

REVIEW

Open Access

# Micropollutants in three tributaries of Lake Constance, Argen, Schussen and Seefelder Aach: a literature review

## Mikroverunreinigungen in den drei Bodenseezuflüssen Argen, Schussen und Seefelder Aach – eine Literaturstudie

Rita Triebkorn<sup>\*1,2</sup> and Harald Hetzenauer<sup>3</sup>

### Abstract

A literature review made evident that in three tributaries of Lake Constance, Argen, Schussen and Seefelder Aach 82 micropollutants (including 3 metabolites of pesticides) were detected in at least one of the streams. Quality standards according to the EU Water Frame Directive (which however comprises only 16 of the detected chemicals) are not exceeded in any of the streams. The comparison of maximal values with existing threshold values and effect concentrations obtained in ecotoxicological analyses and biomarker studies revealed 35 substances to be of relevance in at least one of the three waters. These were 5 chemicals in the Argen, 31 chemicals in the Schussen, and 17 chemicals in the Seefelder Aach, for which effects on mortality, development, health or reproduction in aquatic organisms cannot be excluded.

### Zusammenfassung

Eine Literaturstudie ergab, dass in den Bodenseezuflüssen Argen, Schussen und Seefelder Aach insgesamt 82 Mikroverunreinigungen (darunter 3 Metabolite von Pflanzenschutzmitteln) in mindestens einem der drei Flüsse nachgewiesen wurden. Gültige Qualitätsnormen nach der EU-Wasserrahmenrichtlinie, die allerdings nur 16 Stoffe berücksichtigt, wurden in keinem Fluss überschritten. Ein Vergleich der Maximalwerte mit vorliegenden Grenzwerten sowie mit Effektkonzentrationen aus ökotoxikologischen Tests und Biomarkeruntersuchungen erbrachte, dass insgesamt 35 Substanzen in mindestens einem der Gewässer in relevanten Konzentrationen nachgewiesen wurden. In der Argen waren dies 5, in der Schussen 31 und in der Seefelder Aach 17 Spurenstoffe, für die Wirkungen auf z.B. Mortalität, Wachstum, Mobilität, Gesundheitszustand oder Reproduktion von exponierten Organismen nicht auszuschließen sind.

### Einführung

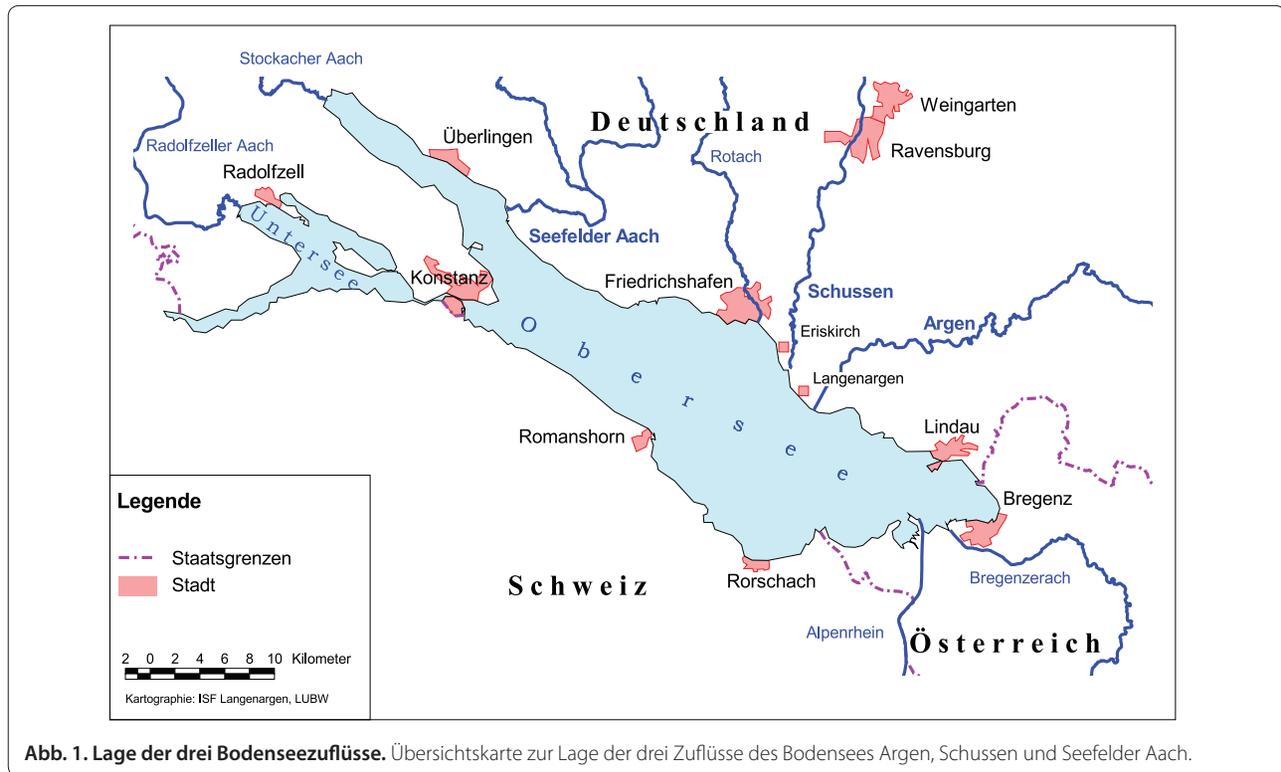
Entsprechend Artikel 4 der EU-Wasserrahmenrichtlinie ist der „gute ökologische und chemische Zustand“ der

