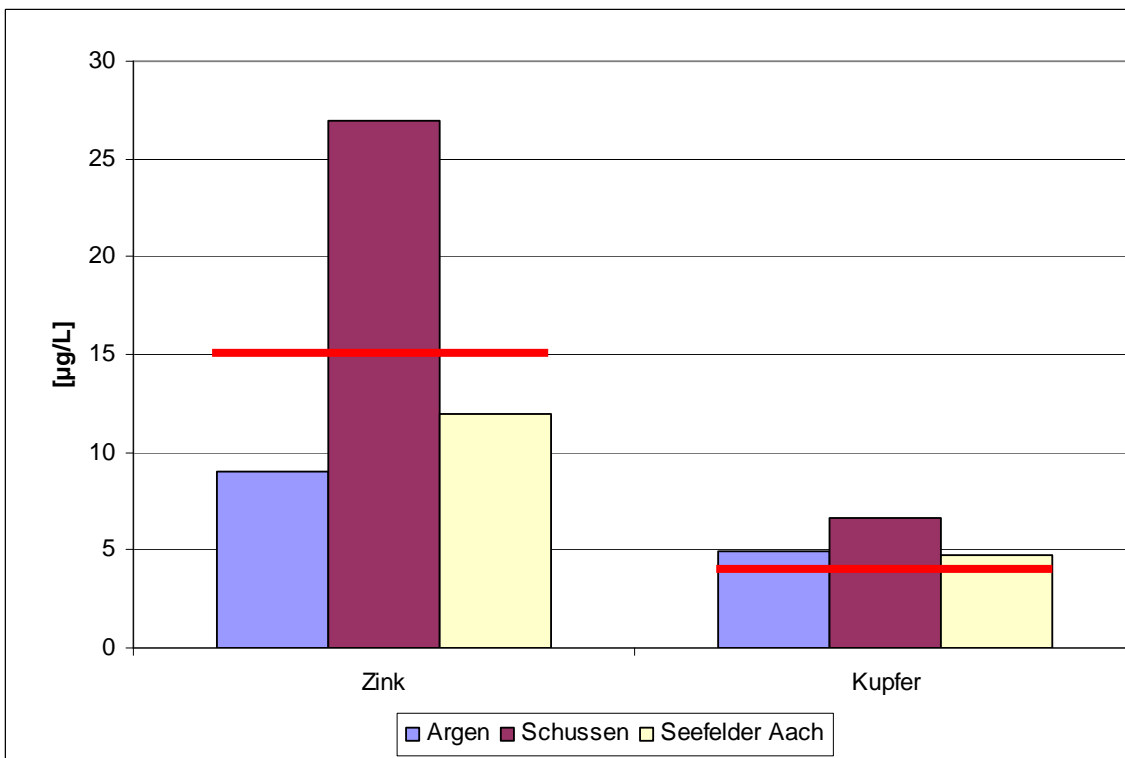


Abb. 8: Konzentrationen von Zink und Kupfer in den drei Testbächen im Vergleich zu in der Literatur formulierten Zielvorgaben (rot markiert)

In der **Argen** liegt die Konzentration an Kupfer über der niedrigsten der Literatur entnommenen Zielvorgabe, die Messwerte für Nickel und Cadmium in der Nähe derselben.

In der **Schussen** liegen die Konzentrationen an Kupfer und Zink über der niedrigsten der Literatur entnommenen Zielvorgabe, die Messwerte für Nickel und Cadmium ebenfalls in der Nähe dieser Zielvorgabe.

In der **Seefelder Aach** liegt ebenfalls die Konzentration an Kupfer über der niedrigsten der Literatur entnommenen Zielvorgabe, allerdings liegt nur der Messwert für Nickel in der Nähe dieser Zielvorgabe.

Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen/ Biomarkeruntersuchungen)

In Tab. 19 sind Effektkonzentrationen aus Nicht-Standardtests für Nickel, Cadmium, Zink und Kupfer zusammengefasst.

Tab. 19: NOECs, LOECs und /oder EC₅₀-Werte aus Nicht-Standardtests / Biomarkeruntersuchungen für Nickel, Cadmium, Zink und Kupfer

Wirkstoff (Maximaler Messwert) Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC ₅₀ (µg/L)
Nickel (4,2 µg/L)					
Nebeker et al. (1984)	<i>Clistoronia magnifica</i>	Entwicklung	66	250	
Nebeker et al (1985)	<i>Oncorhynchus mykiss</i> Larve	Entwicklung	35	134	
Dave & Xiu (1991)	<i>Danio rerio</i>	Schlupf	40		
Kienle et al. (2007)	<i>Danio rerio</i>	Verhalten		7500	
Senatori et al. (2008)	<i>Danio rerio</i>	Nervenenzym Mono- aminoxidase (MAO)		500	
Cadmium (0,1 µg/L)					
Sellin , et al. (2006)	<i>Pimephales promelas</i>	Reproduktion		12,5	
Kusch et al. (2007).	<i>Danio rerio</i>	Verhalten Entwicklung (Mortalität)		20 0,2	

Besser et al. (2007)	<i>Cottus bairdi</i>	ELS (Mortalität, 14d)	0,59	1,3	1,73
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	ELS (Mortalität, 28d)	1,3	2,7	5,5
Brinkman et al. (2007)	<i>Salmo trutta</i>	ELS	4,87	4,87	
Gross et al. (2007)	<i>Rana pipiens</i>	Embryo-Mortalität, Entwicklung		5	
Asagba et al. (2008)	<i>Clarias gariepinus</i>	Biochemie Leber, Niere, Kieme (SOD)		0,2	
Zink 27 µg/L					
Woodling et al (2002)	<i>Cottus bairdi</i>	Mortalität	16	27	
Aït-Aïssa et al. (2003).	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Biomarker Leber (GSH, SOD)		150	
Besser et al (2007).	<i>Cottus bairdi</i>	ELS (Mortalität, 14d)	150	320	233
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	ELS (Mortalität, 28d)	150	320	504
Kupfer (6,6 µg/L)					
Nebeker et al (1984)	<i>Clistoronia magnifica</i>	Entwicklung	8,3	13	
Dave & Xiu (1991)	<i>Danio rerio</i>	Schlupf	0,05		
Liu et al. (2005)	<i>Carassius auratus</i>	Leberenzymaktivität		10 (Cu) 5 (Cu-EDTA)	
Moreira-Santos et al. (2008)	<i>Danio rerio</i>	Verhalten (Vermeidung)			16-23
Kamunde et al (2008)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Plasma Vitamin E		40	
Knakievicz & Ferreira (2008)	<i>Girardia tigrina</i> (Planarie)	Reproduktion		50	
Besser et al. (2007)	<i>Cottus bairdi</i>	ELS (Mortalität, 21d)	2,9	6,7	4,5
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	ELS (Mortalität, 28d)	27	59	56
Craig et al. (2007)	<i>Danio rerio</i>	Genexpression (COX-17)		8	

Tab. 20: Ableitung von Zielvorgaben für Metalle auf der Basis von ökotoxikologischen Studien (Nicht-Standardtest, Biomarkeruntersuchungen)

Wirkstoff	Max. Konzentration in einem der drei Bäche (µg/L)	Niedrigste ZV Literatur [ZV WRRL /EU (2008a)] (µg/L)	Niedrigste Effektkonzentration LOEC/EC ₅₀ Biomarker (µg/L)	ZV- Vorschlag auf Basis von Biomarkerdaten (:SF 10)
Nickel	4,2	4,4 [20]	134	13,4
Cadmium	0,1	0,07 [1]	0,2	0,02
Zink	27	14 [9,6-29,9]	27	2,7
Kupfer	6,6	4 [1,6-9,3]	0,05	0,005

Im Vergleich zu den niedrigsten in der Literatur formulierten ZV sind die auf Basis der ökotoxikologischen Nicht-Standardtests bzw. Biomarkerantworten abgeleiteten ZV außer für Nickel niedriger. Dies ist vor allem für Kupfer der Fall, das sich im Embryotest mit Zebraabräblingen als sehr toxisch erwies. Diejenigen Stoffe, deren Konzentration über den bereits beschriebenen ZV liegen, überschreiten auch die ZV auf der Basis der ökotoxikologischen Tests.

Zusammenfassung Metalle

1. Argen:

- Belastung mit Kupfer relativ hoch, mit Nickel und Cadmium im Bereich formulierter Grenzwerte

2. Schussen

- Konzentrationen von Zink und Kupfer über, von Nickel und Cadmium im Bereich formulierter Grenzwerte

3. Seefelder Aach

- Konzentrationen von Kupfer über, von Nickel im Bereich formulierter Grenzwerte

5. Generell

- Metalle von Bedeutung durch Eintrag aus diffusen Quellen
- Umweltoffene Anwendungen
- **Problematische Substanzen:** Kupfer, Zink, (Nickel und Cadmium)

F. Perfluorierte Tenside

Perfluorierte Tenside (PFTs) sind organische Verbindungen, die bei der Behandlung von Materialoberflächen (z.B. in der Textilindustrie zur Herstellung atmungsaktiver Jacken, in der Papierindustrie zur Herstellung von schmutz-, fett- und wasserabweisenden Papieren) verwendet werden. Eingesetzt werden diese Verbindungen z. B. in der Photoindustrie, bei der Herstellung von Feuerlöschmitteln, Shampoos und Pestiziden sowie in der Luft- und Raumfahrt. Zudem können sie Bestandteil von Schmier- und Imprägniermitteln sein. Perfluorierte Tenside sind in der Umwelt schlecht abbaubar und akkumulieren in Geweben exponierter Tiere, vor allem in Blut, Niere und Leber sehr stark (Martin et al., 2003). Bei Regenbogenforellen wurden Biokonzentrationsfaktoren bis zu 25000 nachgewiesen (Martin et al., 2003). Generell akkumulieren die Sulfonate stärker als die Carboxylate, langkettige PFTs stärker als kurzkettige.

Als Wirkmechanismus ist bekannt, dass perfluorierte Tenside mit Hormonen um Bindungsstellen an Serumproteinen, v.a. Albumin, konkurrieren und dadurch den Hormonhaushalt negativ beeinflussen (Jones et al., 2003).

Aktueller Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben

2006 wurden von der LUBW Messungen an der Schussen und 2008 an Schussen und Argen durchgeführt (Auerbach et al., 2008; Hetzenauer, 2008). Folgende Konzentrationen wurden nachgewiesen (Tab. 21, Abb. 9):

Tab. 21 Maximalkonzentrationen von PFTs in den drei Testbächen.

Stoffe	Maximalwerte ($\mu\text{g/L}$)			Zielvorgabe Aquat. Lebensgemeinschaft ($\mu\text{g/L}$)
	A	S	SA	
PFOA (Perfluorooctanoat)	0,001 (2008)	0,012 (2006) 0,003 (2008)	-	
PFOS (Perfluorooctylsulfonat)	0,002 (2008)	0,004 (2006) 0,004 (2008)	-	1,2 (Beach et al., 2006) 25 (PNEC; Brooke et al., 2004)

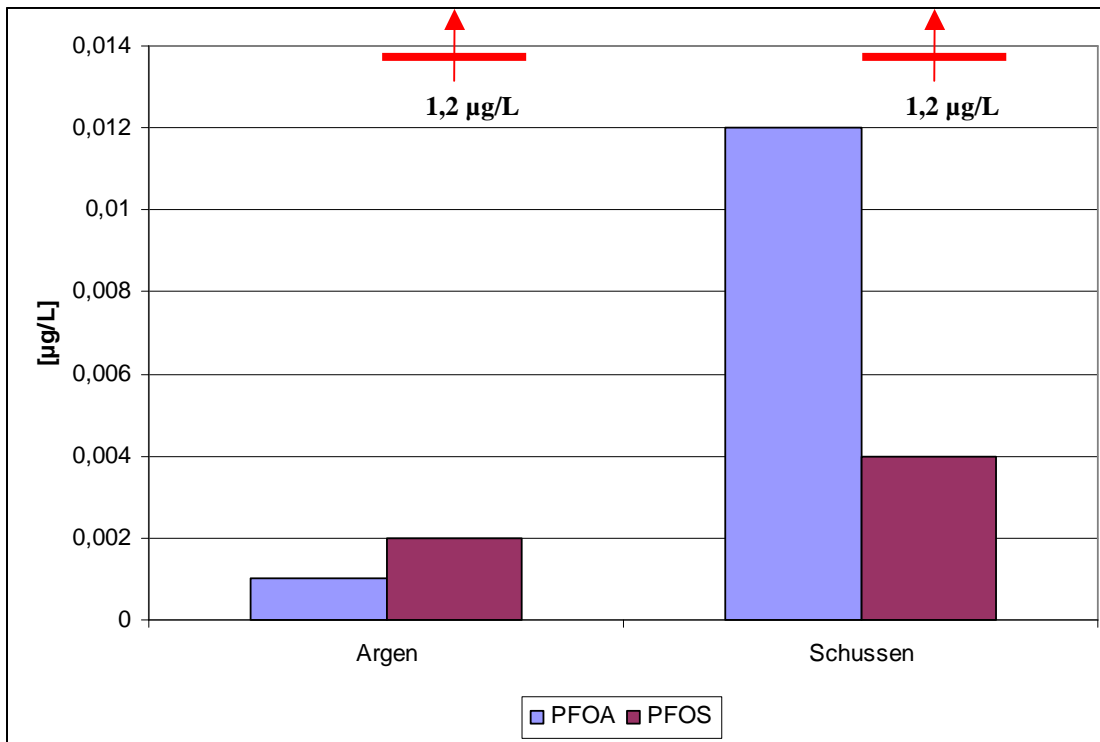


Abb. 9: Konzentrationen von PFOA und PFOS in Argen und Schussen im Vergleich zu in der Literatur formulierten Zielvorgabe (rot markiert).

Zielvorgaben für PFOA und PFOS sind weder aus der WRRL noch aus EU (2008a) zu entnehmen. PFOS werden bei EU (2008a) allerdings als „Stoffe, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritäre Stoffe“ oder „prioritär gefährliche Stoffe“ zu unterziehen sind“, gelistet. Dies legt nahe, dass mit der Formulierung einer Zielvorgabe in naher Zukunft zu rechnen ist. Für PFOS liegt ein „risk assessment report“ von 2004 vor (Brooke et al., 2004).

Die Messwerte aus Argen und Schussen liegen weit unter dem von Beach et al. (2006) genannten Richtwert.

Aufgrund ihrer Persistenz in der Umwelt und Toxizität sowie Bioakkumulierbarkeit in aquatischen Organismen werden PFOS den so genannten PBT-Stoffen (**P**ersistenz, **B**ioakkumulation, **T**oxizität) zugeordnet, für die sich die EU auf gemeinsame Regelungskriterien verständigt hat, und für welche nach der neuen EU-Chemikalienverordnung REACH ein EU-weites Zulassungsverfahren vorgesehen ist (UBA, 2007). Dies hat zur Folge, dass jede Verwendung zu beantragen ist, und dass eine Zulassung nur erfolgt, falls keine Alternativen existieren und die sozioökonomischen Vorteile eindeutig nachgewiesen sind.

Weil PFOS zu den PBT-Stoffen gehören, verbietet die EU das Inverkehrbringen und die Verwendung dieser Stoffe ab dem 27. Juni 2008. Von dem Verbot ausgenommen sind die Anwendungen als Antirefleksionsbeschichtungen für fotolithografische Verfahren und fotografische Beschichtungen bei der Herstellung von Prozessoren, für die es in der Halbleiterindustrie keine Alternative gibt. Auch ihre Verwendungen als Antischleiermittel bei Verchromungen und sonstigen galvanotechnischen Anwendungen sowie als Hydraulikflüssigkeit (Luftfahrt) sind von dem Verbot ausgenommen. Für Bestände PFOS-haltiger Feuerlöschmittel gilt eine Aufbrauchfrist von 54 Monaten.

Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen/ Biomarkeruntersuchungen)

Daten zu ökotoxikologischen Untersuchungen sind in Tab. 22 zusammengefasst. Bei verschiedenen Fischarten, die gegenüber PFOS bzw. PFOA exponiert wurden, zeigte sich, dass diese Stoffe zwischen 10 µg und 1 mg zu Veränderungen im Verhalten und Stoffwechsel sowie zur Beeinflussung der Expression von Genen führen, die in der Reproduktion und in der allgemeinen Stressantwort involviert sind (MacDonald et al., 2004; Hagenars et al., 2008). Zudem wurden histopathologische Schäden in der Schilddrüse nach Exposition gegenüber 10 µg/L PFOS nachgewiesen. Endokrine Wirkungen von PFOS und PFOC wurden von Liu & Zhou (2007) anhand von Experimenten mit Fischkulturzellen beschrieben. Untersuchungen an Chironomiden erbrachten eine Beeinträchtigung des Wachstums nach Exposition gegenüber 27,4 µg/L (MacDonald et al., 2004). Auch vor dem Hintergrund dieser Daten ist bei Konzentrationen, die in den beiden Bächen nachgewiesen wurden, nicht mit einer negativen Beeinträchtigung der Organismen zu rechnen.

Tab. 22: NOECs, LOECs und /oder EC₅₀-Werte aus Nicht-Standardtests / Biomarkeruntersuchungen für PDOS und PFOA.

PFOS					
Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC ₅₀ (µg/L)
MacDonald et al., 2004	<i>Chironomus tentans</i>	Wachstum			27,4
	<i>Chironomus tentans</i>	Emergenz			94,5
Ji et al., 2008	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung	1250		

Boudreau et al., 2003	<i>Daphnia magna</i>	Immobilität	5300		
Martin et al., 2001	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten		1000	
Ji et al., 2008	<i>Oryzias latipes</i>	GSI (Gonado-somatischer Index)	10		
	<i>Oryzias latipes</i>	Schlupf F1, Histopathologie Schilddrüse	10		
Hagenaars et al., 2008	<i>Cyprinus carpio</i>	Konditionsfaktor		100	
PFOA					
Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC₅₀
MacDonald et al., 2004	<i>Chironomus tentans</i>	Wachstum, Emergenz			> 100000
Ji et al., 2008	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung	12500		
Ji et al., 2008	<i>Oryzias latipes</i>	Histopathologie Schilddrüse	100		

Tab. 23: Ableitung von Zielvorgaben für PFTs auf der Basis von ökotoxikologischen Studien (Nicht-Standardtest, Biomarkeruntersuchungen)

Wirkstoff	Max. Konz. in einem der drei Bäche (µg/L)	Niedrigste ZV Lit. [ZV WRRL /EU (2008a)] (µg/L)	Niedrigste Effektkonzentration LOEC/EC ₅₀ Biomarker (µg/L)	ZV- Vorschlag auf Basis von Biomarkerdaten (:SF)
PFOS	0,004	1,2	10	1 (:10)
PFOA	0,01	1,2	100	10 (:10)

Der Vergleich der in der Literatur formulierten mit der auf Basis der ökotoxikologischen Nicht-Standardtests bzw. Biomarkerantworten abgeleiteten ZV zeigt, dass diese von ähnlicher Größenordnung sind und die Messwerte weit jenseits dieses Grenzwertes liegen. Es ist nicht zu erwarten, dass in Argen und Schussen von dieser Substanzgruppe Effekte bei aquatischen Organismen ausgehen.

Zusammenfassung PFT

1. Argen:

- Sehr geringe Konzentrationen, weit unterhalb von Effektkonzentrationen

2. Schussen

- Sehr geringe Konzentrationen, weit unterhalb von Effektkonzentrationen

3. Seefelder Aach

- Keine Messwerte vorhanden

4. Generell

- **Substanzklasse für Effekte in Schussen und Argen ohne Bedeutung**
- **Bedeutend: Umweltpersistenz, hormonelle Wirksamkeit**

G. Flammschutzmittel

(Triaryl- Triarylphosphate, polybromierte Diphenylether, Tetrabrombisphenol A)

Als Flammschutzmittel sind verschiedene organische und anorganische Chemikalien im Einsatz. Sie finden Verwendung in vielerlei Produkten, die brandgefährdet sind, wie z.B. Gehäuse von Elektrogeräten, Leiterplatten, Kabel, Teppichrückenbeschichtungen, spezielle Textilien, Dämmstoffe und Montageschäume. Die organischen Flammschutzmittel bestehen vor allem aus bromierten Verbindungen, halogenhaltigen bzw. halogenfreien phosphororganischen Verbindungen oder Chlorparaffinen. Als anorganische Flammschutzmittel werden in erster Linie Aluminiumtrihydroxid, Magnesiumdihydroxid oder Antimontrioxid eingesetzt.

Aktueller Belastungszustand in Schussen, Argen und Seefelder Aach und Bewertung vor dem Hintergrund von Zielvorgaben

Im Rahmen zweier von BW-Plus finanzierter Projekte wurden Fließgewässer in Baden-Württemberg auf organische Flammschutzmittel hin untersucht. In diesem Monitoringprogramm war die Seefelder Aach integriert.

Von Metzger und Möhle (2001) wurden Wasserproben der Seefelder Aach (mündungsnah) auf 8 Flammschutzmittel (Tributylphosphat TBP, Tris[2-chlorethyl]phosphat TCEP, Tris(monochlorpropyl)phosphat TCPP, Tris(1,3-dichlor-2-propyl)phosphat TDCP, Triphenylphosphat TPP, Tributoxyethylphosphat TBEP, Tris-(2-ethylhexyl)phosphat TEHP, Tricresylphosphat TCP) hin untersucht. Die Konzentrationen aller acht Substanzen lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

Kuch et al. (2001) wiesen in der Seefelder Aach mündungsnah am Pegel bei Oberuhldingen 0,000034 µg/L (=34 pg/L) polybromierte Diethylether (PBDE) nach. Im Ablauf der Kläranlage Grasbeuren waren 0,001 µg/L, im Ablauf der Kläranlage Frickingen 0,00029 µg/L (=290 pg/L) PBDE nachzuweisen. Tetrabrombisphenol A (TBBPA) war in der Seefelder Aach nicht, im Kläranlagenablauf Grasbeuren mit 0,00082 µg/L (=820 pg/L), im Ablauf der Kläranlage Frickingen mit 0,00062 µg/L (=620 pg/L) nachzuweisen.