Oberflächengewässer ein Umweltziel, das bis 2015 erreicht werden soll [1]. 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 in Oberflächengewässern mit Informationen zu deren möglicher Wirkung auf die Lebewelt in den

\*Correspondence: [stz.oekotox@gmx.de](mailto:stz.oekotox@gmx.de)

<sup>2</sup>Steinbeis Transferzentrum für Ökotoxikologie und Ökophysiologie, Blumenstr. 13, 72108 Rottenburg, Germany

Full list of author information is available at the end of the article



jeweiligen Ökosystemen zusammengeführt werden. Hierdurch wird es möglich, die Relevanz von Belastungsfaktoren für die ökologische Güte eines Gewässers sowie für die Gesundheit der in ihm lebenden Organismen abzuschätzen.

Im Bereich des Bodensees und seines Einzugsgebiets wurden zahlreiche Untersuchungen zur Belastung der Zuflüsse sowie des Bodensees selbst vor allem mit Nährstoffen durchgeführt. Insgesamt wurde deutlich, dass die Nährstoffkonzentrationen im Bodensee seit Ende der 70er Jahre durch technische Maßnahmen und durch die Einführung von phosphatfreien Waschmitteln drastisch gesunken sind. So liegen die Phosphatwerte im See heute durchschnittlich zwischen 5 und 10 µg/L Gesamtphosphat, die Nitratwerte seit etwa 20 Jahren weitgehend konstant zwischen 0,9 – 1 mg/L Nitratstickstoff [2]. Darüber hinaus wurde die Belastung verschiedener Bodenseezuläufe und des Bodensees mit ausgewählten organischen Spurenstoffen und Schwermetallen untersucht. Hierbei zeigte sich, dass mit Ausnahme einzelner kleiner Zuflüsse 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“ (Mikroverunreinigungen, Spurenstoffen), z.B. Arzneimitteln, hormonartigen Substanzen, polyfluorierten Tensiden oder Komplexbildnern liegen Messdaten vor, die jedoch

bislang noch nicht zusammengeführt wurden. Ziel der vorliegenden Studie war es deshalb, vorhandene Messdaten zu Mikroverunreinigungen in den Bodenseezuflüssen Argon, Schussen und Seefelder Aach als bedeutende Transportwege von Spurenstoffen in den Bodensee zu sammeln, diese vor dem Hintergrund vorhandener Qualitätsnormen und ökotoxikologischer Wirkdaten zu beurteilen sowie auf dieser Basis mögliche Einflüsse auf die Lebewelt in den drei Flüssen abzuschätzen.

### Vorgehensweise

Für drei Zuflüsse des Bodensees (Argon, Schussen und Seefelder Aach) (Abb. 1) wurden aus Berichten und Publikationen Messwerte für Spurenstoffe, die zwischen 1985 und 2007 erhoben wurden, ermittelt und zusammengefasst.

Die Argon ist der drittgrößte Bodenseezufluss mit einem Einzugsgebiet von 653 km<sup>2</sup>, einer Länge von 78 km und einem mittleren Abfluss von 20 m<sup>3</sup>/s. Im Einzugsgebiet siedeln etwa 85 000 Einwohner, deren Abwässer von 9 Kläranlagen gereinigt werden. Das Einzugsgebiet der Schussen beträgt 815 km<sup>2</sup>, ihr mittlerer Abfluss 11 m<sup>3</sup>/s und ihre Länge 60 km. Mit 200000 Einwohnern und einer Siedlungsfläche von 11% des Einzugsgebietes ist das Schussengebiet relativ dicht besiedelt. Die Abwässer werden in insgesamt 20 Kläranlagen gereinigt. Die Fließstrecke der Seefelder Aach beträgt 48 km und

**Tab. 1. Quellenangaben für Mess- und Grenzwerte für die sieben untersuchten Substanzklassen (Pestizide, Arzneimittel, incl. Östrogene und Phytoöstrogene, Industriechemikalien, Komplexbildner, Metalle, Perfluorierte Tenside und Flammschutzmittel**

	Quellen für Messwerte	Quellen für Grenzwerte
Pflanzenschutzmittel	[2], [3]	[1], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23], [24], [25], [26]
Arzneimittel	[3], [4], [5], [6], [7], [8]	[6], [24], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36]
Industriechemikalien	[3], [6], [8]	[1], [15], [24], [30], [31], [37], [38], [39], [40]
Komplexbildner	[4], [5], [8], [9], [10]	[1], [31], [39], [41], [42]
Metalle	[3]	[1], [15], [43]
Perfluorierte Tenside	[9], [11]	[44], [45]
Flammschutzmittel	[12], [13], [14]	[15]

der mittlere Abfluss ist mit  $3,2 \text{ m}^3/\text{s}$  deutlich geringer als in der Schussen und Argen. Das Einzugsgebiet beträgt  $280 \text{ km}^2$ . In ihm leben etwa 35000 Einwohner, deren Abwässer in 8 Kläranlagen gereinigt werden. Im Vergleich der drei Flüsse zeigt sich eine abnehmende Belastung aus dem Siedlungsbereich in der Reihenfolge Schussen > Seefelder Aach > Argen und eine abnehmende Belastung aus der ackerbaulichen Nutzung in der Reihenfolge Seefelder Aach  $\approx$  Schussen > Argen.

In der Untersuchung wurden die folgenden sieben Substanzklassen berücksichtigt: Pestizide, Arzneimittel incl. Östrogene und Phytoöstrogene, Industriechemikalien, Komplexbildner, Metalle, Perfluorierte Tenside und Flammschutzmittel. Diese sind in Tab. 1 zusammengefasst [1-45].

Für die in den drei Flüssen nachgewiesenen Spurenstoffe wurde in einem ersten Schritt untersucht, ob Qualitätsnormen nach der WRRL [1] bzw. der EU [15] vorhanden sind. Dies war nur für wenige Stoffe der Fall (z.B. für Arzneimittel überhaupt nicht). Darauf hin wurde in der Literatur und in Datenbanken nach formulierten Zielvorgaben recherchiert. Folgende Quellen wurden berücksichtigt: ETOX-Datenbank des Umweltbundesamtes (<http://webetox.uba.de/webETOX/index.do>), PAN Pesticide- Datenbank (<http://pesticideinfo.org/>) [16], die Datenbank der U.S. EPA „Ecotox“ (<http://cfpub.epa.gov/ecotox/>) sowie die Datenbanken „ULIDAT“ und „UFORDAT“ des Umweltbundesamtes (<http://doku.uba.de/>). Information zur Zulassung von Pestiziden wurde der online-Datenbank der BVL (<http://www.bvl.bund.de/>) entnommen.