Der Vergleich der Messwerte mit der formulierten Zielvorgabe (Tab. 24, Abb. 10) macht deutlich, dass die gemessene Konzentration entsprechend dieser Zielvorgabe nicht von Relevanz für die aquatische Lebewelt ist.

Tab. 24: Maximalkonzentrationen von PBDE in den drei Testbächen.

	Maximalwerte Seefelder Aach (2000)	Zielvorgabe Aquat. Lebens- gemeinschaft (µg/L)
PBDE	0,000034 µg/L	0,0005 (EU, 2008a)

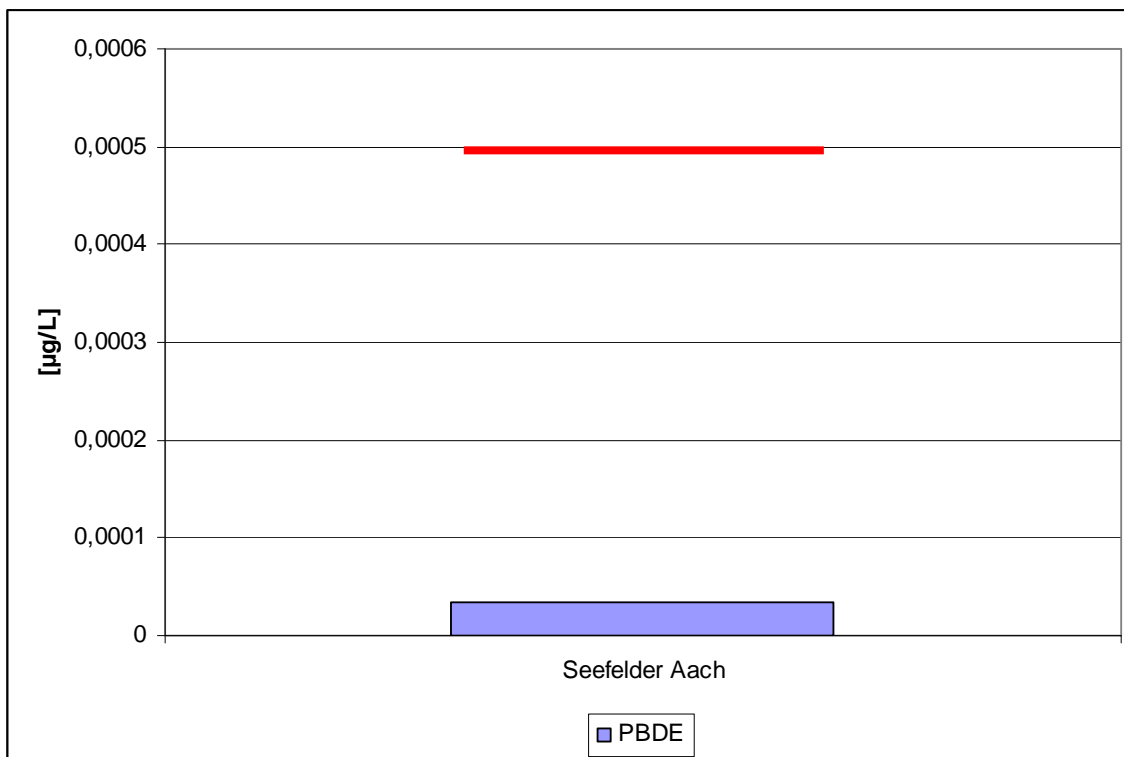


Abb. 10: Konzentration von PBDE in der Seefelder Aach. Die Größenordnung der der Literatur entnommene Zielvorgabe ist rot markiert.

Seit 1998 stehen die polybromierten Diphenylether als Stoffklasse auf der OSPAR-Liste (Oslo/Paris-List of Substances of Possible Concern) vor allem aufgrund ihrer Persistenz und Akkumulierbarkeit in der Umwelt als prioritäre Stoffe. In einer Richtlinie des Europäischen Parlamentes und Rates zur 24. Änderung der Richtlinie 76/769/EWG wurde am 18.12.2002 ein vollständiges Anwendungsverbot für PentaBDE und OctaBDE innerhalb der EU beschlossen. Pentabromdiphenylether gehören zur Liste „prioritärer Stoffe im Bereich der Wasserpolitik“ nach Anhang X der Richtlinie 2000/60/EG und wurden nach EU (2008a) als prioritär gefährliche Stoffe eingestuft.

Bewertung der Messdaten vor dem Hintergrund von Nicht-Standardtests (Ökotoxikologische Untersuchungen/ Biomarkeruntersuchungen)

Neben der starken Bioakkumulierbarkeit von PBDE z.B. in Fischen (Manchester-Neeswig et al., 2001) macht ihre mögliche hormonelle Wirkung bei terrestrischen und aquatischen Organismen diese Stoffe ökotoxikologisch problematisch. PBDE senken Gehalte an Schilddrüsenhormonen im Blut exponierter Organismen und führen zu histologischen Veränderungen der Schilddrüsenfollikel (Brown et al, 2004). Zudem beeinflussen sie den Vitaminstoffwechsel negativ (Murvoll et al., 2006) und wirken immunsuppressiv (Martin et al, 2007). *In vitro*-Studien von Villeneuve et al. (2002), die die Ah- und Östrogenrezeptor-vermittelte Expression verschiedener Gene untersuchten, zeigten ein generelles endokrines Potential von PBDE, das allerdings um den Faktor 200 000 unter dem endokrinen Potential von Dioxinen liegt. Wollenberger et al. (2005) konnten anhand von *in vitro*-Untersuchungen für zwei Vertreter der PBDEs (BDE-99 und BDE-100) antagonistische Wirkung am Ecdysonrezeptor nachweisen, was endokrine Wirkungen bei invertebraten Tieren vermuten lässt.

Tab. 25: NOECs, LOECs und /oder EC₅₀-Werte aus Nicht-Standardtests / Biomarkeruntersuchungen für PBDE

PBDE					
Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC₅₀ (µg/L)
Villeneuve et al. (2002)	Zelllinien	Rezeptorbindung		500 ng/ml	
Breitholz & Wollenberger (2003)	<i>Nicotra spinipes</i> Copepoda	Entwicklung		13 (BDE-47) 30 (BDE-99)	
Wollenberger et al. (2005)	<i>Acartia tonsa</i> <i>Drosophila</i> Zelllinie	Entwicklung Rezeptorbindung			1,2
Nakari & Huhtala (2008)	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung		12,5	
Key et al. (2008)	<i>Palaemonetes pugio</i>	Cholesterol		6,25	

Tab. 26: Ableitung von Zielvorgaben für PBDE auf der Basis von ökotoxikologischen Studien (Nicht-Standardtest, Biomarkeruntersuchungen)

Wirkstoff	Max. Konz. in einem der drei Bäche (µg/L)	Niedrigste ZV Lit. [ZV WRRL /EU (2008a)] µg/L)	Niedrigste Effektkonzentration LOEC/EC₅₀ Biomarker (µg/L)	ZV- Vorschlag auf Basis von Biomarkerdaten (:SF 10)
PBDE	0,000034 µg/L	0,0005 (EU, 2008a)	1,2	0,012

Die Konzentration von PBDE in der Seefelder Aach liegt deutlich sowohl unter der Zielvorgabe von EU (2008a) als auch unter der auf Basis der Biomarkerantworten errechneten ZV. Mit großer Wahrscheinlichkeit basiert die niedrige ZV von EU (2008a) sowohl auf der Persistenz als auch auf der möglichen hormonellen Wirkung dieser Substanzgruppe.

Zusammenfassung PBDE

1. Argen:

- Keine Messwerte vorhanden

2. Schussen

- Keine Messwerte vorhanden

3. Seefelder Aach

- Sehr geringe Konzentrationen, weit unterhalb von Effektkonzentrationen

5. Generell

- **Substanzklasse alleine für Effekte in Seefelder Aach ohne Bedeutung**
- **Bedeutend: Umweltpersistenz, hormonelle Wirksamkeit**

H. Ökotoxikologische Untersuchungen mit nativen Proben aus Schussen, Argen und Seefelder Aach

Studie von Pfluger et al. (2001a)

Um toxische und endokrine Potentiale im Wasser von Schussen und Seefelder Aach nachzuweisen, wurden von Pfluger et al. (2001a) chemische Analysen verschiedener potentiell endokrin wirkender Substanzen mit *in vivo* und *in vitro* Tests kombiniert. Die Ergebnisse der chemischen Analysen dieser Arbeit sind in Kap.6 B und C enthalten.

Als Standardtoxizitätstest kam der *Daphnia magna* Immobilitätstest zum Einsatz. Die Teratogenität, d.h. Fehlbildungen während der Entwicklung wurde am Krallenfrosch (FETAX-Frog Embryo Teratogenicity Assay Xenopus) und am Zebrafisch (DRETA-*Danio rerio* Teratogenicity Assay) untersucht.

Endokrine Potentiale in Extrakten von Flusswasserproben sollten durch mehrere *in vitro*-Methoden nachgewiesen werden. Östrogen-Rezeptor-Bindungsstudien (CERBA: Kompetitiver Östrogen-Rezeptor-Bindungsassay) mit Extrakten aus Flusswasserproben nutzen hierbei die Verdrängung von ³H-Östradiol vom Östrogenrezeptor durch möglicherweise in den Flusswasserproben enthaltene Xenoöstrogene. Darüber hinaus wurden in isolierten Leber- und Gonadenzellen die Induktion der m-RNA-Synthese für Vitellogenin und den Östrogenrezeptor untersucht. Schließlich wurde auch auf Proteinebene eine mögliche Induktion der Vitellogeninsynthese analysiert.

Toxizität der Wasserproben:

Alle drei eingesetzten Tests erbrachten keine Hinweise auf akute Toxizität bzw. Teratogenität der Wasserproben bei Fisch- und Froschembryonen. Allerdings war dies auch bei diesen Tests nicht zu erwarten, da die gewählten Endpunkte (Mortalität, Teratogenität) sehr unsensitiv sind und keine generelle Aussage zu möglichen Einflüssen auf die Entwicklung der Tiere erlauben. Dies ist z.B. mit dem DarT-Test möglich, der neben Missbildungen auch Entwicklungsdauer, Schlupferfolg sowie physiologische Parameter, wie z.B. Herzschlagrate der Embryonen im Blickfeld hat.

Endokrine Effekte:

Die *Rezeptorbindungsstudien* erwiesen sich als insgesamt sehr anfällig für Einflüsse der Aufarbeitungstechnik. Von der Seefelder Aach deutete der Extrakt einer Wasserprobe, die bei Extremhochwasser entnommen wurde, bei 36facher Aufkonzentrierung auf ein leichtes östrogenes Potential unterhalb der Kläranlage Salem hin. Der Effekt wurde mit der Präsenz von β -Östradiol in

dieser Wasserprobe in Verbindung gebracht. Deutlichere Bindung an den Östrogenrezeptor zeigten zwei Extrakte aus Schussenwasserproben (vermutlich bei Lochbrücke), wovon eine Probe ebenfalls bei Hochwasser entnommen wurde. In dieser Probe wurde der hohe Gehalt an 17 β -Östradiol (31,8 ng) für die erhöhte Bindungskapazität verantwortlich gemacht. Die gleichen Extrakte (plus zusätzlich eine weitere Probe aus der Schussen) führten bei zehnfacher Aufkonzentrierung zur Induktion der Östrogenrezeptor-mRNA. Mit den eingesetzten Testsystemen konnte keine Stimulation der Vitellogeninsynthese durch Wasserproben nachgewiesen werden.

Wertung der von Pfluger et al. (2001a) durchgeführten Versuche:

Die Autoren legen selbst dar, dass die gewählten Testsysteme nur bedingt für die Fragestellung, d.h. für Untersuchungen von nativen Wasserproben mit nur geringen östrogenen oder toxischen Potentialen geeignet sind, da sie zudem sehr sensitiv auf Matrixeffekte in den Proben reagieren. Die Tests, durch die das toxische Potential indiziert werden sollte, sind relativ unsensitiv.

Aktuelle Studie von Schneider & Triebskorn zur Embryotoxizität von nativen Wasserproben und Sedimenten aus Argen, Schussen und Seefelder Aach.

Von Frau Manuela Schneider werden derzeit im Rahmen ihrer Zulassungsarbeit für das Lehramt an Gymnasien native Wasser- und Sedimentproben aus Argen, Schussen und Seefelder Aach im verlängerten Embryotests DarT mit dem Zebrafisch *Danio rerio* untersucht. Im Embryotest selbst werden Schlupfgeschwindigkeit, Schlupfrate, Fehlbildungsrate und Herzschlagrate bestimmt. 7 Tage nach Befruchtung werden die Tiere sowohl auf ihren Stressproteingehalt als auch auf Gewebeschäden hin untersucht.

In einem ersten Versuch wurden verschiedene Wasserproben von der Schussen und eine Probe aus der Argen kurz nach Zusammenfluss von oberer und unterer Argen untersucht. Die Probenahme erfolgte am 13. 8. 2008 bei mittlerem Hochwasser.

Die Proben sind wie folgt codiert:

P2-A: Obere Argen bei Wangen vor Zusammenfluss mit unterer Argen (wird dann zur vereinigten Argen). Diese Probenstelle sollte als Referenz betrachtet werden.

P4-S: KA Ablauf Langwiese (Abwasserzweckverband Mariatal), genommen direkt in der KA, vor Flockungsfiltration (war an diesem Tag außer Betrieb), d.h. Probe entspricht dem Ablauf des Einleiters.

P5-S: Schussen, Probe von Brücke 1 km unterhalb KA Langwiese („Weiler“, zwischen Ravensburg und Meckenbeuren); 10-15 km vor Mündung der Schussen in Bodensee.

P7-S: Schussen nach KA-Ablauf Eriskirch (mündungsnächste Brücke, direkt von der Brücke aus genommen).

Die ersten noch sehr vorläufigen Ergebnisse dieser Untersuchungen (Abb. 11-15) weisen darauf hin, dass in den Ansätzen mit Proben von unterhalb der Kläranlagen Langwiese und Eriskirch der Schlupf von Zebraäbrblingsembryonen verzögert und die Schlupfrate reduziert ist. Gleichzeitig treten auch fehlgebildete Embryonen auf. Dies ist allerdings auch bei Exposition mit Wasser aus der Argen der Fall. Für diese Probe wurde eine leichte Verzögerung des Schlupfzeitpunktes und des Schlupferfolgs beobachtet. Die Probe, die direkt im Ablauf der Kläranlage Langwiese entnommen wurde, führte zu keinen Missbildungen, der Schlupf erscheint anfänglich verzögert, die Schlupfrate entspricht allerdings derjenigen der Kontrolle. Die Herzschlagrate wurde durch keine Probe beeinflusst.

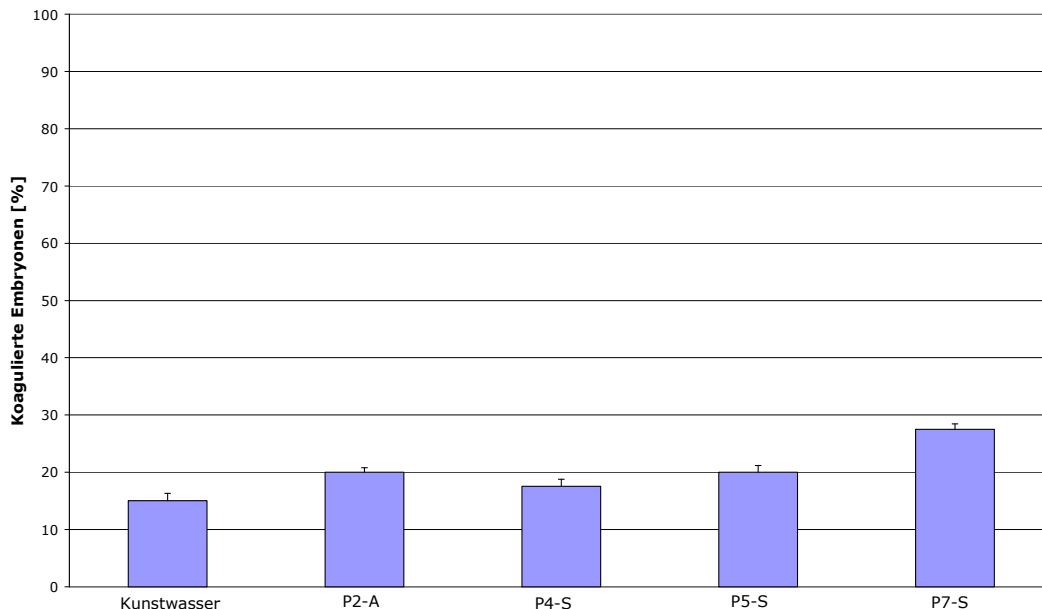


Abb. 11: Prozentualer Anteil fehlgebildeter Embryonen nach 96 h (M. Schneider & R. Triebskorn, unveröffentlicht)

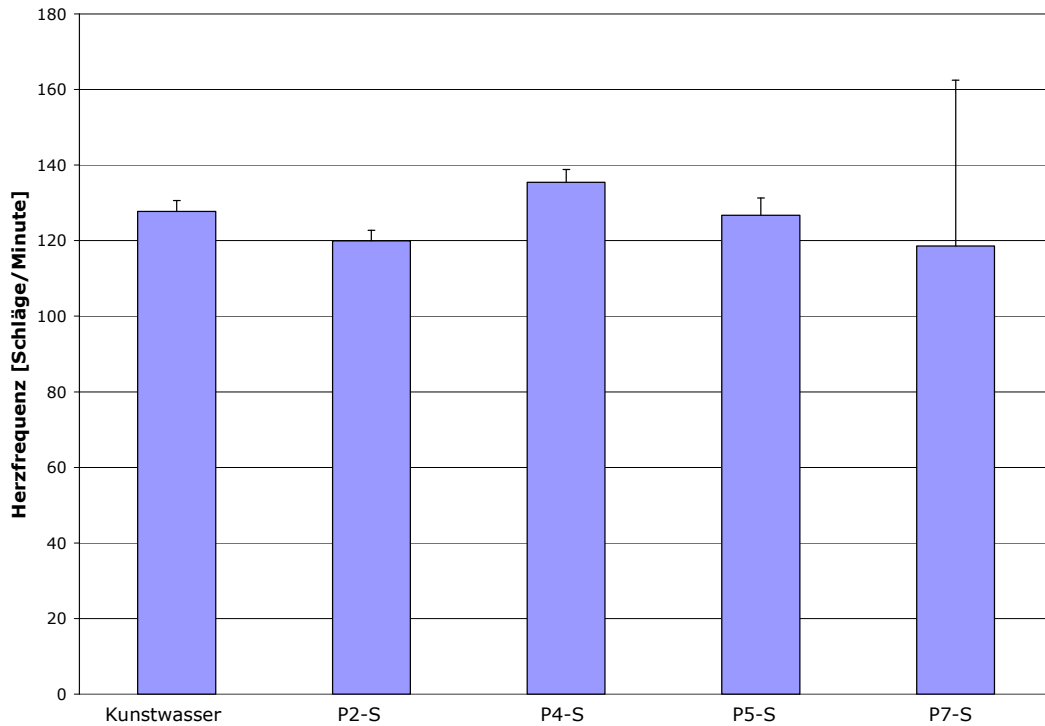


Abb. 12: Herzfrequenz nach 48 h (M. Schneider & R. Triebskorn, unveröffentlicht).

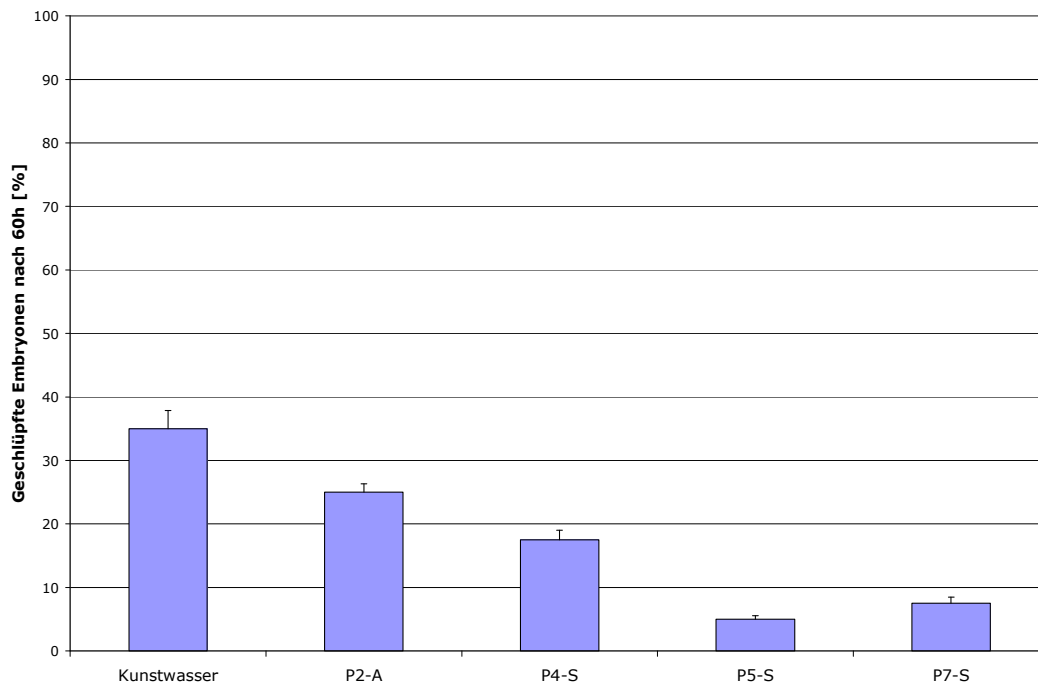


Abb. 13: Prozentualer Anteil geschlüpfter Embryonen nach 60 h (M. Schneider & R. Triebskorn, unveröffentlicht).

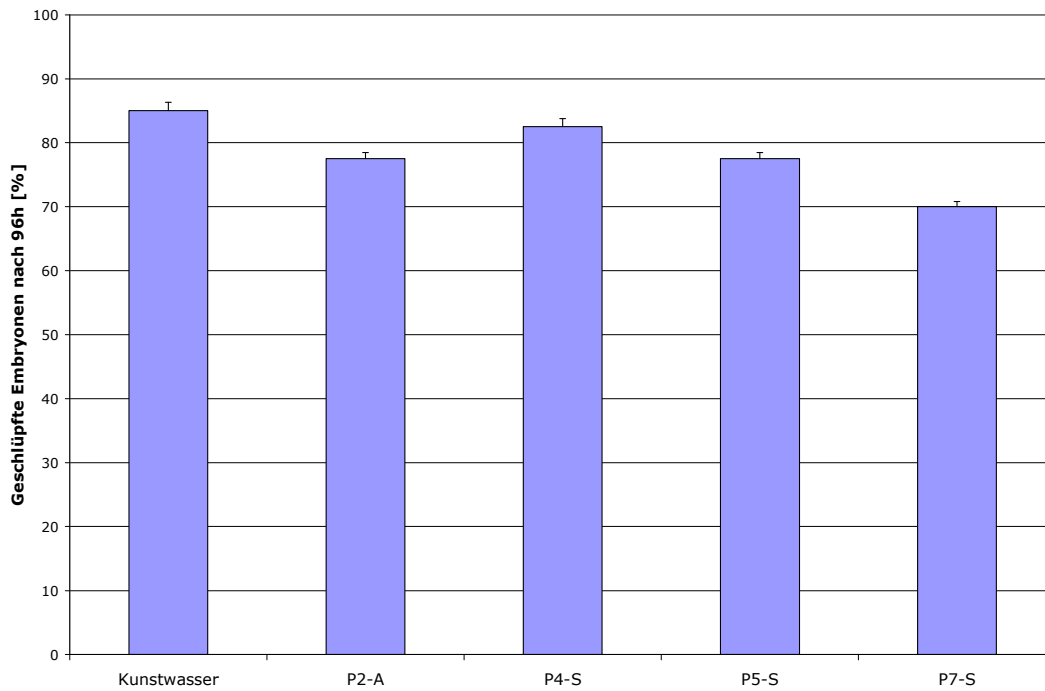


Abb. 14: Prozentualer Anteil geschlüpfter Embryonen nach 96 h (M. Schneider & R. Triebskorn, unveröffentlicht).

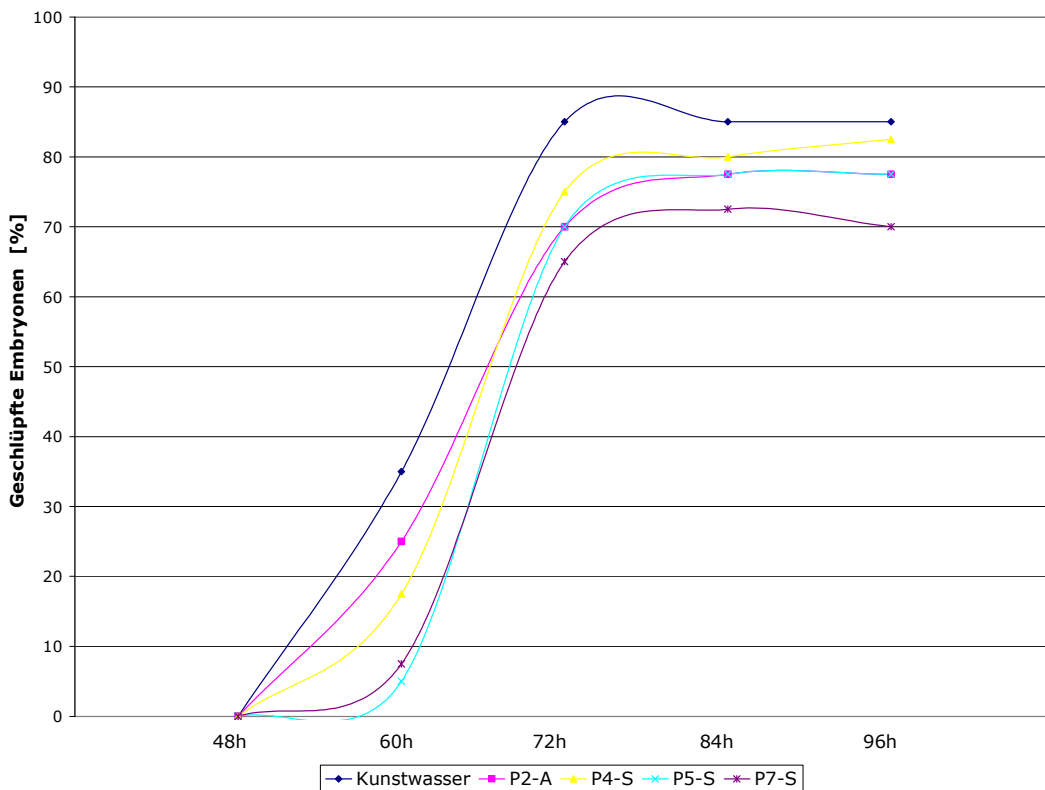


Abb. 15: Schlupfverlauf bis 96 h (M. Schneider & R. Triebskorn, unveröffentlicht).

I. Zusammenfassende Bewertung Mikroverunreinigungen und ökotoxikologische Tests

Obgleich für die drei Bäche kein vollständiger Datensatz für alle Chemikalien vorliegt, konnten für insgesamt 7 Stoffgruppen Messwerte für mindestens ein Gewässer eingeordnet und bewertet werden. Zusätzlich wurden ökotoxikologische Wirktests mit Wasserproben und/oder Wasserextrakten von den drei Testbächen bewertet.

Insgesamt wurden 79 Chemikalien in mindestens einem der drei Bäche nachgewiesen. Hiervon lagen die Konzentrationen von 35 Einzelstoffen über oder im Bereich formulierter Zielvorgaben für aquatische Lebensgemeinschaften.

In der Argen wurden insgesamt 35 Stoffe, in der Schussen 70 und in der Seefelder Aach 38 Substanzen nachgewiesen (Abb. 16, Tab. 27). Hiervon lagen in Argen und Seefelder Aach ca. 30 Substanzen, in der Schussen 45 Substanzen in Konzentrationsbereichen weit unterhalb formulierter Richtwerte. In der Argen lagen die Konzentrationen von 3, in der Schussen von 24 und in der Seefelder Aach von 9 Substanzen nahe oder über den in der Literatur genannten Richtwerten. (Abb. 16, 17, Tab. 27).

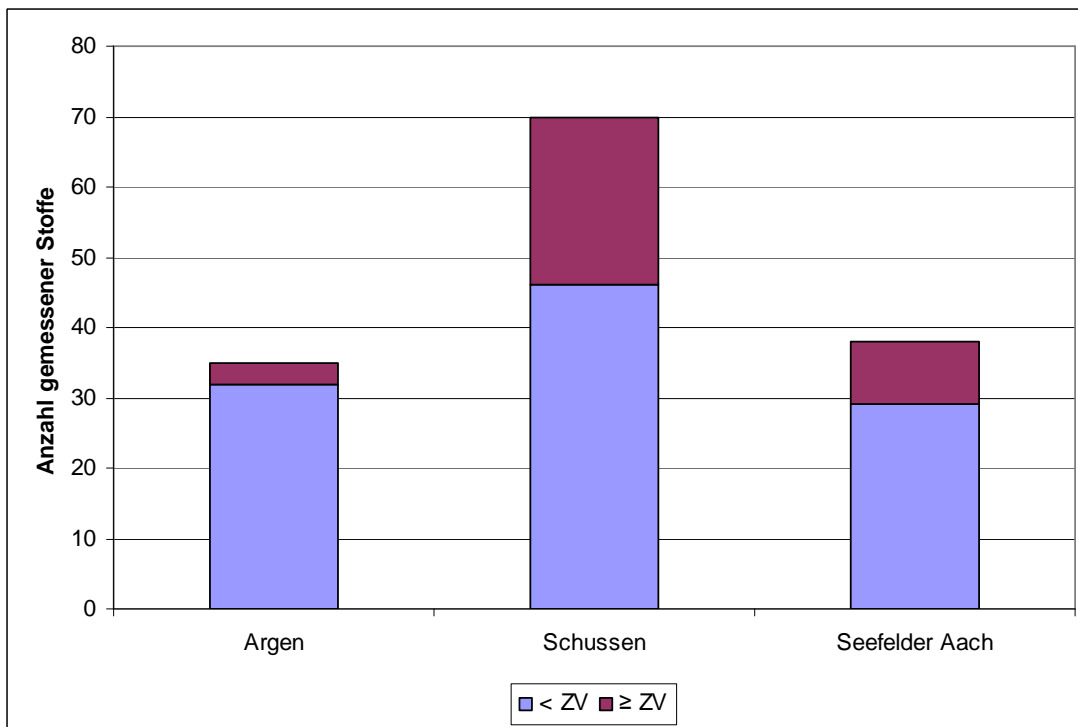


Abb. 16: Anzahl der nachgewiesenen Schadstoffe in den drei Testbächen, jeweils oberhalb und unterhalb formulierter Zielvorgaben

Tab. 27: Zusammenfassung der Konzentrationen an Mikroverunreinigungen in den drei Testbächen aufgeschlüsselt nach Substanzgruppen. (-: keine Daten vorhanden)

	Argen < ZV	Argen ≥ ZV	Schussen < ZV	Schussen ≥ ZV	Seefelder Aach < ZV	Seefelder Aach ≥ ZV
Pflanzenschutzmittel	11	2	14	4	16	5
Arzneimittel und östrogenartige Stoffe	6	0	19	10	8	1
Komplexbildner	2	0	1	3	-	-
Metalle	4	1	4	2	3	1
Industriechemikalien	7	0	5	5	2	2
PFT	2	0	2	0	-	-
PBDE	-	-	1	0	-	-

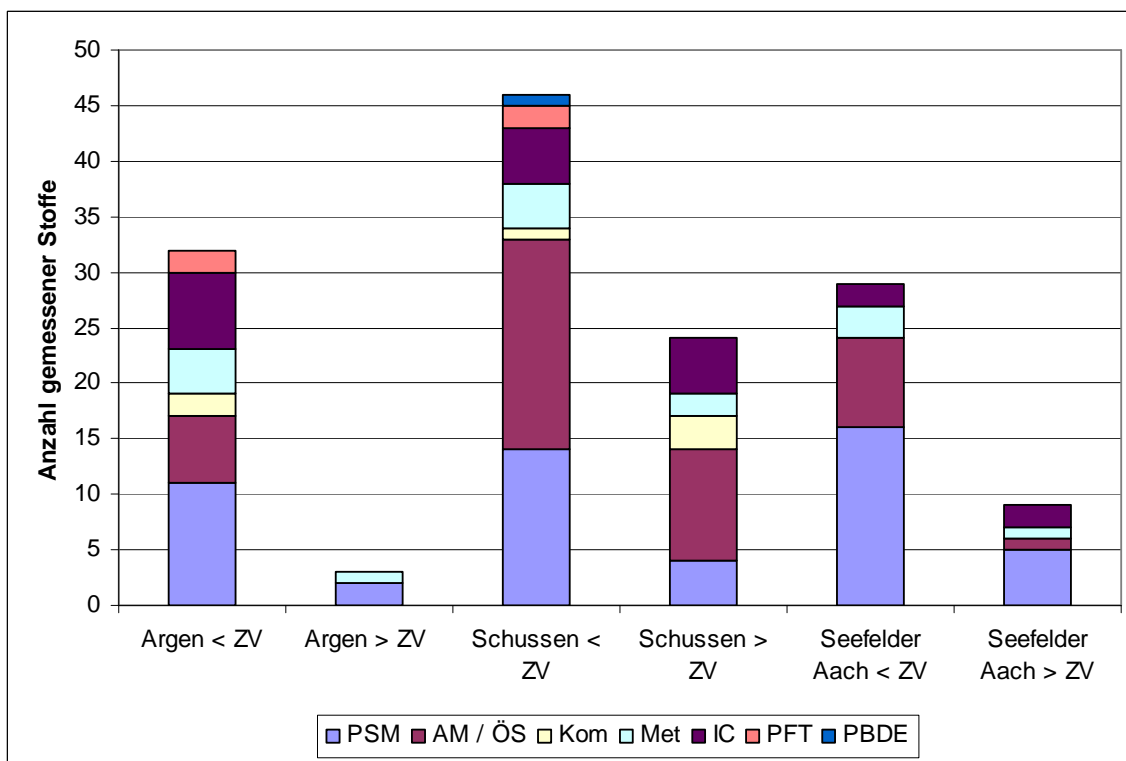


Abb. 17: Anzahl der nachgewiesenen Schadstoffe in den drei Testbächen, jeweils oberhalb und unterhalb formulierter Zielvorgaben, aufgeschlüsselt nach Substanzgruppen (PSM: Pflanzenschutzmittel; AM: Arzneimittel; ÖS: östrogenartige Substanzen; Kom: Komplexbildner; Met: Metalle; IC: Industriechemikalien; PFT: Polyfluorierte Tenside; PBDE: Polybromierte Diphenylether)

Nach der EU Richtlinie 2000/60/EG (EU, 2008a) und WRRL werden insgesamt 33 Substanzen als prioritär eingestuft. Von diesen 33 prioritären Stoffen wurden 16 Substanzen in Argen, Schussen und/oder Seefelder Aach nachgewiesen (Atrazin, BDPE, Benzol, Blei, Cadmium, 1,2-Dichlorethan,

Dichlormethan, Diuron, Isoproturon, Nickel, Nonylphenol, Octylphenol, Simazin, Trichlormethan, Tetrachlorethen, Tetrachlormethan). Zusätzlich wurden vier Stoffe gefunden, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritäre Stoffe“ oder „prioritäre gefährliche Stoffe“ zu unterziehen sind (Bisphenol A, EDTA, Mecoprop, PFOS) (Tab. 28). Von diesen insgesamt 20 Substanzen gelten drei Stoffe (PBDE, Cadmium und Nonylphenol) als „prioritäre, gefährliche Stoffe“ (EU, 2008a). Neun der 20 Stoffe wurden in mindestens einem der drei Bäche in Konzentrationen nachgewiesen, die über oder im Bereich von in der Literatur formulierten oder auf Basis von Biomarkerantworten errechneten Zielvorgaben für Oberflächengewässer liegen. (Cadmium, Nonylphenol, Atrazin, Diuron, Isoproturon, Simazin und Octylphenol, Bisphenol A, EDTA). Im Vergleich mit den verschiedenen UQN und ZV ergibt sich folgendes Bild:

Über Zielvorgabe WRRL/EU (2008): 2 Substanzen (Cadmium, EDTA)

Über ZV Literatur plus Biomarker: 9 Substanzen (Atrazin, Cadmium, Diuron, Isoproturon, Nonylphenol, Octylphenol, Bisphenol A, EDTA, Mecoprop)

Nur über ZV Biomarker: 1 Substanz (Isoproturon)

Nur über ZV Literatur: Diuron, Octylphenol, EDTA, Mecoprop

Tab.28: Vergleich der UQN laut WRRL und EU (2008a) mit ZV aus der Literatur und errechneten ZV auf der Basis von Biomarkerstudien für „prioritäre Stoffe“ nach WRRL /EU 2008-11-07 und Stoffe, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritäre Stoffe“ oder „prioritäre gefährliche Stoffe“ zu unterziehen sind.

Wirkstoff	Prioritär gefährlicher Stoff	UQN WRRL [µg/L]	UQNEU (2008a) [µg/L]	Niedrigste ZV Literatur [µg/L]	ZV nach Biomarker [µg/L]	Messwerte max. [µg/L]
Atrazin		1	0,6	0,01	0,05	0,01
BDPE (Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-BDE)	x	0,5	0,0005		0,0005	0,000034
Benzol		80	10	10	-	0,04
Blei		11	7,2	-	-	-
Cadmium	x	1	0,08- 0,25	0,07	0,02	0,1
1,2-Dichlorethan		10	10	2	-	0,04
Dichlormethan		10	20	10	-	0,03
Diuron		0,2	0,2	0,006	0,34	0,11
Isoproturon		0,2	0,3	0,1	0,01	0,06
Nickel		-	20	4,4	13,4	4,2

Nonylphenol	x	0,3	0,3	0,0033	0,01	0,16
Octylphenol		1	0,1	0,01	0,1	0,09
Simazin		1	1	0,06	0,01	0,04
Tetrachlormethan		12	12	7	-	0,04
Tetrachlorethen		10	12	40	-	0,01
Trichlormethan		12	2,5	0,8	-	0,02
Bisphenol A*		1,6		0,0008	0,1	0,41
EDTA*		10	-	10	100	33
Mecoprop*		-	-	0,1	220	0,16
PFOS*		-	-	1,2	1	0,004

*Stoffe, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „Prioritäre Stoffe“ oder „Prioritäre Gefährliche Stoffe“ zu unterziehen sind

Aus dem Vergleich der der Literatur entnommenen mit auf Basis von Biomarkerantworten errechneten Zielvorgaben ist zu schließen, dass die in der Literatur formulierten und in Datenbanken (z.B. ETOX des Umweltbundesamtes) eingegangenen Zielvorgaben Antworten von Nicht-Standardtests mittlerweile vielfach berücksichtigt haben.

Schließt man in einem nächsten Schritt Stoffe in die Bewertung ein, die nach WRRL und EU (2008a) nicht als prioritär gelten, aber in relevanten Konzentrationen in den drei Testbächen nachgewiesen wurden, ergeben sich 35 relevante Mikroschadstoffe für die drei Testbächen. Diese sind in Tab. 29 zusammengefasst, wobei die Relevanz wie folgt bewertet wurde:

1: Relevanz mittel (Messwerte > 1/3 der oder gleich ZV)

2: Relevanz hoch (Messwerte < Faktor 3 über ZV)

3: Relevanz sehr hoch (Messwerte ≥ Faktor 3 über ZV)

Schließlich wurde pro Substanzgruppe der prozentuale Anteil an Relevanzpunkten wie folgt errechnet:

% Relevanzpunkte: $(\text{Summe der Relevanzpunkte pro Substanzklasse}) \times 100 \times (\text{Summe der möglichen Relevanzpunkte})^{-1}$.

Für die drei Bäche ergibt sich folgendes Bild:

Argen: 5 Stoffe von Relevanz**Von sehr hoher Relevanz:** Fenitrothion, Kupfer**Von mittlerer Relevanz:** Malathion, Bromdichlormethan, Nickel**Schussen:** 31 Stoffe von Relevanz**Von sehr hoher Relevanz:** Diuron, Clarithromycin, Erythromycin, 17- β -Östradiol, Östron, EE₂, β -Sitosterol, Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenoxyessigsäure, 4-Octylphenol, EDTA, DTPA, KPDA, Kupfer**Von hoher Relevanz:** Mecoprop, Diclofenac, Carbamazepin, Chloramphenicol, Sulfamethoxazol, 4-Nonylphenol-diethoxylat, Zink**Von mittlerer Relevanz:** 2,4-DP, MCPA, Propiconazol, Atrazin, Simazin, Terbutryn, Bromdichlormethan, Cadmium, Nickel**Seefelder Aach:** 17 Stoffe von Relevanz**Von sehr hoher Relevanz:** Diuron, Bisphenol A, 4-Nonylphenol, Kupfer**Von hoher Relevanz:** 2,4-DP, MCPA, Propiconazol, 17- β -Östradiol**Von mittlerer Relevanz:** Isoproturon, Pirimicarb, Atrazin, Terbutryn, Diclofenac, Carbamazepin, β -Sitosterol, 4-Octylphenol, Nickel

Tab. 29: Substanzen mit Relevanz in den drei Testgewässern. 1: Relevanz mittel (Messwerte > 1/3 der oder gleich ZV); 2: Relevanz hoch (Messwerte < Faktor 3 über ZV); 3: Relevanz sehr hoch (Messwerte \geq Faktor 3 über ZV); -: nicht nachweisbar oder Messwert nicht relevant; 0: keine Daten vorhanden; %Relevanzpunkte: Summe der Relevanzpunkte pro Substanzklasse x 100 x Summe der möglichen Relevanzpunkte⁻¹.