Die in den Datenbanken enthaltenen Werte basieren in der Regel auf Daten zu akuten und chronischen Standardtests ( $LC_{50}$ , NOEC), in Einzelfällen auch auf Resultaten aus Mesokosmosexperimenten. In Zielvorgaben [ZV] der letzten Jahre sind allerdings teilweise auch bereits Informationen zu endokrinen Wirkungen von Substanzen, die auf Biomarkeruntersuchungen beruhen, eingeflossen. Die in diesen Datenbanken genannten Grenzwerte stammen aus den in Tab. 1 genannten Originalquellen.

In einem weiteren Schritt wurden der ökotoxikologischen Literatur Wirkdaten (NOEC, LOEC,  $EC_{50}$ ) für möglichst viele Vertreter aus den sieben Substanzklassen entnommen.

Auf der Basis der niedrigsten in der ökotoxikologischen Literatur angegebenen Effektkonzentrationen wurden schließlich für diese Substanzen Effekt-basierte Zielvorgaben errechnet. Wenn keine NOEC-Werte vorhanden waren, wurden nach Vorgabe des Technical Guidance Documents der EU LOEC/2-Werte als Substitut verwendet. Als Sicherheitsfaktoren wurden in der Regel (bei Vorhandensein von chronischen Daten zu mindestens drei Arten) 10, bei Vorhandensein von chronischen Daten zu zwei Arten 50, und bei Vorhandensein von chronischen Daten zu nur einer Art 100 eingerechnet.

Für die Abschätzung der ökotoxikologischen Relevanz der Maximalwerte in den Gewässern wurde der geringste Grenzwert (entweder auf der Basis der ökotoxikologischen Studien oder vorhandener Qualitätsnormen) herangezogen. Die Relevanz wurde wie folgt bewertet:

- 1 Relevanz niedrig (Messwerte  $\geq 1/3$  des geringsten Grenzwertes)
- 2 Relevanz mittel (Messwerte < Faktor 3 über geringstem Grenzwert)
- 3 Relevanz hoch (Messwerte  $\geq$  Faktor 3 über geringstem Grenzwert)

## Resultate und Diskussion

Obleich für die drei Flüsse kein vollständiger Datensatz für alle Chemikalien vorlag, konnten für insgesamt 7 Stoffgruppen (Pestizide, Arzneimittel incl. Östrogen und phytoöstrogene Substanzen, Komplexbildner, Metalle, Industriechemikalien, polyfluorierte Tenside, polybromierte Diphenylether) Messwerte für mindestens ein Gewässer bewertet werden.

Insgesamt wurden 82 Spurenstoffe (davon 3 Metabolite) in mindestens einem der drei Flüsse nachgewiesen. Die maximal gemessenen Konzentrationen dieser Stoffe sind in Tab. 2 zusammengefasst.

**Tab. 2. Maximale Konzentrationen [µg/L] der nachgewiesenen Stoffe in den drei Testgewässern (Mi: nur Mittelwert vorhanden; PSM: Pflanzenschutzmittel; AM: Arzneimittel)**

	Argen	Schussen	Seefeldler Aach		Argen	Schussen	Seefeldler Aach
<b>PSM: Herbizide</b>				<b>AM: Lipidsenker</b>			
Atrazin	0,003	0,01	0,013	Bezafibrat		0,056	
Desethylatrazin	0,003	0,008	0,019	Clofibrinsäure		0,025	0,01
Desisopropylatrazin			0,003 (Mi)	<b>AM: Antibiotika</b>			
2,4-DP (Dichlorprop)		0,07	0,23 (Mi)	Chloramphenicol		0,04	
Diuron		0,068	0,11 (Mi)	Clarithromycin		0,07	
Hexazinon		0,016	<0,001 (Mi)	Erythromycin		0,14	
Irgarol			0,0014 (Mi)	Roxithromycin		0,08	
Isoproturon			0,06	Sulfamethoxazol	0,05	0,2	0,03
Mecoprop (MCP)		0,16	<0,05 (Mi)	Trimethoprim		0,03	
Metolachlor	0,001	0,003	0,002	<b>AM: Insektenschutzmittel</b>			
MCPA		0,07	0,3	Diethyltoluolamid (DEET)		0,048	
Metazachlor			0,02 (Mi)	<b>AM: Östrogene/Phytoöstrogene</b>			
Napropamid		0,001	0,002 (Mi)	17α-Ethinylestradiol (EE2)		0,005	
Pendimethalin	0,001	0,006	0,002	Genistein		0,0063	
Simazin	0,002	0,04	0,008	17-β-Östradiol		0,032	0,0007
Terbutryn	0,002	0,017	0,01	Östron		0,009	
Terbutylazin	0,001	0,006	0,003	β-Sitosterol		1,76	0,071
DETA	0,002	0,014	0,01	<b>Industriechemikalien</b>			
<b>PSM: Fungizide</b>				Benzol	0,04	0,19	
Metaxyl	0,001	0,004	0,003	Bisphenol A		0,41	0,0028
Penconazol	0,001	0,004	0,003	Bromdichlormethan	0,04	0,06	
Propiconazol	0,004	0,01	0,01	Di-n-butylphthalat (DBP)		0,25	
<b>PSM: Insektizide</b>				1-2-Dichlorethan	0,04	<0,03	
Dimethoat			0,01 (Mi)	Dichlormethan	0,03	<0,03	
Fenitrothion	0,003			4-Nonylphenol		0,16	0,003
Malathion	0,001			4-Nonylphenol-diethoxylat (NP2EO)		0,066	0,006
Pirimicarb		0,019	0,08	4-Nonylphenoxy-essigsäure (NP1EC)		1,57	-
<b>AM: Schmerzmittel/Entzündungshemmer</b>				4-Octylphenol		0,098	0,004
Diclofenac	0,005	0,137	0,06	Trichlormethan	0,02	0,01	
Ibuprofen		0,018		Tetrachlormethan	0,04	0,01	
Ibuprofen-COOH		0,03		Tetrachlorethen	0,01	<0,01	
Ibuprofen-OH		0,04	0,04	<b>Komplexbildner</b>			
Indomethazin		< 0,019		DTPA		124	
Naproxen		0,016		EDTA	4,5	33	
Pentoxifyllin		0,035		KPDA		34	
Phenazon		0,027		NTA	1,2	1	
Propyphenazon		0,027		<b>Metalle</b>			
<b>AM: Antiepileptika</b>				Blei	0,2	0,2	
Carbamazepin	0,01	0,27	0,07	Cadmium	<0,1	0,1	<0,1
<b>AM: Beta-Blocker</b>				Chrom	2	2,8	2,9
Metoprolol		0,01		Kupfer	4,9	6,6	4,6
<b>AM: Röntgenkontrastmittel</b>				Nickel	2,4	2,3	4,2
Diatrizoat	0,41	0,74	0,07	Quecksilber	<0,05	<0,05	
Iopromid		0,08		Zink	9	27	12
Iopamidol		0,06		<b>Perfluorierte Tenside</b>			
Iotalaminsäure	0,025	0,05		PFOA (Perfluorooctanoat)	0,001	0,012	-
Ioxitalaminsäure	0,06	0,09		PFOS (Perfluorooctylsulfonat)	0,002	0,004	-
				<b>Flammschutzmittel</b>			
				PBDE			0,000034

**Tab. 3. Anzahl der nachgewiesenen Spurenstoffe in den drei Testgewässern jeweils ober- und unterhalb von aus Datenbanken entnommenen Grenzwerten [ZV] aufgeschlüsselt nach Substanzgruppen (PFT: Perfluorierte Tenside; PBDE Polybromierte Diphenylether); -: keine Daten vorhanden**