Wirkstoff	Argen	Schussen	Seefelder Aach
PSM			
2,4-DP	-	1	2
Isoproturon	-	-	1
Mecoprop	-	2	-
MCPA	-	1	2
Propiconazol	-	1	2
Pirimicarb	-	-	1
Atrazin	-	1	1
Simazin	-	1	-
Diuron	-	3	3
Terbutryn	-	1	1
Fenitrothion	3	-	-

Malathion	1	-	-
% Relevanzpunkte	11%	31%	36%
Arzneimittel/Östrogene			
Diclofenac	-	2	1
Carbamazepin	-	2	1
Chloramphenicol	-	2	-
Clarithromycin	-	3	-
Erythromycin	-	3	-
Sulfamethoxazol	-	2	-
17- β -Östradiol	-	3	2
Östron	-	3	-
EE2	-	3	-
β -Sitosterol	0	3	1
% Relevanzpunkte	0%	87%	17%
Industriechemikalien			
Bromdichlormethan	1	1	0
Bisphenol A	0	3	3
4-Nonylphenol	0	3	3
4-Nonylphenol-diethoxylat	0	2	-
4-Nonylphenoxyessigsäure	0	3	0
4-Octylphenol	0	3	1
% Relevanzpunkte	6%	83%	39%
Komplexbildner			
EDTA	-	3	0
DTPA	-	3	0
KPDA	-	3	0
% Relevanzpunkte	0%	100%	-
Metalle			
Cadmium	-	1	-
Kupfer	3	3	3
Nickel	1	1	1
Zink	-	2	-
% Relevanzpunkte	33%	58%	33%

Trotz der geringen Konzentrationen, in denen polyfluorierte Tenside und polybromierte Flammschutzmittel in den drei Testbächen vorkommen, sollten diese beiden Substanzgruppen aufgrund ihrer Persistenz in der Umwelt und möglichen hormonellen Wirkungen, die durch sehr geringe Konzentrationen ausgelöst werden und ggf. erst in Folgegenerationen von Relevanz sein können, in

künftigen Studien nicht außer acht gelassen werden. Für beide Substanzgruppen fehlen bislang ausführliche Daten zu möglichen endokrinen Effekten bei einheimischen Organismen fast völlig. Diese könnten durch den Nachweis von Vitellogenin bei Männchen sowohl bei vertebraten als auch invertebraten Tieren nachgewiesen werden (Matozzo et al., 2007). Auch histopathologische Veränderungen von Gonaden können bei Wirbeltieren und Wirbellosen sehr gut über mögliche hormonelle Effekte informieren (Schirling et al. 2006).

Generell sollte auch der Bedeutung der möglichen Mischungstoxizität der einzelnen Substanzen große Beachtung geschenkt werden. Wie für die Pflanzenschutzmittel und Arzneimittel ausführlich diskutiert, ist über Wechselwirkungen verschiedener Substanzgruppen miteinander bislang sehr wenig bekannt, und Modelle berücksichtigen fast ausschließlich die Wechselwirkung von Substanzen mit gleichen Wirkmechanismen. Hierbei wird bei gleichem Wirkmechanismus Wirkungssadditivität angenommen. Es ist allerdings bekannt, dass auch geringe, allein nicht wirksame Konzentrationen von Einzelsubstanzen in Kombination zu einer deutlichen Toxizität führen, und Substanzen mit unterschiedlichem Wirkmechanismus interferierend agieren können. Zu solchen unabhängigen Wirkungen existieren bislang allerdings kaum Methoden zur Vorhersage der Mischungstoxizität.

Aufgrund der hohen Wahrscheinlichkeit, dass in Schussen und Seefelder Aach Mischungseffekte von großer Bedeutung sind, sollte die Abschätzung des toxischen Potentials in diesen Gewässern möglichst freilandbezogen geschehen und in erster Linie an nativen Wasser- und Sedimentproben erfolgen. Als Ergänzung könnten Mischungseffekte von in den jeweiligen Bächen hochrelevanten Stoffen miteinander auch experimentell im Labor überprüft werden. Neben etablierten Testorganismen (Zebrabärbling) sollten unbedingt auch in den Gewässern heimische Organismen auf Effekte unterschiedlicher Niveaus untersucht werden (Embryonalentwicklung, Stressproteine, Gewebeintegrität, Vitellogenin). Die bislang durchgeführten ökotoxikologischen Untersuchungen mit Wasserproben nutzten relativ unsensitive Systeme zum Nachweis genereller Toxizität sowie sensitive Nachweismethoden für endokrine Potentiale, die zudem auf Störungen durch Matrixeffekte sehr empfindlich reagierten. Zudem wurden vor allem Wasserextrakte untersucht.

Insgesamt hat sich auch gezeigt, dass die Sensitivitäten verschiedener Organismen und Testsysteme für bestimmte Stoffe sehr stark variieren. Sehr auffällig ist dies bei Arzneimitteln, für die aus akuten oder chronischen Standardtests selbst mit einem Sicherheitsfaktor von 1000 PNECs abgeleitet würden, bei denen bei einheimischen Fischen noch deutliche Schäden zu erwarten wären. Für

Arzneimittel ist deshalb derzeit auch angedacht, einerseits in einem ersten Schritt eine Abwägung der möglichen spezifischen Wirkungen vorzunehmen und zweiten den Sicherheitsfaktor für die Errechnung von PNECs aus Standardtests zu erhöhen (Ferrari et al., 2004).

Für die Zukunft wäre es insgesamt von großer Bedeutung, dass harmonisierte Zielvorgaben in die WRRL eingingen.

7. Kläranlagentechnologie

Kläranlagen an Argen, Schussen und Seefelder Aach

Ausführliches Datenmaterial zu den Kläranlagen an Argen, Schussen und Seefelder Aach wurden freundlicherweise von Herrn Hans-Joachim Vogel, Regierungspräsidium Tübingen, Referat 54.3 zur Verfügung gestellt. Informationen zu den einzelnen Kläranlagen (Name, ggf. synonyme Bezeichnungen, Landkreis, Einleitungsstelle, Einwohnergleichwerte sowie Leistungsfähigkeit hinsichtlich Stickstoff- und Phosphateliminierung sind in Tab. 30 und 31 zusammengestellt. Kläranlagen mit >10 000 EWG sind grau hervorgehoben.

Tab. 30: Lage der Kläranlagen, Einleitungsstelle und Einwohnergleichwerte (EWG):
Abkürzungen: BS: Bodensee; BSK: Bodenseekreis ;LR: LR; SKA: Sammelkläranlage;

Flussgebiet	Kläranlage	Landkreis	Einleitungsstelle	EWG (x1000)
Argen	SKA APFLAU	LRA BKS	Argen	5,6
Argen	SKA WANGEN	LR Ravensburg	Argen	67,3
Argen	SKA EGLOFS	LR Ravensburg	Argen	1,7
Argen	SKA EISENHARZ	LR Ravensburg	Hochberger Gieß- bach	2
Argen	SKA DÜRREN	LR Ravensburg	Untere Argen	4,7
Argen	SKA RIED (AZV Untere Argen)	LR Ravensburg	Untere Argen	30,7
Argen	SKA BLIDERAZ- HOFEN	LR Ravensburg	Bliderazhofener Bach	3,2
Argen	SKA VOGT	LR Ravensburg	Haslach	9,7
SUMME EWG Argen				124,9
Schussen	SKA LANGWIESE (AZV Mariatal)	LR Ravensburg	Schussen	169,5
Schussen	SKA AULENDORF	LR Ravensburg	Schussen	7,1
Schussen	SKA ERISKIRCH (AZV Unteres Schussental)	LR BSK	Schussen	40,5
Schussen	SKA BAD SCHUSSENRIED	LR Biberach	Schussen	12,8
Schussen	SKA ETTISHOFEN (AZV mittleres Schussental)	LR Ravensburg	Schussen	30,6
Schussen	SKA EBERSBACH	LR Ravensburg	Booser Ach	2,4
Schussen	SKA BOMS	LR Ravensburg	Schwarzenbach	0,4

Schussen	SKA ALTSHAUSEN	LR Ravensburg	Mühlbach	4,4
Schussen	SKA HERATSKIRCH	LR Sigmaringen	Mühlbach	0,2
Schussen	SKA HAGGENMOOS	LR Ravensburg	Wustgraben	0,4
Schussen	SKA EBENWEILER	LR Ravensburg	Mühlbach	1,2
Schussen	SKA BAD WALDSEE	LR Ravensburg	Steinach	23,2
Schussen	SKA REUTE	LR Ravensburg	Durlesbach	4,6
Schussen	SKA FRONHOFEN	LR Ravensburg	NN-CV3	1,4
Schussen	KA PAPIERFABRIK BAIENFURT	LR Ravensburg	Wolfegger Ach	80,6
Schussen	SKA KISSLEGG	LR Ravensburg	Wolfegger Ach	13,8
Schussen	SKA BERGATREUTE	LR Ravensburg	Wolfegger Ach	4,7
Schussen	SKA WOLFEGG	LR Ravensburg	Wolfegger Ach	3,5
Schussen	SKA SCHLIER	LR Ravensburg	Scherzach	8,4
Schussen	SKA BODNEGG	LR Ravensburg	Kreuzmoosbach	6,0
SUMME EWG Schussen				415,7
Seefelder Aach	SKA TAISERSDORF	LR BSK	Seefelder Aach	0,6
Seefelder Aach	SKA HERMANNBERG	LR BSK	Seefelder Aach	0,2
Seefelder Aach	SKA BUGGENSEGEL	LR BSK	Seefelder Aach	11,2
Seefelder Aach	SKA FRICKINGEN	LR BSK	Seefelder Aach	9,5
Seefelder Aach	SKA GRASBEUREN	LR BSK	Seefelder Aach	11
Seefelder Aach	SKA AACH-LINZ	LR Sigmaringen	Seefelder Aach	1,3
Seefelder Aach	SKA HERDWANGEN	LR Sigmaringen	Herdenbach	1,4
Seefelder Aach	SKA HATTENWEILER	LR BSK	Furtbach	0,5
Seefelder Aach	SKA SCHÖNACH	LR Sigmaringen	Furtbach	1,9
Seefelder Aach	SKA UNTER- SIGGINGEN	LR BSK	Deggenhauser Aach	6
SUMME EWG Seefelder Aach				43,6

Die Tabelle macht deutlich, dass die Frachten an geklärtem Abwasser in der Schussen diejenigen in der Argen und v.a. der Seefelder Aach bei weitem übersteigen. Die Kläranlagen an der Schussen versorgen ca. 10x mehr EWG als diejenigen an der Seefelder Aach und etwas mehr als 3x so viele EWG wie die Kläranlagen an der Argen.

Tab. 31. Abwasserreinigungsstufen in den Kläranlagen an Argen, Schussen und Seefelder Aach

Kläranlage	Nitrifikation	Denitrifikation	Phosphor- elimination	Flockungs- filtration
ARGEN				
SKA APFLAU	X	X	X	
SKA WANGEN	X	X	X	X
SKA EGLOFS	X	X	X	
SKA EISENHARZ	X	X	X	
SKA DÜRREN	X	X	X	
SKA RIED AZV Untere Argen)	X	X	X	X
SKA BLIDERAZHOFEN	X	X	X	
SKA VOGT	X	X	X	
SCHUSSEN				
SKA LANGWIESE (AZV Mariatal)	X	X	X	X
SKA AULENDORF	X	X	X	
SKA ERISKIRCH (AZV Unteres Schussental)	X	X	X	X
SKA BAD SCHUSSENRIED	X	X	X	
SKA ETTISHOFEN (AZW mittleres Schussental)	X	X	X	
SKA EBERSBACH	X	X	X	
SKA BOMS	X		X	
SKA ALTSHAUSEN	X	X	X	
SKA HERATSKIRCH	X			
SKA HAGGENMOOS	X		X	
SKA EBENWEILER	X		X	
SKA BAD WALDSEE	X	X	X	
SKA REUTE	X	X	X	
SKA FRONHOFEN		X	X	
KA Papierfabrik	X	X		
SKA KISSLEGG	X	X	X	
SKA BERGATREUTE	X	X	X	
SKA WOLFEGG	X	X	X	
SKA SCHLIER	X	X	X	
SKA BODNEGG	X	X	X	

SEEFELDER AACH				
SKA TAISERSDORF	X		X	
SKA HERMANNBERG	X		X	
SKA BUGGENSEGEL	X	X	X	
SKA FRICKINGEN	X	X	X	
SKA GRASBEUREN	X	X	X	
SKA AACH-LINZ	X	X	X	
SKA HERDWANGEN	X	X	X	
SKA HATTENWEILER	X			
SKA SCHÖNACH	X	X	X	
SKA UNTER- SIGGINGEN	X	X	X	

Argen

An die Untere Argen sind zwei, an die Vereinigte Argen drei Kläranlagen angeschlossen, in Nebengewässer der Argen leiten drei weitere kleinere Kläranlagen ein. SKA Wangen und SKA Ried (AZV Mittleres Schussental) versorgen > 10 000 EWG. In allen Kläranlagen findet Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphoreliminierung statt. Die beiden großen Kläranlagen sind zusätzlich mit Flockungsfiltration ausgerüstet.

Schussen

In die Schussen leiten 5 Kläranlagen direkt ein, hiervon 4 mit >1 000 EWG (SKA Langwiese, Eriskirch, Ettishofen, Bad Schussenried). In Nebengewässer der Schussen leiten zusätzlich 15 SKA ein, hiervon drei mit >10 000 EWG (Bad Waldsee, Kisslegg, Papierfabrik).

In allen direkt an die Schussen angeschlossenen Kläranlagen findet Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphoreliminierung statt, die Kläranlagen Langwiese (AZV Mariatal) und Eriskirch (AZV Unteres Schussental) verfügen zusätzlich über Flockungsfiltration. Ca. 70 % der Fracht der Kläranlage Ettishofen (AZV Mittleres Schussental) stammt aus der Papierfabrik Mochenwangen (Vogel, pers. Mitteilung).

Neun der an die Nebengewässer angeschlossenen SKA sind komplett für Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphoreliminierung ausgerüstet (hierunter die beiden größeren SKA Bad Waldsee und Kisslegg). In der SKA Fronhofen fehlt die Nitrifikationsstufe, in den SKA Boms, Heratskirch, Haggenmoos und Ebenweiler die Denitrifikationsstufe und in der SKA Heratskirch zusätzlich auch

die Phosphorelimination. Bei der Betriebskläranlage der Papierfabrik Stora Enso in Baienfurt handelt es sich um eine rein biologische Anlage, die zum 15. Dezember dieses Jahres stillgelegt wird.

Seefelder Aach

An die Seefelder Aach sind 6 Kläranlagen direkt angeschlossen, hiervon 2 mit >10 000 EWG (SKA Buggensegel, SKA Grasbeuren). Beide großen SKA besitzen keine Flockungsfiltration. In Nebengewässer der Seefelder Aach leiten 4 weitere kleine SKA ein.

In vier der in die Seefelder Aach direkt einleitenden SKA findet Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphoreliminierung statt, bei zwei (SKA Taisersdorf, Hermannsberg) fehlt die Denitrifikationsstufe.

Drei an den Nebengewässern der Seefelder Aach angeschlossenen SKA verfügen über Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphoreliminierung, in der SKA Hattenweiler fehlt die Stufe der Denitrifikation und Phosphoreliminierung.

Insgesamt verfügen an den drei Gewässern alle großen Kläranlagen >10 000 EWG (mit Ausnahme der Industriekläranlage der Firma Stora Enso an der Schussen) über Nitrifikation, Denitrifikation und Phosphoreliminierung, an Argen und Schussen die jeweils größten SKA zusätzlich über Flockungsfiltration (Tab. 31, 32) Die kleineren Kläranlagen mit schlechterem Ausbau an Schussen und Seefelder Aach sind in Tab. 32 zusammengefasst. Zudem sind die Kläranlagen mit Flockungsfiltration in dieser Tabelle aufgeführt.

Tab. 32: Besonderheiten der Kläranlagen an Argen, Schussen und Seefelder Aach

	Argen	Schussen	Seefelder Aach
Fehlende Nitrifikation	-	SKA Fronhofen	
Fehlende Denitrifikation	-	SKA Boms SKA Heratskirch SKA Haggenmoos SKA Ebenweiler	SKA Taisersdorf SKA Hermannsberg SKA Hattenweiler
Fehlende Phosphoreliminierung	-	SKA Heratskirch Papierfabrik?	SKA Hattenweiler
Zusätzliche Flockungsfiltration	SKA Wangen SKA Ried	SKA Langwiese SKA Eriskirch	

Als Quellen für die Belastung der Bäche mit Mikroschadstoffen sollten neben den Kläranlagen selbst auch die zahlreichen Regenüberlaufbecken bzw. Regenüberläufe nicht unerwähnt bleiben. So sind zum Beispiel im gesamten Einzugsgebiet des AZV Mariatal 24 Regenüberlaufbecken (RÜB) mit insgesamt ca. 18 100 m³ Nutzinhalt vorhanden, im Einzugsgebiet des AZV Unteres Schussental gibt es 10 RÜBs und 3 RÜs. In diesen RÜBs wird das Regenwasser vorbehandelt und später dem Klärwerk zugeführt. Das mechanisch gereinigte Abwasser wird, so die Information vom AZV Mariatal, wenn das Fassungsvermögen der zum Klärwerk führenden Rohrleitungen überschritten ist, dem nächsten Gewässer zugeleitet (http://www.azv-mariatal.de/subframe_klaer.htm).

Möglichkeiten der Eliminierung von Mikroverunreinigungen über ergänzende Kläranlagentechnologien

Kommunale Kläranlagen gelten mit als wichtigste Haupteintragspfade für Pflanzenschutzmittel und Arzneimittel in Oberflächengewässer (z. B. Seel et al. 1996; Kratz et al. 2000; Honnen et al., 2001; Heberer, 2006). Beispielsweise wurden 1996 für die Nidda, einem Nebenfluss des Mains gezeigt, dass zwei Drittel der Pflanzenschutzmittelfrachten im Fluss auf Einträge durch kommunale Kläranlagen zurückzuführen sind (Seel et al., 1996). Für bestimmte Humanpharmazeutika, wie z.B. Carbamazepin oder Röntgenkontrastmittel ist mittlerweile bekannt, dass diese vom Klärprozess fast vollständig unbeeinflusst im Kläranlagenablauf wiedergefunden werden können, während andere Substanzen, wie der Blutfettsenker Bezafibrat oder die Schmerzmittel Paracetamol oder Acetylsalicylsäure sehr gut im Laufe der Abwasserreinigung eliminiert werden (Fent et al., 2006). Allerdings ist der Grad der Elimination von Mikroschadstoffen in konventionell ausgestatteten Kläranlagen durch biologischen Abbau und Adsorption an Klärschlamm verfahrensspezifisch von Kläranlage zu Kläranlage sowie von Wirkstoff zu Wirkstoff sehr stark unterschiedlich (KNAPPE, 2007), und wird auch durch Kläranlagen-spezifische Größen, wie z.B. die Verweilzeit des Belebtschlammes beeinflusst (Ternes et al., 2004). So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass die Eliminationsrate von Metallen (v.a. durch deren Adsorption an den Klärschlamm) stoffspezifisch zwischen 40% (für Nickel) und 80% (für Blei und Quecksilber) schwanken (ATV, 1999). Cadmium und Kupfer werden jeweils zu 50% eliminiert.

Durch Bilanzierung von Mikroschadstoffkonzentrationen im Zu- und Abläufen verschiedener Kläranlagen konnte mittlerweile für zahlreiche Stoffgruppen nachgewiesen werden, zu welchen Prozentsätzen sie aus dem Abwasser durch konventionelle Techniken eliminiert werden (LANUV,

2007). Es hat sich gezeigt, dass die Reinigungswirkung für viele Wirkstoffe zwar relativ hoch ist (z.B. für Nonylphenol fast 99%, Bisphenol A 75% - 92% [Weltin et al., 2003; Schröder, 2006]), dass aber die Restkonzentrationen im Abwasser und die in Folge auftretenden Konzentrationen in den Vorflutern in vielen Fällen Effektkonzentrationen für aquatische Organismen nicht unterschreiten und damit eine deutliche Gefährdung für Gewässerökosysteme darstellen. Dies ist auch, wie zuvor gezeigt, für zahlreiche Mikroschadstoffe in Schussen und Seefelder Aach der Fall. Im Sinne des nachhaltigen Schutzes wertvoller aquatischer Ökosysteme, wie sie der Bodenseeraum bietet, ist es deshalb erforderlich, entweder die Vermeidung der Emissionen dieser Stoffe an der Quelle durch Maßnahmen zu forcieren - dies ist offensichtlich im Laufe des Jahres 2008 den Behörden für die Emission von Komplexbildnern in die Schussen gelungen - oder aber die Reinigungseffizienz der Kläranlagen so zu optimieren, dass die Konzentrationen in den Vorflutern unter die Wirkschwellen fallen. Dies ist heutzutage weniger ein technisches als ein ökonomisches Problem, denn inzwischen stehen in der Abwasserreinigung einige neue wirksame Technologien zur Verfügung, durch die Spurenstoffe im Abwasser nachweislich fast vollkommen eliminiert werden können. Neben der Adsorptionsflockungsfiltration mit Aktivkohle sind in diesem Zusammenhang auch die Ozonierung sowie die Membran- oder Nanofiltration zu nennen. Allerdings gilt auch für diesen Bereich, dass nicht eine einzelne Methode das Gesamtproblem beheben kann, und dass die jeweilige Eliminationsleistung sowohl substanz- als auch konzentrationsabhängig ist.