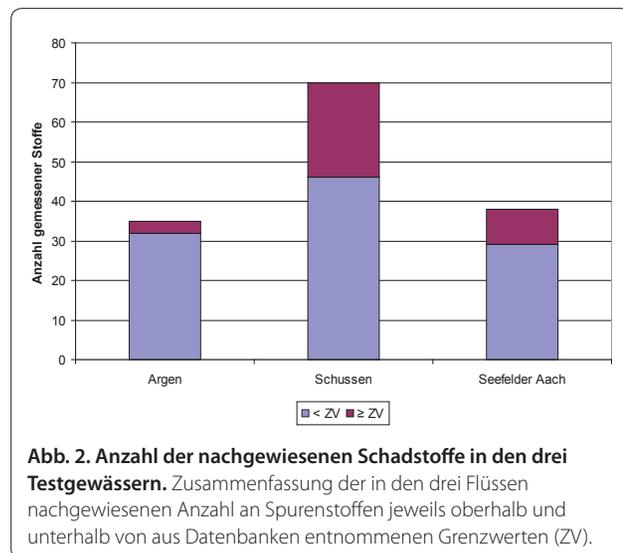
	Argen < ZV	Argen ≥ ZV	Schussen < ZV	Schussen ≥ ZV	Seefeldler Aach < ZV	Seefeldler Aach ≥ ZV
Arzneimittel und östrogenartige Stoffe	6	0	19	10	8	1
Industriechemikalien	7	0	5	5	2	2
Komplexbildner	2	0	1	3	-	-
Metalle	4	1	4	2	3	1
PBDE	-	-	1	0	-	-
Pflanzenschutzmittel	11	2	14	4	16	5
PFT	2	0	2	0	-	-

Laut EU Richtlinie 2000/60/EG [15] und WRRL [1] werden 33 Substanzen als prioritäre Spurenstoffe eingestuft. Von diesen 33 prioritären Stoffen wurden 16 Substanzen in Argen, Schussen und/oder Seefeldler 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). Von diesen insgesamt 20 Substanzen gelten drei Stoffe (PBDE, Cadmium und Nonylphenol) als „prioritäre, gefährliche Stoffe“ [15]. Gültige Qualitätsnormen nach der EU-WRRL [1], die allerdings nur 16 Stoffe berücksichtigt, waren in keinem Fluss überschritten. Nach Erhalt der Druckversion dieses Manuskriptes wurde am 31.1.2012 ein Vorschlag der EU zur Fortschreibung der WRRL veröffentlicht mit jetzt 48 prioritären Spurenstoffen und strengeren Grenzwerten. Die Bewertung der Daten ist vor diesem Hintergrund zu überarbeiten.

In der Argen wurden insgesamt 35 Stoffe, in der Schussen 70 und in der Seefeldler Aach 38 Substanzen gefunden. Die Zuordnung zu den einzelnen Stoffgruppen ist ebenfalls Tab. 2 zu entnehmen. Von den nachgewiesenen Substanzen lagen in der Argen 32, in der Schussen 45 und in der Seefeldler Aach 29 Substanzen in Konzentrationsbereichen weit unterhalb von Konzentrationen, für die laut Informationen aus Datenbanken biologische Effekte zu erwarten sind. In der Argen lagen die Konzentrationen von 3, in der Schussen von 24 und in der Seefeldler Aach von 9 Substanzen nahe bei oder über aus Datenbanken entnommenen bereits formulierten Grenzwerten (Abb. 2, Tab. 3). Diese waren:

*Argen:* Fenitrothion, Kupfer, Malathion.

*Schussen:* Bisphenol A, Cadmium, Carbamazepin, Chloramphenicol, Clarithromycin, Diclofenac, Diuron, DTPA, EDTA, EE<sub>2</sub>, Erythromycin, KPDA, Kupfer,



**Abb. 2. Anzahl der nachgewiesenen Schadstoffe in den drei Testgewässern.** Zusammenfassung der in den drei Flüssen nachgewiesenen Anzahl an Spurenstoffen jeweils oberhalb und unterhalb von aus Datenbanken entnommenen Grenzwerten (ZV).

Mecoprop, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenoxyessigsäure, 4-Nonylphenol-diethoxylat, 4-Octylphenol, 17-β-Östradiol, Östron, Propiconazol, β-Sitosterol, Sulfamethoxazol, Zink.

*Seefeldler Aach:* Bisphenol A, Diuron, 2,4-DP, Kupfer, MCPA, 4-Nonylphenol, 17-β-Östradiol, Pirimicarb, Propiconazol.