Es konnte z.B. gezeigt werden, dass durch zusätzliche Aktivkohleflockungsfiltration (AFF) 99%-100% der östrogenen Gesamtaktivität im Abwasser zweier Kläranlagen so weit eliminiert werden konnten, dass die 17- β -Estradiol-Äquivalentkonzentration (EEQ) im Abwasser unter die Effektkonzentrationen endokrin wirkender Substanzen sank (Bolz et al., 2002). Hierbei zeigte sich, dass von den drei Schritten der AFF (1. Zusatz von Pulveraktivkohle im Kontakt- und Ausgleichsbecken, 2. Zusatz von Flockungshilfsmitteln zur Fällung der Aktivkohle, und 3. Filtration des Abwassers) nur im ersten und zweiten Schritt durch Sorption an die Aktivkohle und möglicherweise durch Mitreißen zusätzlich nicht sorbierter Partikel bei der Fällung das östrogene Potential drastisch vermindert wurde. Die Filtration selbst hatte keinen Effekt auf die Eliminationsleistung. Metzger et al. (2005) wiesen nach, dass durch AFF bis zu 94 Prozent bestimmter nicht-ionischer Röntgenkontrastmittel aus dem Abwasser entfernt werden können. Metzger (2008) berichtet von einer bis zu hundertprozentigen Eliminierung von Schmerzmitteln, Lipidsenkern, Antibiotika und β -Blockern aus dem Abwasser durch Aktivkohle. Sulfamethoxazol, Trimethoprim und die iodierten Röntgenkontrastmittel werden durch Aktivkohle allerdings nur mäßig sorbiert (LANUV, 2007).

Ähnliche Erfolge werden auch von der Ozonierung berichtet. Diclofenac, Carbamazepin und Metoprolol können durch Ozon bis zur Bestimmungsgrenze im Abwasser abgebaut (Metzger, 2008), und die Antibiotika Sulfamethoxazol und Erythromycin um über 99 % aus dem Wasser eliminiert werden. Die östrogene Aktivität des Abwassers wird im Vergleich zur konventionellen Behandlung durch Ozonbehandlung deutlich reduziert (LANUV, 2007). Problematisch ist bei der Ozonierung allerdings die Entstehung ggf. reaktiver Metabolite, deren toxikologische Eigenschaften derzeit überhaupt noch nicht bekannt sind.

Zur Effektivität von weiteren Verfahren, wie z.B. UV-Behandlung oder dem Einsatz von Membranfiltrationstechniken liegen insgesamt sehr viel weniger Daten als zur Ozonierung und Aktivkohlefiltration vor.

LANUV (2007) enthält eine tabellarische Zusammenstellung der Eignung verschiedener neuer Technologien im Vergleich zu konventionellen Methoden für die Entfernung von Mikroschadstoffen aus dem Klärwasser. Diese Tabelle ist hier als Abb. 18 integriert. Leider fehlen der Tabelle Informationen zur effektiven Eliminierung vieler Arzneimittel durch Aktivkohlefiltration.

Dennoch macht die Tabelle deutlich, dass viele v.a. in Schussen und Seefelder Aach vorkommende Spurenstoffe durch ergänzende Technologien fast vollständig aus dem Abwasser beseitigt werden könnten.

Bezüglich der Finanzierbarkeit solcher Zusatzmethoden wurden kürzlich drei unabhängige Gutachten vorgelegt, die besagen, dass die Kosten für die Aufrüstung herkömmlicher Kläranlagen mit Aktivkohle oder Ozonierung 2 bis maximal 4 Cent pro Kubikmeter Abwasser betragen würden. Hieraus ergäben sich für den Verbraucher bei einer Gebühr von 1-3 € pro Kubikmeter Abwasser lediglich 1-6% zusätzliche Kosten (Metzger, 2008).

Tabelle 34: Zusammenfassende Darstellung der Eliminationsgrade der umweltrelevanten Arzneistoffe durch verschiedene Abwasserbehandlungsverfahren (generalisierter Eliminationsgrad -: < 10 %, o: 10 - 50 %, +: 50 - 90 %, ++: > 90 %)

Substanzgruppe	Arzneistoff	konventionell	Membranbelebung	Ozonung	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	Aktivkohle	Verrieselung
Antibiotika	Ciprofloxacin	+						
	Clarithromycin	+		+ / ++				
	Erythromycin	o		++				
	Sulfamethoxazol	(o) +		++				-
	Trimethoprim	- / o		+				
Lipidsenker	Bezafibrat	(+) ++	(-) / ++	+				++
	Clofibrinsäure	- (o)	-	o				-
	Fenofibrinsäure	o (+)	++	+				
β-Blocker	Atenolol	-		+				
	Metoprolol	+		+ / ++				
	Sotalol			++				
Analgetika	Acetylsalicylsäure	+ / ++	++					
	Diclofenac	o (+)	o	++				+ / ++
	Ibuprofen	++	++	o / +				+ / ++
	Paracetamol	++	++					
	Phenazon	o						
Antiphlogistika	Indometacin	+		+ / ++				
	Propyphenazon							-
Antiepileptika	Carbamazepin	-	-	++				
Ulku-therapeutika	Ranitidin							
Broncholytika	Theophyllin							
Östrogene	17β-Estradiol	++	++	++			++	++
	17α-Ethinylestradiol	+ (++)	+ / ++	+ / ++			++	++
Röntgenkontrastmittel	Diatrizoat	-	-	-	o	o	o-	
	Iomeprol	-		o / +	+	+	+ / ++	
	Iopamidol	-	-	o / +	+	+	+ / ++	-
	Iopromid	-(+)	+	o / +	+	+	+	+
Zytostatika	Cyclophosphamid	o						
	Ifosfamid	-						

Abb. 18: Aus LANUV (2007) entnommene Tabelle 34 zur Darstellung der Eignung verschiedener Reinigungsverfahren für die Entfernung von Mikroschadstoffen aus dem Abwasser.

8. Zustand der Fischbestände

Laut WRRL sollen als biologische Qualitätskomponente für die Fließgewässerbewertung neben Phytoplankton, Makrophyten und Makrozoobenthos auch die Fischbestände, deren Artenzusammensetzung, Abundanzverhältnisse und Altersstruktur beurteilt werden. In diesem Zusammenhang wurde im Rahmen eines nationalen Verbundprojektes das deutschlandweit einsetzbare Bewertungsverfahren „FIBS“ (**f**ischbasiertes **B**ewertungssystem) entwickelt, das die Fischbestände referenzbezogen beurteilt, d.h., dass die Bewertung über den Vergleich der vorgefundenen Verhältnisse mit einem zu erstellenden, gewässerbezogenen Referenzzustand erfolgt (Dußling et al., 2004; 2005). Der vorhandene Fischbestand wird demnach mit dem unter natürlichen Bedingungen potentiell vorhandenen Fischbestand verglichen und beurteilt. Diese Referenzerstellung erfolgt für definierte Gewässerabschnitte bzw. für bestimmte Fließgewässertypen und –regionen.

Die Bewertung erfolgt durch Klassifizierung von 6 fischökologischen Qualitätsmerkmalen:

- (1) Arten- und Gildeninventar
- (2) Artenabundanz und Gildenverteilung
- (3) Altersstruktur
- (4) Migration
- (5) Fischregion
- (6) Dominante Arten

Die Gildenzugehörigkeiten der Fischarten und die zur Berechnung der Indizes (z.B. für „Migration“, „Fischregion“ oder „Dominante Arten“) notwendigen Informationen liegen in Form von deutschlandweit gültigen Tabellen vor.

Die Klassifizierung der Qualitätsmerkmale erfolgt dann dreistufig durch die Vergabe von 5, 3 oder 1 Punkt(en) wie folgt:

5: sehr guter ökologischer Zustand

3: guter ökologischer Zustand;

1: mäßiger oder **schlechterer** Zustand

Aus den Bewertungen der sechs Qualitätskriterien wird schließlich ein Gesamtmittel errechnet. Dieses Gesamtmittel nimmt dann einen Wert zwischen 1 und 5 an. Für die ökologische Klassifizierung des Gewässers gilt dann je nach Wert:

> **3,75**: Die Probestelle befindet sich im **sehr guten** ökologischen Zustand

2,51 – 3,75: Die Probestelle befindet sich im **guten** ökologischen Zustand

2,01 – 2,50: Die Probestelle befindet sich im **mäßigen** ökologischen Zustand

1,51 – 2,00: Die Probestelle befindet sich im **unbefriedigenden** ökologischen Zustand

1,00 – 1,50: Die Probestelle befindet sich im **schlechten** ökologischen Zustand

Weitere Details, das Handbuch zum Bewertungssystem, die Software sowie alle Abschlussberichte zu dem BMBF-Projekt sind der Homepage der Fischereiforschungsstelle Baden-Württemberg bzw. dem Bildungs- und Wissenszentrum Aulendorf (http://www.landwirtschaft-bw.info/servlet/PB/menu/1116288_11/index1057583835130.html) zu entnehmen.

Dieses fischbasierte Bewertungssystem wurde von Friese (2004) im Rahmen seiner Diplomarbeit an der Schussen erprobt.

Bewertet wurden fünf Probestellen im Unterlauf des Gewässers (unterhalb der Einleitung der Kläranlage Langwiese), die dem Wasserkörper 11/3 zuzurechnen sind, für den auch die Referenz erstellt wurde.

PS 1: 1000 m südlich von der Ortschaft Oberzell direkt nach Einlauf der Kläranlage „Langwiese“ (AZV Mariatal), Länge von 260 m; organisch belastet.

PS 2: 200 m westlich von Hasenwinkel, ca. 1600 m unterhalb der Probestelle 1, Länge ca. 500 m; stark verbaut.

PS 3: 1000 m unterhalb von Probestelle 2, Länge ca. 300 m; teilweise verbaut.

PS 4: Lochbrücke, 4300 m flussabwärts von Probestelle 3; stark verbaut.

PS 5: 200 m östlich von Unterbaumgarten, ca. 3600 m unterhalb der Probestelle 4, Länge ca. 300 m; relativ naturnaher Charakter.

Friese bewertete die einzelnen Probestellen jeweils zunächst isoliert und errechnete aus den Einzelwerten dann einen Gesamtindex für diesen Abschnitt der Schussen. Darüber hinaus sind in der Arbeit Rechenbeispiele enthalten, inwiefern die Verwendung verschiedener Referenzen die Werte beeinflussen können, und zu welcher Gesamtbewertung man gelangt, wenn nur einzelne Probestellen miteinander verrechnet werden.

Das Ergebnis der Bewertung ist in Tabelle 33 zusammengestellt.

Insgesamt zeigt die Arbeit einige Schwächen des Bewertungssystems auf (z.B. Probleme bei der Bewertung der Altersstruktur; Labilität bezüglich externer, temporärer Einflüsse an den Probestellen), die vor dem routinemäßigen Einsatz dieses Systems noch behoben werden müssen. Auch die Erstellung der Referenz für kleinere Gewässer erwies sich aufgrund der eher unsicheren historischen Datenlage schwieriger als für große Gewässer. Allerdings konnte gezeigt werden, dass die Endbewertung für die Schussen nicht wesentlich davon beeinflusst wurde, ob man nur eine „grobe“ oder eine „einfache“ Referenz benutzte.

Tab. 33: Bewertung von fünf Probestellen an der Schussen nach Friese (2004).

Probe- stelle	Arten- und Gilden- inventar	Arten- abundanz und Gilden- verteilung	Alters- struktur	Migration	Fisch- region	Dominante Arten	Gesamt- bewertung
1	2	1,95	3	1	5	1	2,32 mäßig
2	2,67	1,95	1	5	5	1	2,32 mäßig
3	2,67	2,05	1	1	5	1	2,01 mäßig
4	3,67	1,95	1	1	5	1	2,24 mäßig
5	2,67	2,58	1	3	5	1	2,31 mäßig
Gesamt*	2,73* gut	2,09* mäßig	1,4* schlecht	2,2* mäßig	5* sehr gut	1* schlecht	2,18 mäßig

* Werte errechnet, nicht aus Friese (2004)

Alle untersuchten Probestellen befinden sich nach Friese (2004) in einem mäßigen ökologischen Zustand, wobei die Bewertung jeweils deutlich von den sehr schlechten Werten für Altersstruktur und Dominanz und dem sehr guten Wert für die Fischregion beeinflusst werden. Strukturelle und chemische Defizite an den Probestellen wurden durch das Bewertungsverfahren nicht abgebildet, da sowohl die organisch belastete Probestelle 1 nach der Einleitung des Klärwerks Langwiese als auch die stark verbaute Probestelle 2 jeweils die besten Bewertungen erhielten.

Insgesamt hat sich in dieser ersten Erprobungsphase vor allem gezeigt, dass die Validität der Bewertungsergebnisse sehr stark von der Güte der Befischungsergebnisse und der Plausibilität der erstellten Referenz abhängt (Diekmann, 2008).

Bewertungen nach FIBS für Bereiche der Argen und der Seefelder Aach wurden zwar bereits durchgeführt, doch sind die Ergebnisse von Behördenseite noch nicht zur Veröffentlichung freigegeben (Dehus, pers. Mitteilung), so dass sie in diese Beurteilung leider nicht eingehen können.

9. Wichtung der Belastungsfaktoren / zusammenfassende Beurteilung der Bedeutung der einzelnen Faktoren; Status quo der ökotoxikologischen Forschung in Schussen, Argen und Seefelder Aach

In den Kapiteln 5-8 dieser Arbeit wurde der mögliche Einfluss unterschiedlicher Parameter auf den „Gesundheitszustand“ der Gewässer Argen, Schussen und Seefelder Aach diskutiert. Im Sinne einer zusammenführenden Bewertung dieser verschiedenen Einflussgrößen wurden auch die in der WRRL nicht berücksichtigten Parameter nun in Anlehnung an die Bewertungsmethode der WRRL für den ökologischen Zustand eines Gewässers als Qualitätskomponenten bzw. Komponenten-
gruppen behandelt und dementsprechend den Klassen 1-3 (**1: nicht gefährdet**; **2: möglicherweise gefährdet**; **3: gefährdet**) zugeordnet.

Die Bewertung der aus Tab. 29 zu entnehmenden Relevanzpunkte für die Mikroschadstoffe wurde folgendermaßen vorgenommen:

1: < 15% Relevanzpunkte

2: $\geq 15\%$ und $\leq 40\%$ Relevanzpunkte

3: $>40\%$ Relevanzpunkte

Die Bewertung der Kläranlagen basiert auf folgender Einteilung:

1: Alle Kläranlagen gut ausgebaut

2: Kläranlagen $>10\ 000$ EWG gut ausgebaut, kleinere Kläranlagen mit Defiziten

3: Kläranlagen $>10\ 000$ EWG mit Defiziten

Hieraus ergibt sich folgendes, in Tab. 34 zusammengefasstes Bild:

1. Das Problem „Nährstoffbelastung“ in allen drei Gewässern scheint gelöst zu sein. Trotz der nicht optimalen Ausstattung der Kläranlagen an der Seefelder Aach werden die Grenzwerte der WRRL in allen drei Gewässern unterschritten.
2. Der deutlich unterschiedliche Belastungszustand der drei Gewässer mit Mikroverunreinigungen spiegelt sich nicht in einer entsprechend unterschiedlichen Bewertung von ÖKGI wider, in die allerdings neben biologischen Qualitätskomponenten auch die strukturellen

Parameter einfließen. Inwiefern dies auch für die Fischpopulationen der Fall ist, kann nicht beurteilt werden, da für Argen und Seefelder Aach keine fischbezogenen Bewertungen der Gewässer vorliegen. Die Ergebnisse von Friese (2004) deuten darauf hin, dass die FIBS-basierten Daten weder Gewässerstruktur noch organische Belastung widerspiegeln. Inwiefern sie durch Mikroschadstoffe beeinflusst werden, bleibt zu überprüfen.

3. Die Ausstattung der Kläranlagen an der Schussen reicht offensichtlich nicht aus, um die auch durch die großen Abwasserfrachten bedingten Konzentrationen der Mikroschadstoffe in dem Gewässer unter den Wirkschwellen zu halten.
4. Trotz der eher schlechteren Ausstattung der Kläranlagen an der Seefelder Aach bewegen sich die Belastungen in diesem Gewässer mit Mikroverunreinigungen nicht, wie an der Schussen, im sehr kritischen Bereich. Dies liegt wohl auch an den, im Vergleich zur Schussen, eher geringen Abwasserfrachten in diesem Gewässer.
5. Eine Verbesserung der Klärtechnik an Schussen und Seefelder Aach (zusätzlicher Ausbau der großen Kläranlagen mit Aktivkohleflockung und/oder Ozonierung) wäre wünschenswert.

Tab. 34: Bewertung etablierter und neuer Qualitätskomponenten für die drei Testgewässer

	Argen	Schussen	Seefelder Aach
Biol. Gewässergüte, Gewässerstruktur (ÖKGI, IV)	2	2	2
Fischbasierte Gewässergüte	-	2	-
Gewässerchemie (ÖKG II)	1	1	1
Pflanzenschutzmittel	1	2	2
Arzneimittel	1	3	2
Industriechemikalien	1	3	2
Komplexbildner	1	3	-
Metalle	2	3	2
Kläranlagenausstattung	1	2	3

Insgesamt gesehen sind Aussagen zu Korrelationen der verschiedenen Komponenten miteinander derzeit nur sehr eingeschränkt möglich, da die in der vorliegenden Arbeit zusammengestellten

Daten aus unterschiedlichen Projekten stammen und die Erhebung der Daten weder zeitlich noch räumlich harmonisiert erfolgte. Der insgesamt größte Datensatz liegt für die Schussen, vor allem für die Probestelle Lochbrücke sowie für die mündungsnahen Probestellen der drei Gewässer vor. Die Integration dieser Probestellen in künftige Untersuchungen ist essentiell. Des Weiteren sollten Expositions- und Wirkungsdaten unbedingt parallel erhoben werden.

10. Datenlücken und Ausblick auf ein künftiges Projekt

Folgende Datenlücken sollten im Rahmen eines künftigen Projektes geschlossen werden:

1. **Chemische Analysen:** Für die in Tabelle 29 gelisteten 35 relevanten Spurenstoffe sollte der Datensatz „Wasser“ für die drei Gewässer komplettiert und für mindestens 3 Zeitpunkte in 2009/2010 aktualisiert werden. Dies ist z.B. für die Belastung der Schussen mit Komplexbildnern von besonderem Interesse, da, wie zuvor ausgeführt, mit einem drastischen Rückgang der Konzentrationen von DTPA zu rechnen ist. Zusätzlich sollte ein Datensatz „Sediment“ erhoben werden.
2. **FIBS-Bewertungen:** Zeitlich harmonisiert sollte eine FIBS-basierte Zustandsbewertung der drei Gewässer erfolgen.
3. **Effektdaten:** Mögliche negative Effekte bei in den Gewässern lebenden Organismen sollten ebenfalls möglichst zeitgleich mit Hilfe von Effektmarkern untersucht werden.

Da in Schussen und Seefelder Aach eine große Anzahl verschiedener, auch zeitlich variierender Stoffklassen miteinander in Mischung vorliegen, und das Auftreten von Metaboliten die Zahl der möglichen Stoffgemische noch erhöht, wird es aus ökonomischen und arbeitskapazitativen Gründen nicht möglich sein, mögliche toxische Potentiale in diesen beiden Gewässern über einzelstoffbasierte Laborexperimente abzuschätzen. Gegebenenfalls wäre es sinnvoll, Mischungseffekte von in den jeweiligen Bächen hochrelevanten Stoffen miteinander experimentell zu überprüfen, doch sollte der Schwerpunkt künftiger Untersuchungen auf native Wasser- und Sedimentproben gelegt werden. Hierbei können Proben entweder im Labor auf toxische Potentiale hin überprüft werden, oder es können durch aktives und passives Biomonitoring Proben gewonnen werden, die möglichst integrierend über viele Belastungsfaktoren Informationen über den Zustand der Gewässer geben. Als Lokalität zur Etablierung von sog. „Bypässen“ der Gewässer für experimentelle Zwecke (aktives Monitoring) wären hierbei die mündungsnahen Pegelhäuschen ideal.

Da in Schussen und Seefelder Aach zahlreiche Stoffe mit endokrinem Potential nachgewiesen wurden, sollen als Effektindikatoren neben allgemeinen Stress- bzw. Gesundheitsmarkern (Stressproteine, Histopathologie) auf jeden Fall Methoden eingesetzt werden, die den Nachweis endokriner Effekte ermöglichen und Einflüsse auf Entwicklung und Reproduktion von Organismen aufzeigen. Dies sind neben der Gonadenhistologie Nachweise von Vitellogenin bei Fischen und ggf. invertebraten Tieren sowie Embryotests mit Fischen und Schnecken (als nachgewiesenermaßen

sensitive Organismengruppe für endokrine Wirkungen). Auf jeden Fall sollten möglichst viele einheimische und sowohl Freiwasser als auch Sediment bewohnende Tiergruppen untersucht werden.

An jedem Gewässer sollten parallel 3-5 Probestellen für die unter Punkt 1-3 genannten Untersuchungen festgelegt werden. Auf der Basis der vorliegenden Recherche werden folgende Probestellen vorgeschlagen:

Schussen:

Oberhalb SKA Langwiese

Direkt unterhalb SKA Langwiese

Lochbrücke

Oberhalb SKA Eriskirch

Mündungsnah, unterhalb SKA Eriskirch (Pegel)

Seefelder Aach

Oberhalb SKA Buggensegel

Unterhalb SKA Buggensegel

Oberhalb SKA Grasbeuren

Unterhalb SKA Grasbeuren

Mündungsnah (Pegel)

Argen

Oberhalb SKA Ried

Nach Zusammenfluss obere Untere Argen

Mündungsnah (Pegel)

Eine zeitlich harmonisierte Datenerhebung ist essentiell für ein solches Projekt, da nur dann beobachtbare Effekte mit deren Ursachen, und Effekte auf organismischer Ebene mit ökosystemaren Reaktionen in Verbindung zu bringen sind (Triebskorn et al., 2002, 2003).