#### Pflanzenschutzmittel

An Pflanzenschutzmitteln wurden in den drei Gewässern insgesamt 22 Wirkstoffe plus 3 Metabolite nachgewiesen. Von diesen haben 8 der gefundenen Herbizide, 3 der nachgewiesenen Fungizide und 2 insektizide Wirkstoffe noch eine Zulassung. DETA ist ein Abbauprodukt des zugelassenen Terbutylazins. 9 nachgewiesene Wirkstoffe haben derzeit keine Zulassung mehr in Deutschland für den Einsatz in der Landwirtschaft (Atrazin, Diuron, Hexazinon, Irgarol, Metolachlor, Simazin, Terbutryn, Fenitrothion, Malathion plus zwei Abbauprodukte des nicht mehr zugelassenen Atrazin), finden aber teilweise

**Tab. 4. Maximalkonzentrationen der von Schlichtig et al. [47] und Rott & Schlichtig [48, 104] in der Seefelder Aach gemessenen Werte im Vergleich zu den 2007 nachgewiesenen Maximalkonzentrationen dieser PSM [3, 105].**

	Maximalwerte (µg/L) 1999/2000/2003	Maximalwert (µg/L) 2007	Tendenz
<b>Herbizide</b>			
Atrazin	0,12	0,01	↓
Bromoxynil	0,21	Nicht analysiert	?
Chlortoluron	0,1	< BG	↓
Dichlorprop-P	3,65	Nicht analysiert	?
Diuron	0,23	0,11*	↓
Fenoxaprop-P	0,04	Nicht analysiert	?
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	↓
<b>Insektizide</b>			
Pirimicarb	0,03	0,08	↑
<b>Fungizide</b>			
Cyprodinil	0,04	< BG	↓

noch in Haus und Garten Verwendung und können auf diesem Wege in Gewässer gelangen. Von den nachgewiesenen zugelassenen Wirkstoffen haben, bis auf Napropamid und Penconazol, alle Wirkstoffe noch eine Zulassung für 4-8 Jahre. Die meisten Produkte sind mit dem insektiziden Wirkstoff Dimethoat auf dem Markt.

In der WRRL [1] sowie in der von der EU formulierten Grenzwertrichtlinie EU [15] sind lediglich für vier der in den Flüssen in relevanten Konzentrationen nachgewiesenen Pestizide 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 [1] bzw. von EU [15].

Insgesamt gesehen sind die Messwerte für Pestizide für alle drei Gewässer als eher niedrig einzustufen. Sie liegen je nach Wirkstoff, zwischen 0.001 µg (Malathion) und 0,2 µg (Dichlorprop) und damit maximal in der Größenordnung von, meist jedoch weit unter den PSM-Konzentrationen, die z.B. in der Körsch bei Stuttgart gemessen wurden [46].

Von den 25 mindestens in einem der drei Flüsse nachgewiesenen Pestiziden lagen 12 über bzw. in der Nähe der niedrigsten Qualitätsnorm bzw. Zielvorgaben für Oberflächengewässer bzw. aquatische Lebensgemeinschaften, die Datenbanken entnommen wurden. Dies sind Dichlorprop, Mecoprop, MCPA, Isoproturon, Propiconazol, Pirimicarb als zugelassene Substanzen,

sowie Atrazin, Diuron, Simazin, Terbutryn, Fenitrothion und Malathion als derzeit nicht zugelassene Substanzen. MCPP wird bei EU [15] 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 [1] 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 Zielvorgaben, die endokrine Wirkungen berücksichtigen (z.B. [24]), jeweils um mehrere Potenzen unter den ZV anderer Autoren, welche Resultate ökotoxikologischer Standardtests als Grundlage für ihre Grenzwerte einsetzen. Die in einer Studie 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 [19].

#### Historischer Trend für die Einträge von Pflanzenschutzmitteln (Tab. 4)

Für die Seefelder Aach liegen für Pflanzenschutzmittel Analysedaten ab 1999 vor, so dass Trends für etwa zehn Jahre abgeschätzt werden können. Von [47] wurden

1999/2000 in der Seefelder Aach 16 PSM nachgewiesen (14 Herbizide, 1 Fungizid, 1 Insektizid). Zwischen 1999/2000 und 2003 wurde von [48] lediglich ein leichter Rückgang der PSM-Belastungen in diesem Gewässer sowie im zusätzlich untersuchten Riedgraben beschrieben. Während im Untersuchungszeitraum 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. zahlreiche Diuronbefunde festgestellt. Die Zielvorgabe AQL für Diuron wurde in der Seefelder Aach 2002 um den Faktor 4 überschritten.