Folgende **Projektstruktur** wäre denkbar:

Phase 1 (2,5 Jahre)

Phase 2 (1,5 Jahre)

	Jan.	Feb.	Mär.	Apr.	Mai	Jun.	Jul.	Aug.	Sept.	Okt.	Nov.	Dez.
2009									1/3			
2010			1/3/7			1/2/3/ 4/5/7	7		1/3			
2011	6	6	1/3/6	6		1/2/3/ 4/5	Ausbau Kläranlage					
2012	6	6	1/3/6/7	6		1/2/3/ 4/5/7			1/3			
2013												

1: Chemische Analytik an 13 Probestellen Wasser

2: Chemische Analytik 13 Probestellen Sediment

3: Beprobungen von Fischen (Histopathologie/Gonadenhistologie, Stressproteine, Vitellogenin) und Gammariden (Vitellogenin)

4: Wasserproben ins Labor: Verlängerter Embryotest Zebrabärbling

5: Sedimentproben ins Labor: Entwicklung Chironomus, Potamopyrgus

6: Aktives Monitoring (Pegelhäuschen): Embryotest Forellen

7: FIBS-basierte Gewässerbewertung

11. Literatur

- Ait-Aïssa, S., Ausseil, O., Palluel, O., Vindimian, E., Garnier-Laplace, J., Porcher, J. M. (2003). Biomarker responses in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) after single and combined exposure to low doses of cadmium, zinc, PCB77 and 17beta-oestradiol. *Biomarkers* 8(6): 491-508.
- Andersen, H. R., Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B., Kusk, K. O. (2001). Development of copepod nauplii to copepodites—a parameter for chronic toxicity including endocrine disruption. *Environ. Toxicol. Chem.* 20(12): 2821–2829.
- ARGE Elbe (2003). BKH Consulting Engi Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (ARGE Elbe) Arzneistoffe in Elbe und Saale.
- Arthur, J. W., Lemke, A. E., Mattson, V. R., Halligan, B. J. (1974). Toxicity of sodium nitrilotriacetate (NTA) to the fathead minnow and amphipod in soft water. *Wat. Res.* 8: 187–193.
- Arufe, M. I., Arellano, J., Moreno, M. J., Sarasquete, C. (2004). Comparative Toxic Effects of Formulated Simazine on *Vibrio fischeri* and Gilthead Seabream (*Sparus aurata* L.) Larvae *Chemosphere* 57(11): 1725-1732.
- Asagba, S. O., Eriyamremu, G. E., Igberaese, M. E. (2008). Bioaccumulation of cadmium and its biochemical effect on selected tissues of the catfish (*Clarias gariepinus*). *Fish. Physiol. Biochem.* 34(1): 61-69.
- ATV (1999). Vereinigung für Abwasser, Abfall und Gewässerschutz (Hrsg.). ATV-Arbeitsbericht. Schwermetalle in der aquatischen und terrestrischen Umwelt. Hennef: Gesellschaft zur Förderung der Abwassertechnik.
- Auerbach, B., Güde, H., Miller, G., Wurm, K., Vogel, H.J. (2008): „Schussenprogramm – Erfolgskontrolle und Maßnahmeoptimierung. Abschlussbericht, Regierungspräsidium Tübingen.
- Beach, S.A., Newsted, J.L., Coady, K., Giesy, J.P. (2006). Ecotoxicological Evaluation of Perfluorooctanesulfonate (PFOS). *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.* 186: 133-174.
- Belfroid, A.C., van Drune, M., Beek, M. A., Schrap, S. M., van Gestel, C.A.M, van Hattum, B., (1998). Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems. *Sci. Tot. Environ.* 222: 167-183.
- Bericht 2003 (2000). Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption. Final report for the European commission DG ENV; BKH Consulting Engineers, delft, The Netherlands.
- Berrill, M., Bertram, S., Pauli, B., Coulson, D., Kolohon, M., Ostrander, D. (1995). Comparative sensitivity of amphibian tadpoles to single and pulsed exposures of the forest-use insecticide fenitrothion. *Environ. Toxicol Chem.* 14: 1011-1018.
- Besser, J. M., Mebane, C. A., Mount, D. R., Ivey, C.D., Kunz, J. L, Greer, I. E., May, T.W., Ingersoll, C. G. (2007). Sensitivity of mottled sculpins (*Cottus bairdi*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to acute and chronic toxicity of cadmium, copper, and zinc. *Environ. Toxicol. Chem.* 26(8): 1657-1665.
- Bjerregaard, P., Hansen, P.R., Larsen, K. J., Erratico, C., Korsgaard, B., Holbech, H. (2008). Vitellogenin as a biomarker for estrogenic effects in brown trout, *Salmo trutta*: laboratory and field investigations. *Environ. Toxicol. Chem.* 27(11): 2387–2396.
- BLAC (2002): Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse Bericht an die 61. UMK.
- BLAC (2003). Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC)Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse. Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK), 2003

- BMU (2006). Bundesminister für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Wasserwirtschaft in Deutschland Teil II - Gewässergüte oberirdischer Binnengewässer. Autoren: Blondzik, K., Bunzel, K., Claussen, U., Gluschke, M., Heidemeier, J. Herata, H., Irmer, U., Klett, G., Koch, D., Künitzer, A., Mohaupt, V., Naumann, S., Rechenberg, B., Schilling, P., Wolter, R., Reise, K.
- Bolz, U., Kuch, B., Metzger, J., Körner, W. (2002). Eintrag/Austrag-Bilanzierung der estrogenen Gesamtaktivität in Kläranlagen mit unterschiedlicher technischer Ausstattung mittels eines Bioassays. *Vom Wasser* 98: 81-90.
- Borchardt D., Geffers K., Funke, M. (2001): Modellprojekt Gewässerbewirtschaftung im Einzugsgebiet der Seefelder Aach. Grundlagen für die Aufstellung eines Maßnahmenplans. Endbericht im Auftrag des UVM Stuttgart.
- Boudreau, T. M., Sibley, P. K., Mabury, S.A., Muir, D. C. G. Solomon, K. R. (2003). Laboratory evaluation of the toxicity of perfluorooctane sulfonate (PFOS) on *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris*, *Lemna gibba*, *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 44: 307-313.
- Brain, R. A., Johnson, D. J., Richards, S. M., Sanderson, H., Sibley, P. K., Solomon, K. R. (2004): Effects of 25 pharmaceutical compounds to *Lemna gibba* using a seven-day static-renewal test. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(2): 371-382.
- Brauch, H.-J., Fleig, M., Sacher, F., Kühn, W., Lindner, K. (2001). Der Rhein im Jahr 2001. DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) / Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke (Hrsg.), Karlsruhe / Köln, 32-38.
- Braunisch, F., Friehmelt, V., Schneider-Fresenius, W., Gidaracos, E. Verfahren zum Abbau organischer Schadstoffe in Abwasserbehandlungsanlagen. *Kommunale Abwasserbehandlung - Abwasser, Abfall* 52(4): 415-426.
- Breitholtz, M., Wollenberger, L. (2003). Effects of three PBDEs on development, reproduction and population growth rate of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*. *Aquat. Toxicol.* 64(1): 85-96
- Bretaud, S., Toutant, J.-P., Saglio, P. (2000). Effects of Carbofuran, Diuron, and Nicosulfuron on Acetylcholinesterase Activity in Goldfish (*Carassius auratus*). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 47: 117-124.
- Bringolf, R. B., Belden, J. B., Summerfelt, R. C. (2004). Effects of atrazine on fathead minnow in a short-term reproduction assay. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(4): 1019-1025.
- Bringolf, R. B., Cope, W. G., Eads, C. B., Lazaro, P. L., Barnhart, M. C., Shea, D. (2007). Acute and chronic toxicity of technical-grade pesticides to glochidia and juveniles of freshwater mussels (Unionidae). *Env. Tox. Chem.* 26: 2086-2093.
- Brinkman, S.F., Hansen, D.L., (2007). Toxicity of cadmium to early life stages of brown trout (*Salmo trutta*) at multiple water hardnesses. *Environ. Toxicol. Chem.* 26(8): 1666-1671.
- Bro-Rasmussen, F. Hrsg. (1994). EEC Water Quality Objectives for Chemicals Dangerous to Aquatic Environments (List 1), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 137: 83-110.
- Brooke, D., Footitt, A., Nwaogu, T.A. (2004). Environmental risk evaluation report: perfluorooctanesulphonate (PFOS). Environment Agency, Chemicals Assessment Section, Wallingford, UK.
- Brown, S. B., Adams, B. A., Cyr, D. G., Eales, J. G. (2004). Contaminant effects on the teleost fish thyroid. *Env. Tox. Chem.* 23(7): 1680-1701.
- Bruhn, T., Gulden, M., Ludewig, S., Seibert, H. (1999). Einstufung von Schadstoffen als endokrin wirksame Substanzen. *Umweltbundesamt Texte* 65/99.

-
- Brust, K., Licht, O., Hultsch, V., Jungmann, D., Nagel, R. (2001). Effects of terbutryn on aufwuchs and *Lumbriculus variegatus* in artificial indoor streams. *Environ. Toxicol. Chem.* 20: 2000–2007.
 - Burkhardt-Holm, P. (2007). Project Fischnetz: Decline of fish catch in Switzerland. *Aquat. Sci.* 69(1): 1-2.
 - Canton, J. H., Slooff, W. (1982). Substitutes for phosphate containing washing products: their toxicity and biodegradability in the aquatic environment. *Chemosphere* 11:891–907.
 - Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., Zuccato, E. (2006). Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environ. Sci. Technol.* 40: 357–363.
 - Chang, L. W., Toth, G. P., Gordon, D. A., Graham, D. W., Meier, J. R., Knapp, C. W., Denoyelles, F. J. Jr., Campbell, S., Lattier, D. L. (2005). Responses of molecular indicators of exposure in mesocosms: common carp (*Cyprinus carpio*) exposed to the herbicides alachlor and atrazine. *Environ. Toxicol. Chem.* 24: 190–197.
 - Choi, J., Caquet, T., Roche, H. (2002). Multilevel effects of sublethal fenitrothion exposure in *Chironomus riparius* mg. (Diptera, Chironomidae) larvae. *Env Tox Chem* 21: 2725–2730.
 - Christian, T., Schneider, R. J., Färber, H. A., Skutlarek, D., Meyer, M.T., Goldbach, H. E. (2003). Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters. In: *Act. Hydrochim. Hydrobiol.* 31(1): 36-44.
 - Cleuvers, M. (2003). Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol. Lett.* 142: 185-194.
 - Cleuvers, M. (2004): Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 59: (3): 309-315.
 - Cook, L. W., Paradise, C. J., Lom, B. (2005). The pesticide malathion reduces survival and growth in developing zebrafish. *Environ. Toxicol. Chem* 24: 1745–1750.
 - Craig, P. M., Wood, C. M., McClelland, G. B. (2007). Oxidative stress response and gene expression with acute copper exposure in zebrafish (*Danio rerio*). *Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol.* 293(5): 1882-1892.
 - Czech, P., Weber, K., Dietrich, D. R. (2001). Effects of endocrine modulating substances on reproduction in the hermaphroditic snail *Lymnaea stagnalis* L. *Aquat. Toxicol.* 53(2): 103-14.
 - Dave, G. Xiu, R. (1991). Toxicity of mercury, copper, nickel, lead, and cobalt to embryos and larvae of zebrafish, *Brachydanio rerio*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 21(1): 126-134.
 - Davies, P. E., Cook, L. S. J., Goenarso, D. (1994). Sublethal responses to pesticides of several species of Australian freshwater fish and crustaceans and rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.* 13: 1341-1354.
 - De Peyster, A., Long, W. F. (1993). Fathead Minnow Optomotor Response as a Behavioural Endpoint in Aquatic Toxicity Testing. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 51: 88-95.
 - Desi, I., Dura, G., Gonczi, L., Kneffel, Z., Strohmayer, A. Szabo, Z. (1975). Toxicity of malathion to mammals, aquatic organisms and tissue culture cells. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 3(4):410-25.
 - Deutsches Ärzteblatt 33 vom 18.08.2000
 - Dewez, D., Didur, O., Vincent-Heroux, V., Popovic, R. (2008). Validation of photosynthetic-fluorescence parameters as biomarkers for isoproturon toxic effect on alga *Scenedesmus obliquus*. *Environ. Pollut.* 151(1): 93-100.
 - Diekmann, M. (2008). Fischbasierte Fließgewässerbewertung gemäß EU –Wasser-rahmenrichtlinie. Vortrag, herunter zu laden auf der Homepage des Landesfischereiverbands Südwürttemberg-Hohenzollern unter <http://www.lfv-swhz.de/html/wrrl.html>.
 - Dodson, J. J., Mayfield C. I. (1979). Modification of the rheotropic response of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) by sublethal doses of the aquatic herbicides Diquat and Simazine *Environ. Pollut.* 18(2): 147-157.

-
- Dußling, U., Bischoff, A., Haberbosch, R., Hoffmann, A., Klinger, H., Wolter, C., Wysujack, K., Berg, R. (2004). Verbundprojekt: Erforderliche Probenahmen und Entwicklung eines Bewertungsschemas zur ökologischen Klassifizierung von Fließgewässern anhand der Fischfauna gemäß EG-WRRL. Abschlussbericht, allgemeiner Teil: Grundlagen zur ökologischen Bewertung von Fließgewässern anhand der Fischfauna. Webseite der Fischereiforschungsstelle Baden-Württemberg (http://www.landwirtschaft-bw.info/servlet/PB/menu/1116288_11/index1057583835130.html)
 - Dußling, U., Bischoff, A., Haberbosch, R., Hoffmann, A., Klinger, H., Wolter, C., Wysujack, K. & Berg, R. (2005). Die fischbasierte Bewertung von Fließgewässern zur Umsetzung der EG-WRRL. In: Feld, C.K., Rödiger, S., Sommerhäuser, M., Friedrich, G. (Hrsg.) Typologie, Bewertung, Management von Oberflächengewässern. Stand der Forschung zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie. Stuttgart, Schweizerbart, Limnologie aktuell, Bd. 11: 91-104.
 - Enrich-Prast, A. (2006). Effect of Pesticides on Nitrification in Aquatic Sediment. *Braz. J. Biol.* 66(2A): 405-12.
 - EU (2003a). Dibutyl Phthalate CAS No: 84-74-2 EINECS No: 201-557-4. Summary Risk Assessment Report Special Publication I.01.66.
 - EU (2003b).). European Commission HEALTH & CONSUMER PROTECTION 2003 - Review report for the active substance mecoprop.
 - EU (2004). European Union Risk Assessment Report Tetrasodium ethylenediamine-tetraacetate (NA₄EDTA).
 - EU (2008a). KOM (2007) 871: Mitteilung der Kommission an das Europäische Parlament gemäß Artikel 251 Absatz 2 Unterabsatz 2 EG-Vertrag zu dem vom Rat festgelegten gemeinsamen Standpunkt im Hinblick auf den Erlass einer Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinien 82/176/EWG, 83/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG, 86/280/EWG und 2000/60/EG
 - EU (2008b). Updated risk assessment of 4,4'-isopropylidenediphenol (bisphenol-A). Draft environment addendum of May 2007. Rapporteur: United Kingdom. Environment Agency, Wallingford (unpublished, document code R325_0705_env). Richtlinie 2000/60/EG.
 - Färber, H. A., Skutlarek, D., Exner M. (2001). Untersuchung von Krankenhausabwässern eines Universitätsklinikums, von kommunalem Abwasser sowie von Oberflächenwasser und Uferfiltraten auf Rückstände ausgewählter Antibiotika. Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit Universität Bonn (Hrsg.), 1-131. Abschlussbericht zum Forschungsprojekt im Auftrag des Landesumweltamts NRW, LUA. NRW 112-1781/MZ 43/99 und LUA NRW 112-1781/MZ 2/2000
 - Fent, K., Weston, A. A., Caminada, D. (2006). Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.* 76: 122–159.
 - Fent, K. (2008): Effects of pharmaceuticals to aquatic organisms. *Pharmaceuticals in the Environment*. In: Kümmerer, K., Hrsg. (2008). Springer Verlag, Berlin, New York, 175-203.
 - Ferrari, B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J. (2003). Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibric acid and diclofenac. *Ecotox. Environ. Saf.* 55: 359–370.
 - Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J., (2004). Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment? *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (5): 1344–1354.
 - FFS (2006). Handbuch zum fischbasierten Bewertungssystem für Fließgewässer (FIBS) - Hinweise zur Anwendung. Fischereiforschungsstelle Baden-Württemberg, Markus Diekmann, Uwe

Dußling, Rainer Berg in Zusammenarbeit mit dem VDFF-Arbeitskreis „Fischereiliche Gewässerzustandsbewertung“.

- Filby, A. L., Thorpe, K. L., Tyler, C. R. (2006). Multiple molecular effect pathways of an environmental oestrogen in fish. *J. Mol. Endocrinol.* 37(1):121-34.
- Flaherty, C. M., Dodson, S. I. (2005): Effects of pharmaceuticals on *Daphnia* survival, growth, and reproduction. *Chemosphere* 61: 200-207.
- Fleig, M., Brauch, H.-J., Kühn, W. (2000a). Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2000. *AWBR-Berichte* 32: 39-58.
- Fleig, M., Brauch, H.-J., Streichfuss, D., Hoheisel, K. (2000b). Synthetische Komplexbildner und andere xenobiotische Stoffe in der Schussen. *AWBR-Berichte* 32:59-77.
- Forbes, V.E., Selck, H., Palmqvist, A., Aufderheide, J., Warbritton, R., Pounds, N., Thompson, R., van der Hoeven, N., Caspers, N. (2007a). Does bisphenol a induce superfeminization in *Marisa cornuarietis*? Part I: Intra- and inter-laboratory variability in test endpoints. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66: 309–318.
- Forbes, V.E., Aufderheide, J., Warbritton, R., van der Hoeven, N., Caspers, N. (2007b). Does bisphenol a induce superfeminization in *Marisa cornuarietis*? Part II: Toxicity test results and requirements for statistical power analyses. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 66: 319–325.
- Forbes, V.E., Warbritton, R., Aufderheide, J., van der Hoeven, N., Caspers, N. (2008). Effects of bisphenol on fecundity, egg hatchability, and juvenile growth of *Marisa cornuarietis*. *Environ. Toxicol. Chem.* 27(11): 2232-2240.
- Forget-Leray, J., Landriau, I., Minier, C., Leboulenger, F. (2005). Impact of endocrine toxicants on survival, development, and reproduction of the estuarine copepod *Eurytemora affinis* (Pope). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 60(3): 288-294.
- Fries, E., Püttmann, W. (2003). Occurrence and behaviour of 4-nonylphenol in river water of Germany. *J. Environ. Monit.* 5: 598 – 603.
- Friese, T. (2004). Erprobung eines Verfahrens zur Gewässerbewertung mit Fischen nach WRRL. Diplomarbeit Fachhochschule Bingen.
- Gewässerbeurteilungsverordnung (2004). Verordnung des Ministeriums für Umwelt und Verkehr zur Umsetzung der Anhänge II und V der Richtlinie 2000/60/EG zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik vom 30. August 2004
- Gies, A., Gottschalk, C., Greiner, P., Heger, W., Kolossa, M., Rechenberg, B., Rosskamp, E., Schroeter-Kermani, C., Steinhäuser, K., Throl, C. (2002). Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien. Teil II: Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken. – Belastungen, Auswirkungen, Minderungsstrategien – UBA-Texte 30/01, Umweltbundesamt Hrsg.
- Gottschalk, C. (1994). Zielvorgaben für gefährliche Stoffe in Oberflächengewässern. Umweltbundesamt, Texte 44/94.
- Greulich, K., Hoque, ER., Pflugmacher, S. (2002). Uptake, Metabolism, and Effects on Detoxification Enzymes of Isoproturon in Spawn and Tadpoles of Amphibians. *Ecotoxicol Environ. Saf.* 52(3): 256-66.
- Gross, J. A., Chen, T.H., Karasov, W.H. (2007). Lethal and sublethal effects of chronic cadmium exposure on northern leopard frog (*Rana pipiens*) tadpoles. *Environ. Toxicol. Chem.* 26(6): 1192-1197
- GSR (1976). Gewässerschutzrichtlinie. Richtlinie 76/464/EWG des Rates vom 04.05.1976 betreffend die Verschmutzung infolge der Ableitung bestimmter gefährlicher Stoffe in die Gewässer der Gemeinschaft – Gewässerschutzrichtlinie (ABl. EG 1976, Nr. L 129/23; geändert durch die Richtlinie 91/692/EWG, ABl. EG 1991, Nr. L 377/48)

-
- Hagenaaars, A., Knapen, D., Meyer, I. J., van der Ven, K., Hoff, P., De Coen, W. (2008). Toxicity evaluation of Perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the liver of common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquat. Toxicol.* 88: 155-163.
 - Hahn, T., Schenk, K., Schulz, R. (2002). Environmental chemicals with known endocrine potential affect yolk protein content in the aquatic insect *Chironomus riparius*. *Environ. Pollut.* 120: 525–528.
 - Hanisch, B., Abbas, B., Kratz, W., Schüürmann, G. (2004). Humanarzneimittel im aquatischen Ökosystem. Bewertungsansatz zur Abschätzung des ökotoxikologischen Risikos von Arzneimittelrückständen. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 16: 223–238.
 - Hattula, M. L., Reunanen, H., Arstila, A. U. (1978). The Toxicity of MCPA to Fish. Light and Electron Microscopy and the Chemical Analysis of the Tissue. *Bull. Environ. Contamin. Toxicol.* 19: 465-70.
 - Heberer, T. (2006). Verhalten von Arzneimittelrückständen bei der Abwasserreinigung. In: Heil-Lasten. Springer, Berlin, Heidelberg.
 - Herrchen, M., Müller, M., Storm, A. (2000). Ableitung von Zielvorgaben für prioritäre Stoffe zum Schutz von Oberflächengewässern. Abschlussbericht Umweltbundesamt, Berlin, F+E-Vorhaben 297 24 309/02.
 - Hetzenauer, H., Kaiser, H. (2008). Pflanzenschutzmittel in Bodenseezuflüssen. LUBW unveröffentlicht.
 - Hetzenauer, H. (2008). Vermerk zu PFT-Untersuchungen im Bodensee und seinen Zuflüssen. LUBW intern, unveröffentlicht.
 - Hommen, U., Schäfers, C., Roß-Nickoll, M., Ratte, T. (2004). Auswertung der wichtigsten in Deutschland durchgeführten Monitoringstudien. Endbericht BVL zu Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf Nichtzielorganismen
 - Honkanen, J. O., Kostamo, A., Kukkonen, J. V..(2005). Toxicity of a phytosterol mixture to grayling (*Thymallus thymallus*) during early developmental stages. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 48(3): 391-6.
 - Honnen, W., Rath, K., Schlegel, T., Schwinger, A., Frahne, D. (2001). Chemical analyses of water, sediment and biota in two small streams in Southwest Germany. *J. Aquat. Ecosyst. Stress Recov.* 8: 195-213.
 - Honrubia, M. P., Hemlez, M., P., Alvarez, R. (1993). The Carbamate Insecticide ZZ-Aphox ® Induced Structural Changes of Gills, Liver, Gall-Bladder, Heart, and Notochord of *Rana perezi* Tadpoles. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 25:184-191.
 - Hurst, M.R., Sheahan, D.A. (2003). The potential for estrogenic effects of pesticides in headwater streams in the UK. *Sci. Tot. Environ.* 301:87-96.
 - IAWR (2005). Stellungnahme der IAWR Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet zum Proposal for a directive of the European Parliament and of the Council on Environmental Quality Standards and Pollution Control in the Field of Water Policy and Amending Directive 2000/60/EC (Liste prioritärer Stoffe).
 - IGKB (2004). Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee: Der Bodensee: Zustand, Fakten, Perspektiven.
 - IKSE (1998). Internationale Kommission zum Schutz der Elbe. Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe". Magdeburg.
 - IKSR (1993). Internationale Kommission zum Schutze des Rheins. Statusbericht Rhein
 - IKSR (1998). Internationale Kommission zum Schutze des Rheins. PLEN 5/98, unveröffentlicht.
 - IKSR (1999). Internationale Kommission zum Schutze des Rheins. Stoffdatenblatt, Zusammenfassung AZ 42-98d rev.24.10.99

-
- Ingham, R. R., Gesualdi, D. A., Toth, C. R., Clotfelter, E. D. (2004). Effects of genistein on growth and development of aquatic vertebrates. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 72(3): 625-31.
 - Isidori, M., Lavorgna, M., Nardelli, A., Pascarella, L., Parrella A. (2005). Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms. *Sci. Tot. Environ.* 346: 87-98.
 - Jahnel, J., Neamtu, M., Abbt-Braun, G., Haak, D., Gordalla, B. (2004). Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern für flussgebietspezifische Stoffe. Abschlussbericht. Länderfinanzierungsprogramm „Wasser und Boden“ 2003 (LAWA-Projekt Nr. O 10.03).
 - Jahnel, J., Neamtu, M., Schudoma, D., Frimmel, F. H. (2006). Bestimmung von Umweltqualitätsnormen für potenziell gewässerrelevante Stoffe. *Act. Hydrochem. Hydrobiol.* 34(4): 389-397.
 - Ji, K., Kim, Y., Oh, S., Ahn, B., Jo, H., Choi, K. (2008). Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid on freshwater macroinvertebrates (*Daphnia magna* and *Moina macrocopa*) and fish (*Oryzias latipes*). *Environ. Toxicol. Chem.* 27(10): 2159–2168.
 - Jobling, S., Sheahan, D., Osborne, J. A., Matthiessen, P., Sumpter, J. P. (1996). Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.* 15: 194–202.
 - Jobling, S., Casey, D., Rodgers-Gray, T., Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Pawlowski, S., Baunbeck, T., Turner, A.P., Tyler, C.R. (2003). Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent. *Aquat. Toxicol.* 65 (2): 205-220.
 - Johansson, M., Piha, H., Kylin, H., Merila, J. (2006). Toxicity of six pesticides to common frog (*Rana temporaria*) tadpoles. *Environ. Toxicol. Chem.* 25: 3164–3170.
 - Jones, P. D., Hu, W., De Coen, W., Newsted, J. L., Giesy, J. P. (2003). Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.* 22(11): 2639–2649.
 - Kamunde, C., MacPhail, R., Mahar, D., Grimmelt, B. (2008). Evaluation of antioxidant circulatory lipid-soluble vitamins and sodium as non-invasive indicators of chronic copper exposure and toxicity in rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 80(6): 502-506.
 - Karels, A. A., Manning, S., Brouwer, T. H., Brouwer, M. (2003). Reproductive effects of estrogenic and antiestrogenic chemicals on sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22(4): 855–865.
 - Kast-Hutcheson, K. K., Rider, C. V., Leblanc, G. A. (2001). The fungicide propiconazole interferes with embryonic development of the crustacean *Daphnia magna*. *Environ. Toxicol. Chem.* 20: 502–509.
 - Key, P. B., Chung, K. W., Hogue, J., Shaddrix, B., Fulton, M. H. (2008). Toxicity and physiological effects of brominated flame retardant PBDE-47 on two life stages of grass shrimp, *Palaemonetes pugio*. *Sci. Tot. Environ.* 399(1-3): 28-32.
 - Kienle, C., Köhler, H.- R., Filser, J., Gerhardt, A. (2007). Effects of nickel chloride and oxygen depletion on behaviour and vitality of zebrafish (*Danio rerio*, Hamilton, 1822) (Pisces, Cypriniformes) embryos and larvae. *Environ. Poll.* 152(3): 612-620.
 - Kikuchi, M. (1993). Toxicity Evaluation of Selected Pesticides Used in Golf Links by Algal Growth Inhibition Test *J. Jap. Soc. Wat. Environ.* 16(10): 704-710.
 - Kiparissis, Y., Balch, G. C., Metcalfe, T. L., Metcalfe, C. D. (2003). Effects of the isoflavones genistein and equol on the gonadal development of Japanese medaka *Oryzias latipes*. *Environ Health Perspect.* 11(9): 1158-63.
 - Knakievicz, T., Ferreira, H. B. (2008). Evaluation of copper effects upon *Girardia tigrina* freshwater planarians based on a set of biomarkers. *Chemosphere* 71(3): 419-28

-
- Knappe (2007). EU-Projekt Knappe: Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters. Newsletter 2, Okt. 2007. [http://www.knappe-eu.org/fichiers/55-Newsletter%20%20OCT%202007-1%20\(D6.2.2\).pdf](http://www.knappe-eu.org/fichiers/55-Newsletter%20%20OCT%202007-1%20(D6.2.2).pdf)
 - Kohnen, W., Schön-Hölz, K., Schwartz, T., Volkmann, H., Rissler, K., Wurz, A., Obst, U., Jansen, B. (2004). Vorkommen und Ausbreitung der Antibiotikaresistenz in der aquatischen Umwelt. Bremer Kolloquium Produktionsintegrierte Wasser- / Abwassertechnik 2004. Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern. Vorkommen - Gefährdungspotenzial - Techniken zur Eliminierung. Institut für Umweltverfahrenstechnik (Hrsg.), Bremen, B51-B60
 - Körner, W., Bolz, U., Triebskorn, R., Schwaiger, J., Negele, R.-D., Marx, A., Hagenmaier, H. (2001). Steroid analysis and xenosteroid potentials in two small streams in southwest Germany. *J. Aquat. Ecosyst. Stress Recov.* 8: 215-229.
 - Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36(6): 1202-1211.
 - Kowalik, C., Einax, J.W. (2000). Investigations of complexation reactions of metals in anthropogenically polluted waters by ultrafiltration. *Vom Wasser* 94: 229-243.
 - Kratz, W., Abbas, B., Linke, I. (2000). Arzneimittelwirkstoffe in der Umwelt UWSF – Z. *Umweltchem. Ökotox.* 12 (6): 343-348.
 - Krieger, H., Lampsdörfer, T., Dietrich, D.R. (2002). Status- und Strategiebericht Schadstoffe und ihre ökotoxikologische Relevanz für den Bodensee. Euregio Ökotoxikologie Service Labor, im Auftrag der IGKB.
 - Kuch, B., Körner, W., Hagenmaier, H. (2001). Monitoring von bromierten Flammschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg. BW-Plus-Abchlussbericht, FKZ BWB 99011.
 - Kümmerer, K. (2004). Resistance in the environment. *J. Antimicrobiol. Chemother.* 54: 311-320.
 - Kümmerer, K. Hrsg. (2008). *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks.* Springer Verlag.
 - Kümmerer, K., Alexy R. (2005): Näher an der Realität: Wirkung und Elimination von Stoffkombinationen. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, 182; 42-52.
 - Küster, A., Altenburger, R. (2007). Development and validation of a new fluorescence-based bioassay for aquatic macrophyte species. *Chemosphere* 67(1): 194-201.
 - Kusch R. C., Krone, P. H., Chivers, D. P. (2007). Chronic exposure to low concentrations of waterborne cadmium during embryonic and larval development results in the long-term hindrance of antipredator behavior in zebrafish. *Environ. Toxicol. Chem.* 27(3): 705-10.
 - Kussatz, C., Schudoma, D., Throl, C., Kirchhoff, N., Rauert, C. (1999). Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer. Umweltbundesamt, Berlin, Texte 76/99.
 - Länge, R., Hutchinson, T. H., Croudace, C. P., Siegmund, F., Schweinfurth, H., Hampe, P., Panter, G. H., Sumpter, J.P. (2001). Effects of the synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Toxicol. Chem.* 20(6): 1216-27.
 - Lahnsteiner, F., Berger, B., Grubinger, F., Weismann, T. (2005). The effect of 4-nonylphenol on semen quality, viability of gametes, fertilization success, and embryo and larvae survival in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 71(4): 297-306.
 - Lai, H.-T., Hou, J.-H., Su, C. I., Chen, C. L. (2008). Effects of chloramphenicol, florfenicol, and thiamphenicol on growth of algae *Chlorella pyrenoidosa*, *Isochrysis galbana*, and *Tetraselmis chui*. *Ecotox. Environ. Saf.*, im Druck.

- LANUV (2007). Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt – Literaturstudie LANUV-Fachbericht 2.
- LAWA (1997). Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer, Band I: Teil I: Konzeption zur Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer vor gefährlichen Stoffen, Teil II: Erprobung der Zielvorgaben von 28 gefährlichen Wasserinhaltsstoffen in Fließgewässern. ISBN 3-88961-214-8.
- LAWA (1998). Beurteilung der Wasserbeschaffenheit von Fließgewässern in der Bundesrepublik Deutschland - Chemische Gewässergüteklassifikation -. Berlin 1998.
- Lee, S.-B., Choi, J. (2006). Multilevel evaluation of nonylphenol toxicity in fourth-instar larvae of *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae). *Environ. Toxicol. Chem.* 25(11): 3006–3014.
- Lehtinen, K. J., Mattsson, K., Tana, J., Engström, C., Lerche, O., Hemming, J. (1999). Effects of wood-related sterols on the reproduction, egg survival, and offspring of brown trout (*Salmo trutta lacustris* L.). *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 42(1):40-9.
- Lepper, P. (2005). Manual on the Methodological Framework to Derive Environmental Quality Standards for Priority Substances in accordance with Article 16 of the Water Framework Directive (2000/60/EC).
- Levine, S. L., Oris, J. T., Denison, M. S. (1999). Modulation of *cyp1a* expression in rainbow trout by a technical grade formulation of propiconazole. *Environ. Toxicol. Chem.* 18: 2565–2573.
- Liebig, M., (2005). Untersuchungen zu Umweltrisikoprüfungen von Humanpharmaka und Inhaltsstoffen von Körperpflegeprodukten vor dem Hintergrund europäischer Bewertungskonzepte. Dissertation, Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main.
- Liu, H., Zhang, J. F., Shen, H., Wang, X.R., Wang, W. M. (2005). Impact of copper and its EDTA complex on the glutathione-dependent antioxidant system in freshwater fish (*Carassius auratus*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 74(6): 1111-1117.
- Liu C, Du Y, Zhou B. (2007). Evaluation of estrogenic activities and mechanism of action of perfluorinated chemicals determined by vitellogenin induction in primary cultured tilapia hepatocytes. *Aquat. Toxicol.* 85(4): 267-277.
- LUA (2002). Landesumweltamt Brandenburg (LUA) Ökotoxikologische Bewertung von Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen. Studien und Tagungsberichte, Band 39, 2002
- LUBW (2008). Originaldaten LUBW Karlsruhe Abt. IV: Beprobungen 2005-2007
- LUG Sachsen (2007). Arzneistoffbericht 2007.
- MacDonald, M., Warne, A.L., Stock, N. L., Mabury, S.A., Solomon, K. R., Sibley, P.K. (2004). Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to *Chironomus tentans*. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(9): 2116–2123.
- Manchester-Neesvig JB, Valters K, Sonzogni WC. (2001). Comparison of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids. *Environ. Sci. Technol.* 35:1072–1077.
- Martin, J. W., Oakes, K., Van der Kraak, G., Solomon, K. R., Mabury, S., Muir, D. C. G. (2001). Toxic effects and tissue distribution of perfluorooctanesulfonates in rainbow trout. SETAC Baltimore, Abstract 283.
- Martin, J. W., Mabury, S. A., Solomon, K. R., Muir, D. C. G. (2003). Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22(1): 196-204.
- Martin, P. A., Mayne, G. J. Bursian, S. J. Tomy, G., Palace, V., Pekarik, C., Smits, J. (2007). Immunotoxicity of the commercial polybrominated diphenyl ether mixture de-71 in ranch mink (*Mustela vison*). *Environ. Toxicol. Chem.* 26: 988–997.

-
- Martín-Díaz, M. L., Villena-Lincoln, A., Bamber, S., Blasco, J., Del Valls, T. Á. (2005). An integrated approach using bioaccumulation and biomarker measurements in female shore crab, *Carcinus maenas*. *Chemosphere* 58: 615–626.
 - Matozzo, V., Gagné, F., Marin, M. G., Ricciardi, F., Blaise, C. (2007). Vitellogenin as a biomarker of exposure to estrogenic compounds in aquatic invertebrates: A review. *Environ. Int.* 34: 531–545.
 - Metzger, J.M., Möhle, E. (2001). Flammschutzmittel in Oberflächenwässern, Grundwässern und Abwässern. Eintragspfade und Gehalte. Endbericht BW-Plus. FKZ: BWB 99012
 - Metzger S., Kapp, H., Seitz W., Weber W. H., Hiller G. (2005). Entfernung von iodierten Röntgenkontrastmitteln bei der kommunalen Abwasserbehandlung durch den Einsatz von Pulveraktivkohle. *GWf-Wasser/Abwasser* 146(9): 638-645.
 - Metzger, S. (2008). Kommunale Abwasserbehandlung: Nachgeschaltete Pulveraktivkohlestufe im Klärwerk bindet Arzneimittelwirkstoffe [Klaerwerk.info](http://www.klaerwerk.info) / Fachwissen / Abwasserreinigung. <http://www.klaerwerk.info/Abwasserreinigung/Kommunale-Abwasserbehandlung-Nachgeschaltete-Pulveraktivkohlestufe-im-Klaerwerk-bindet-Arzneimittelwirkstoffe>.
 - Moltmann, J.F., Liebig, M., Knacker, T., Keller, M., Scheurer, M., Ternes, T. (2007). Gewässerrelevanz endokriner Stoffe und Arzneimittel. Abschlussbericht UBA FKZ 20524205.
 - Moore, A., Lower, N. (2001). The Impact of Two Pesticides on Olfactory-Mediated Endocrine Function in Mature Male Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) *Parr Comp. Biochem. Physiol.B* 129(2/3): 269-276.
 - Moreira-Santos, M., Donato, C., Lopes, I., Ribeiro, R. (2008). Avoidance tests with small fish: determination of the median avoidance concentration and of the lowest-observed-effect gradient. *Environ. Toxicol. Chem.* 27(7): 1576-1582.
 - Morgan, M. J., Kiceniuk, J. W. (1991). Recovery of foraging behavior of atlantic salmon exposed to a simulated commercial application of fenitrothion. *Environ. Toxicol. Chem* 10: 961-965.
 - Murvoll, K. M., Skaare, J. U., Anderssen, E., Jenssen, B. M. (2006). Exposure and effects of persistent organic pollutants in European shag (*Phalacrocorax aristotelis*) hatchlings from the coast of Norway. *Environ. Toxicol. Chem.* 25(1): 190-198.
 - Nakari, T., Huhtala, S. (2008). Comparison of toxicity of congener-153 of PCB, PBB, and PBDE to *Daphnia magna*. *Ecotox. Env. Saf.* 71(2): 514-518.
 - Nash, J. P., Kime, D. E., Van der Ven, L. T. M., Wester, P. W., Brion, F., Maack, G., Stahlschmidt-Allner, P., Tyler, C. R. (2004). Long-term exposure to environmental concentrations of the pharmaceutical ethinylestradiol causes reproductive failure in fish. *Environ Health Perspect.* 112(17): 1725-1733.
 - Nebeker, A.V., Savonen, C., Baker, R.J., McCrady, J.K. (1984). Effects of copper, nickel and zinc on the lifecycle of the caddisfly *clistoronia magnifica* (Limnephilidae)", *Environ. Toxicol. Chem.*: 3: 645-649.
 - Nebeker, A., Savonen, C., Stevens, D.(1985). Sensitivity of rainbow trout early life stages to nickel chloride. *Environ. Toxicol. Chem.* 4: 233 – 239.
 - Nebeker, A. V., Schuytema, G. S. (1998). Chronic Effects of the Herbicide Diuron on Freshwater Cladocerans, Amphipods, Midges, Minnows, Worms, and Snails. *Arch.. Environ. Contam. Toxicol.* 35: 441–446.
 - Nenzda, M. (2003). Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern (UFOPLAN FKZ 202 24 276). Abschlussbericht Umweltbundesamt, Berlin, F+E-Vorhaben 202 24 276.
 - Nenzda, M. (2009). Entwicklung von Umweltqualitätsnormen für Schadstoffe des Anhangs VIII WRRL. LAWA Projekt Nr. O 5.07.

- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Tillmann, M., Markert, B. (2000). Effects of Endocrine Disruptors on Prosobranch Snails (Mollusca: Gastropoda) in the Laboratory. Part I: Bisphenol A and Octylphenol as Xeno-Estrogens. *Ecotoxicology*, 9: 383-397
- Oehlmann, J., Schulte-Oehlmann, U., Bachmann, J., Oetken, M., Lutz, I., Kloas, W., Ternes, T.A. (2006). Bisphenol A induces superfeminization in the ramshorn snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: prosobranchia) at environmentally relevant concentrations. *Environ Health Perspect.* 114 Suppl1: 127-133.
- Oehlmann, J., Oetken, M., Schulte-Oehlmann, U. (2008). A critical evaluation of the environmental risk assessment for plasticizers in the freshwater environment in Europe, with special emphasis on bisphenol A and endocrine disruption, *Environ. Res.* 108 (2008): 140 – 149.
- OPP (2000). Office of Pesticide Programs (2000). Pesticide Ecotoxicity Database (Formerly: Environmental Effects Database (EEDB)) Environmental Fate and Effects Division, U.S.EPA, Washington, D.C.
- PAN (2007). PAN Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America (San Francisco, CA. 2007), <http://www.pesticideinfo.org>.
© 2000-2007 Pesticide Action Network, North America. All rights reserved.
- Panter, G.H., Hutchinson, T.H., Länge, R., Lye, C. M., Sumpter, J. P., Zerulla, M., Tyler, C. R. (2002). Utility of a juvenile fathead minnow screening assay for detecting (anti-estrogenic substances. *Environ. Toxicol. Chem.* 21(2): 319-26.
- Parrott, J. L., Blunt, B. R. (2005). Life-cycle exposure of fathead minnows (*Pimephales promelas*) to an ethinylestradiol concentration below 1 ng/L reduces egg fertilization success and demasculinizes males. *Environ. Toxicol.* 20(2): 131-41.
- Pascoe, D., Carroll, K., Karntanut, W., Watts, M. M. (2002). Toxicity of 17 α -ethinylestradiol and bisphenol A to the freshwater cnidarian *Hydra vulgaris*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 43: 56-63.
- Pfluger, P., Prietz, A., Wasserrab, B., Koster, C., Knörzer, B., Dietrich, d. (2000). Untersuchungen zur aquatischen Toxizität und zur endokrinen Aktivität von Carbamazepin. Abschlussbericht ISF, LUBW.
- Pfluger, P., Wasserrab, B., O'Brien, E.O., Prietz, A., Spengler, P., Schneider, C., Heußner, A., Schmid, T., Knörzer, B., Metzger, J.W., Dietrich, D.R. (2001a). Entwicklung und Validierung von in vitro Prüfsystemen zum Nachweis von endokrin wirksamen Fremdstoffen: Chemisch-analytische Überprüfung und biologische Wirkung von potentiell endokrin wirksamen Substanzen in Kläranlagenausläufen bzw. Vorflutern. Baden-Württemberg. Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS). (Förderkennzeichen PAÖ Ö-98004).
- Pfluger, P., Dietrich, D. R. (2001b): Pharmaceuticals in the environment – an overview and principle considerations. In: Kümmerer, K. (Ed.), *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer Verlag, Heidelberg, Chapter 2: 11-17, ISBN 3-540-41067-8
- Pfluger, P., O'Brien, E., Prietz, A., Schmid, T., Heussner, A., Dietrich, D. (2001c). Evaluation of the potential hazard of the contaminants in a German river using a combination of chemical and biological methods: IV. Embryotoxicity, teratogenicity and estrogenicity. SETAC Europe, Madrid, Abstract W/EH033.
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works. *Chem. Ecol.* 8(4): 275 – 285.
- Ren, Z., Zha, J., Ma, M., Wang, Z., Gerhardt, A. (2007). The early warning of aquatic organophosphorus pesticide contamination by on-line monitoring behavioral changes of *Daphnia magna*. *Environ. Monit. Assess.* 134:373-83.
- Rioboo, C., Prado, R., Herrero, C., Cid, A. (2007). Population growth study of the rotifer *Brachionus* sp. fed with triazine-exposed microalgae. *Aquat. Toxicol.* 83: 247-253.

- Robakowski, H. (2000). Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt. Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (Hrsg.), Band 8, Karlsruhe.
- Rossknecht, H. (1991). Die Entwicklung der NTA- und EDTA-Konzentrationen im Bodensee und in einigen Bodensee-Zuflüssen von 1985-1990. IGKB-Bericht Nr. 41.
- Rossknecht, H., Hetzenauer, H. (2000). Zum Vorkommen von Arzneimittel-Rückständen im Bodensee-Obersee und in einigen Baden-Württembergischen Bodenseezuflüssen. LFU/ISF, ISSN 1437-0166 (Bd.1).
- Rott, U., Schlichtig, B. (2002). Literaturstudie zur Wirkung von Pestiziden auf aquatische Organismen. LUBW Abschlussbericht, Februar 2002.
- Rott, U., Schlichtig, B. (2003). Eintrag von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Oberflächengewässer am Beispiel des Bodensee-Zuflusses Seefelder Aach“ Untersuchungsprogramm 2002. LUBW Abschlussbericht, Juli 2003.
- Sacher, F. (2002). Vorkommen von Arzneimittelrückständen in Grund- und Oberflächenwässern in Baden-Württemberg. In: Pharmaka und Hormone in der aquatischen Umwelt - eine Bedrohung? 2. Hydrochemisches und Hydrobiologisches Kolloquium am 14.03.2002. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft, Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e. V. (Hrsg.), Band 168, Stuttgart, 59-67.
- Sacher, F., Lochow, E., Bethmann D., Brauch H.-J. (1998). Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern. Vom Wasser 90: 233-243.
- Saglio, P., Trijasse, S. (1998). Behavioral responses to atrazine and diuron in goldfish. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 35: 84-491.
- Salomon, M. (2007). Pharmazeutische Wirkstoffe und Umweltschutz. UWSF – Z. Umwelt Chem. Ökotox. 19(3):155–167.
- Sattelberger, R. (1999). Arzneimittelrückstände in der Umwelt: Bestandsaufnahme und Problemdarstellung. Umweltbundesamt Wien. Report no. R-162.
- Schirling, M., Jungmann, D., Ladewig, V., Ludwichowski, K.-U., Nagel, R., Köhler, H.-R., Triebskorn, R. (2006). Bisphenol A in artificial indoor streams: II. Stress response and gonad histology in *Gammarus fossarum* (Amphipoda). Ecotoxicology 15(2): 143-156.
- Schlichtig, B., Schüle, E., Rott, U. (2001). Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in die Seefelder Aach. Wasser und Abfall, 3: 20-28.
- Schlüter, A., Szczepanowski, R., Tennstedt, T., Pühler, A. (2004). Analyse von Antibiotika-Resistenzplasmiden aus kommunalen Abwasserkläranlagen. Bremer Kolloquium Produktionsintegrierte Wasser- / Abwassertechnik 2004. Pharmazeutische Reststoffe in Abwässern. Vorkommen - Gefährdungspotenzial - Techniken zur Eliminierung. Institut für Umweltverfahrenstechnik (Hrsg.), Bremen, B69-B84
- Schmidt, C. K., Brauch, H.-J. (2004). Impact of aminopolycarboxylates on aquatic organisms and eutrophication: Overview of available data. Environ. Toxicol. 19(6): 620-636.
- Schmidt, C.K., Fleig, M., Sacher, F., Brauch, H.-J. (2004). Occurrence of aminopolycarboxylates in the aquatic environment of Germany. Environ Pollut 131:107–124.
- Schmitt-Jansen, M., Altenburger, R. (2005). Toxic effects of isoproturon on periphyton communities – a microcosm study. Estuarine, Coastal and Shelf Science 62: 539-545
- Schröder, H. (2004): Wasseraufbereitung - im Roh- und Abwasser. Die „beste“ Technik und „alles ist (wieder) gut“? GSF – Seminarband Wasser. Reservoir des Lebens, Neuherberg, S. 49 – 64. <http://www.gsf.de/flugs/wasser/>
- Schröder, H. F. (2006). The elimination of the endocrine disrupters 4-nonylphenol and bisphenol A during wastewater treatment – Comparison of conventional and membrane assisted biological wastewater treatment followed by an ozone treatment. H. Water Practice & Technology 1(3) © IWA Publishing doi: 10.2166/WPT.2006060 (online journal).

- Schubert, S., Peter, A., Burki, R., Schönenberger, R., Suter, M. J., Segner, H., Burkhardt-Holm, P. (2008). Sensitivity of brown trout reproduction to long-term estrogenic exposure. *Aquat. Toxicol.* 90(1): 65-72.
- Schudoma, D. (1994). Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink. Umweltbundesamt, Texte 52/94.
- Schulte-Oehlmann, U., Oehlmann, J., Püttmann, W. (2007). Humanpharmakawirkstoffe in der Umwelt: Einträge, Vorkommen und der Versuch einer Bestandsaufnahme. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 19(3): 168–179.
- Schwaiger, J., Negele, R.-D. (2004). Ökotoxikologische Auswirkungen von Arzneimitteln. Langzeitwirkungen bei Fischen. Abschlussbericht des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 2001-2003.
- Schwaiger, J., Spieser, O. H., Bauer, C., Ferling, H., Mallow, U., Kalbfus, W., Negele, R. D. (2000). Chronic toxicity of nonylphenol and ethinylestradiol: haematological and histopathological effects in juvenile Common carp (*Cyprinus carpio*). *Aquat Toxicol.* 51(1):69-78.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Hartmann, G., Ott, B. (2002a). Wirkungen von Umweltöstrogenen auf Fische Monitoring-Untersuchungen an Oberflächengewässern und Kläranlagen Teilbericht III zum Forschungsvorhaben 77e040100.
- Schwaiger, J., Mallow, U., Ferling, H., Knoerr, S., Braunbeck, T., Kalbfus, W., Negele, R. D. (2002b). How estrogenic is nonylphenol? A transgenerational study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a test organism. *Aquat. Toxicol.* 59(3-4): 177-89.
- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, R.D. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I. Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquat. Toxicol.* 68 (2): 141–150.
- Schwaiger, J., Gerst, M., Römer, C., Ferling, H. (2006). Studie zum Auftreten des Bachforellensterbens im Mühlbach, Kanton St. Gallen, Schweiz. Abschlussbericht Fortführung Fischnetz-Teilprojekt-Nr. 01/23.
- Seel, P. Knepper, T. P., Gabriel, S., Weber, A., Haberer, K. (1996). Kläranlagen als Haupteintragspfad für Pflanzenschutzmittel in ein Fließgewässer: Bilanzierung der Einträge. *Vom Wasser* 86: 247-262.
- Segner, H., Fenske, C. M., Janssen, C. R., Maack, G., Pascoe, D., Schaefers, C., Vandenberg, G. F., Watts, M., Wenzel, A. (2003). Identification of endocrine-disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. *Ecotox. Environ. Saf.* 54: 302–314.
- Seki, M., Yokota, H., Maeda, M., Tadokoro, H., Kobayashi, K. (2003). Effects of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol on sex differentiation and vitellogenin induction in medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Toxicol. Chem.* 22 (7): 1507–1516.
- Seki, M., Yokota, H., Maeda, M., Kobayashi, K. (2005). Fish full life-cycle testing for 17beta-estradiol on medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Toxicol. Chem.* 24(5):1259-66.
- Seki, M., Fujishima, S., Nozaka, T., Maeda, M., Kobayashi, K. (2006). Comparison of response to 17-beta-estradiol and 17 beta-trenbolone among three small fish species. *Environ. Toxicol. Chem.* 25(10): 2742-52.
- Sellin, M.K., Kolok, A. S. (2006). Cd exposures in fathead minnows: effects on adult spawning success and reproductive physiology. *Arch. Environ. Contamin. Toxicol.* 51(4): 594-599.
- Senatori, O., Setini, A., Scirocco, A., Nicotra, A. (2008). Effect of short-time exposures to nickel and lead on brain monoamine oxidase from *Danio rerio* and *Poecilia reticulata*. *Env. Toxicol. publ. online first*.
- Sillanpää, M., Oikari, A. (1996). Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using microtox bioassay. *Chemosphere* 32: 1485–1497.

- Sillanpää, M. (1997). Environmental fate of EDTA and DTPA. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 152: 85–111.
- Sohoni, P., Tyler, C. R., Hurd, K. S., Caunter, J. E., Hetheridge, M. J., Williams, T. D., Woods, C., Evans, M., Toy, R., Gargas, M., Sumpter, J. P. (2001). Reproductive effects of long-term exposure to Bisphenol A in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). *Environ. Sci. Technol.* 35: 2917-2925.
- Stockholm County Council (2007). Environmentally classified pharmaceuticals. http://www.janusinfo.se/imcms/servlet/GetDoc?meta_id=9759
- Streichfuss D., Brauch H.-J., Fleig M., Hoheisel K (2000). Komplexbildner in der Schussen. Final Report UBR-Project II U 14.
- StUA (2004). Untersuchungen zum Verbleib von Carbamazepin und anderen Arzneimittelwirkstoffen im Gewässersystem des Münsterlandes. Staatliches Umweltamt Münster, Dez. 41/42, aus den Jahren 1999-2003.
- Stumpf, M., Ternes, T. A., Haberer, K., Seel P., Baumann, W. (1996). Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern. *Vom Wasser* 86: 291-303.
- Suzawa, M., Ingraham, H. A. (2008). The herbicide atrazine activates endocrine gene networks via non-steroidal NR5A nuclear receptors in fish and mammalian cells. *PLoS ONE* 3(5):e2117.
- Takiguchi, N., Tajima, T., Asayama, K., Ikeda, T. Kuroda, A., Kato, J., Ohtake, H. (2002). Behavioral Responses of the Ciliated Protozoan *Paramecium caudatum* to 2,4 Dichlorophenoxyacetic Acid and Its Analogues. *J. Biosci. Bioeng.* 2002: 93(4): 416-20.
- Ternes, T. A. (2001). Vorkommen von Pharmaka in Gewässern. In: *Wasser & Boden*, 53 (4): 9-14.
- Ternes, T. A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.-J., Haist-Gulde, B., Preuß, G., Wilme, U., Zullei-Seibert, N. (2002): Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. In: *Environ. Sci. Technol.* 36(17): 3855-3863.
- Ternes, T. T., Knacker, T., Oehlmann, J. (2003). Körperpflegemittel in der aquatischen Umwelt. Eine bisher vernachlässigte Stoffgruppe. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.* 15 (3): 169–180.
- Ternes, T., Joss, A., Siegrist, H. (2004). Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 15: 393A-395A.
- Ternes, T., Siegrist, H., Joss, A., von Gunten, U. (2006). Eliminierung von Pharmaka in der Abwasserreinigung und der Trinkwasseraufbereitung: Möglichkeiten und Grenzen. Vortrag UFZ - Pharmaka in der aquatischen Umwelt, 7.9.2006. http://www.ufz.de/data/Vortrag_034549.pdf
- Thomas-Jones, E., Thorpe, K., Harrison, N., Thomas, G., Morris, C., Hutchinson, T., Woodhead, S., Tyler, C. (2003). Dynamics of estrogen biomarker responses in rainbow trout exposed to 17beta-estradiol and 17alpha-ethinylestradiol. *Environ. Toxicol. Chem.* 22(12): 3001-8.
- Thompson, A. (2005). The Fate and Removal of Pharmaceuticals during Sewage Treatment. Cranfield University, thesis, Oktober 2005
- Tierney, K. B., Singh, C. R., Ross, P. S., Kennedy, C. J. (2007). Relating olfactory neurotoxicity to altered olfactory-mediated behaviors in rainbow trout exposed to three currently-used pesticides. *Aquat. Toxicol.* 81(1): 55-67.
- Toussaint, M.W., Rosencrance, A.B., Brennan, L.M., Dennis, W.E., Beaman, J.R., Wolfe, M.J., Hoffmann, F.J., Gardner, H.S. (2001). Chronic toxicity of bromodichloromethane to the Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Toxicol. Pathol.* 29(6): 662-669.
- Traunspurger, W., Schäfer, H., Remde, A. (1996). Comparative investigation on the effect of an herbicide on aquatic organisms in single species tests and aquatic microcosms *Chemosphere* 33 (6): 1129-1141.

-
- Tremblay, L., Van Der Kraak, G. (1998): Use of a series of homologous in vitro and in vivo assays to evaluate the endocrine modulating actions of β -sitosterol in rainbow trout. *Aquat. Toxicol.* 43: 149-162.
 - Triebskorn, R., Adam, S., Casper, H., Honnen, W., Pawert, M., Schramm, M., Schwaiger, J., Köhler, H.-R. (2002). Biomarkers as diagnostic tools for evaluating toxicological effects of past water quality conditions on stream organisms. *Ecotoxicology* 11: 451-465.
 - Triebskorn, R., Adam, S., Behrens, A., Beier, S., Böhmer, J., Braunbeck, T., Casper, H., Dietze, U., Gernhöfer, M., Honnen, W., Köhler, H.-R., Körner, W., Konradt, J., Lehmann, R., Luckenbach, T., Oberemm, A., Schwaiger, J., Segner, H., Strmac, M., Schüürmann, G., Siligato, S., Traunspurger, W. (2003). Establishing causality between pollution and effects at different levels of biological organization: The VALIMAR project. *Human and Ecological Risk Assessment* 9(1), 171-194.
 - Triebskorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Köhler, H.-R., Schwaiger, J. (2004). Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II: Cytological effects in liver, kidney, gills and gut of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Aquat. Toxicol.* 68: 151-166.
 - Triebskorn, R., Casper, H., Scheil, V., Schwaiger, J. (2007). Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analyt. Bioanalyt. Chem.* 387(4): 1405-1416.
 - UBA Wien (2003). Umweltbundesamt Wien. Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässer – Ein Risiko? Forschungsbericht 2003.
 - UBA (2005). Hillenbrand, T., Toussaint, D., Böhm, E., Fuchs, S., Scherer, U., Rudolphi, A., Hoffmann, M.: Einträge von Kupfer, Zink und Blei in Gewässer und Böden - Analyse der Emissionspfade und möglicher Emissionsminderungsmaßnahmen. UBA-Texte 19/05.
 - UBA (2007). Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge? UBA-Bericht zu perfluorierten Verbindungen unter Mitarbeit von Anke Döpke, Dieter Leutert, Fotini Mavromati, Theresa Pfeifer.
 - UBA (2008). Wasser, Trinkwasser und Gewässerschutz. Qualitätsanforderungen. http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/oberflaechengewaesser/ow_s2_2.htm
 - US EPA (2007). Reregistration Eligibility Decision (RED) for Mecoprop-p (mcpp). August 29, 2007.
 - Vallotton, N., Eggen, R. I. L., Chevre, N. (2008). Effect of Sequential Isoproturon Pulse Exposure on *Scenedesmus Vacuolatus*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 1-8.
 - Van Dam, R. A., Barry, M. J., Ahokas, J. T., Holdway, D. A. (1996). Comparative acute and chronic toxicity of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) and ferric-complexed DTPA to *Daphnia carinata*. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 31: 433– 443.
 - Van Dam, R. A., Ahokas, J. T., Holdway, D.A. (1999). Chronic toxicity of diethylenetriamine pentaacetic acid to crimson-spotted rainbow fish (*Melanotaenia fluviatilis*): Effects on reproduction, condition, and ethoxyresorufin O-deethylase activity. *Ecotox. Environ. Saf.* 43:74–82.
 - Van der Hoeven, N. (2005). Experiments on the effect of BPA on the snail species *Marisa cornuarietis* as described in three papers by Oehlmann: Evaluation of the applied statistics and analysis of the raw data. ECOSTAT Report 05/011. 14 October 2005.
 - Van der Ven, L. T., van den Brandhof, E. J., Vos, J. H., Wester, P. W. (2007). Effects of the estrogen agonist 17 β -estradiol and antagonist tamoxifen in a partial life-cycle assay with zebrafish (*Danio rerio*). *Environ. Toxicol. Chem.* 26(1): 92-9. Erratum in: *Environ Toxicol Chem.* 26(2):380.

-
- Van Wenzel, A.P., van Vlaardingen, P. (2001). Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for antifouling substances. Irgarol 1051, dichlofluanid, ziram, chlorothalonil and TCMTB. RIVM - Bilthoven. RIVM Rapport 601501008.
 - Verschuere, K. (2001). Handbook of environmental data on organic chemicals. New York: John Wiley & Sons. 2391 pp.
 - Villeneuve, D.L., Kannan, K., Priest, B.T., Giesy, J. P. (2002). In vitro assessment of potential mechanism-specific effects of polybrominated diphenyl ethers. Environ. Toxicol. Chem. 21:2431-2433.
 - Vogel, H.-J., Graw, M. Borchardt, D. (2003). Regierungspräsidium Tübingen: Internetpräsentation: Integrierter Gewässerschutz an der Seefelder Aach. <http://www.seefelder-aach.de/>
 - Watts, M. M., Pascoe, D., Carroll, K. (2002). Population responses of the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.) to an environmental estrogen, 17alpha-ethinylestradiol. Environ. Toxicol. Chem. 21(2): 445-50.
 - Weber, L. P., Balch, G. C., Metcalfe, C.D., Janz, D. M. (2004). Increased kidney, liver, and testicular cell death after chronic exposure to 17alpha-ethinylestradiol in medaka (*Oryzias latipes*). Environ. Toxicol. Chem. 23(3): 792-7.
 - Weltin, D., Gehring, M., Tennhardt, L. Vogel, D., Busch, K., Hegemann, W., Bilitewski, B. (2003). Vorkommen und Eliminierung von Bisphenol A in ausgewählten deutschen Kläranlagen. Wasser & Boden 55(1/2): 29-35.
 - Wenzel, A., Schmitz, A., Schäfers, C, and Böhmer, W. (1999). Nebenwirkungen von Kontrazeptiva - Umweltrelevante Konzentrationen von Ethinylestradiol beeinträchtigen die Befruchtungsfähigkeit von Fischen. Jahresbericht 1999 –IUCT Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie 49-52.
 - Widenfalk A., Svensson, J. M., Goedkoop, W. (2004). Effects of the pesticides captan, deltamethrin, isoproturon, and pirimicarb on the microbial community of a freshwater sediment. Environ. Toxicol. Chem. 23: 1920–1927.
 - Wiegel, S., Harms, H., Stachel, B., Brockmeyer, R., Schmidt, R., Aulinger, A., von Tuempling, W. (2003). Arzneistoffe in Elbe und Saale. In: Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe (Hrsg.).
 - Wilson, P. C., Whitwell, T., Klaine, S. J. (1998). Phytotoxicity, uptake, and distribution of [¹⁴C] simazine in *Canna hybrida* ‘yellow king humber’. Environ. Toxicol. Chem. 18(7): 1462–1468.
 - Woin, P., Brönmark, C. (1992). Effect of DDT and MCPA (4-Chloro-2-Methylphenoxyacetic Acid) on Reproduction of the Pond Snail, *Lymnaea stagnalis* L. Bull Environ Contam Toxicol. 48:7-13
 - Wollenberger, L., Dinan, L., Breitholtz, M. (2005). Brominated flame retardants: activities in a crustacean development test and in an ecdysteroid screening assay. Environ. Toxicol. Chem. 24: 400-407.
 - Woodling, J., Brinkman, S., Albeke, S. (2002). Acute and chronic toxicity of zinc to the mottled sculpin *Cottus bairdi*. Environ. Toxicol. Chem. 21(9): 1922-1926.
 - WRRL (2003). Wasserrahmenrichtlinie. Qualitätsziele für chemische Stoffe in Oberflächengewässern. Arbeitskreis Chemie, Überwachung, Ziele. 30. April 2003.
 - Wu, C., Riise, G., Pflugmacher, S., Greulich, K., Steinberg, C.E.W.(2005). Combined effects of the fungicide propiconazole and agricultural runoff sediments on the aquatic bryophyte *Vesicularia dubyana*. Env. Toxicol. Chem. 24: 2285–2290.
 - Xue, R. D., Barnard, D. R., Ali, A. (2000). Laboratory toxicity of three mosquito oviposition repellents to six nontarget aquatic invertebrates. Environ. Entomol. 29: 437–441.