12 der von Rott & Schlichtig [48] untersuchten Substanzen waren auch im Untersuchungsprogramm 2007 [3], [4] enthalten. Für 10 dieser Substanzen war 2007 eine geringere Maximalkonzentration als im Untersuchungszeitraum 1999/2000 nachzuweisen. Hierzu zählen auch die nach EU als prioritär eingestuft nicht zugelassenen Wirkstoffe Atrazin, Diuron und Simazin sowie der zugelassene Wirkstoff Isoproturon [15]. 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 formulierten Zielvorgabe (0,1 µg/L) lag, sollten diese Wirkstoffe in künftigen Analyseprogrammen berücksichtigt werden [25]. Für Bromoxynil ist darüber hinaus noch von Interesse, dass 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 ( $EC_{50}$  Daphnien Bromoxynil-octanoat: 2,5 µg/L; Bromoxynil: 3100 µg/L).

### Arzneimittel

Vor ungefähr 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 umfangreiches 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 [49]. Im Vergleich zu Pflanzenschutzmitteln (Einsatz ca. 30000 t/a) werden an

Humanarzneimitteln jährlich ca. 6500 t, an Veterinärarzneimitteln zusätzlich ca. 1000 t eingesetzt [50].

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 veröffentlicht, die auch Informationen zu Effekten von Arzneimitteln enthalten [51], [52], [53].

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 [29], [54], [55], [56], [57], die in [58] zusammenfassend diskutiert werden.

Zielvorgaben für Arzneimittel sind in der WRRL [1] sowie von der EU [15] nicht enthalten, für acht der nachgewiesenen Stoffe konnten auch der Literatur keine Informationen 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.

Insgesamt gesehen liegen die in den drei Gewässern gemessenen Arzneimittelkonzentrationen 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 [59], [60], [61]. In der Elbe wurde das Schmerzmittel im Bereich von 0,4 µg/L nachgewiesen [62]. Carbamazepin wurde im Rhein in Konzentrationen von 0,1 bis 2,1 µg/L gefunden [59], [61], [63].

Auch die Antibiotika Trimethoprim und Clarithromycin treten in ähnlichen Konzentrationen wie im Rhein bzw. der Wupper auf [64], [65]. 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 [64], [65]. Als höchste Konzentration in Oberflächengewässern wurde ein Wert von 1,7 µg/L ermittelt [66], [67], [68]. Von 17α-Ethinylestradiol wurden 0,001 µg/L im Rhein und 0,002 µg/L im Main nachgewiesen [60]. 17-β-Estradiol tritt in Oberflächengewässern gewöhnlicherweise bis zu 5,5 ng/L, Östron bis 3,4 ng/L auf [54]. In der relativ stark über Kläranlagen

belasteten Körsch bei Stuttgart wurden maximal 0,0018 µg/L 17-β-Östradiol und im Mittel 0,3 µg/L β-Sitosterol gemessen [69]. In dem relativ unbelasteten Krähenbach konnte gleichzeitig 17-β-Östradiol nicht nachgewiesen werden. Der Maximalwert für Östron lag allerdings in der Körsch lag mit 0,049µg/L deutlich höher als die in Schussen und Seefelder Aach gemessenen Konzentrationen, im Krähenbach wurden für Östron maximal 0,022 µg/L nachgewiesen [69]. Generell sind die in der Schussen gemessenen Werte für alle östrogenen Stoffe als relativ 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 [60], 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 [70]. 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. Es wird allerdings auch in Anti-Aging Produkten (z.B. Antifaltencremes) eingesetzt, die nach Körperreinigung ins Abwasser gelangen können, so dass ein Eintrag über Kläranlagen ebenfalls möglich ist.

Insgesamt zeigen ökotoxikologische Untersuchungen, 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.

Für die untersuchten Antibiotika liegt die auf der Basis von ökotoxikologischen Untersuchungen errechnete Zielvorgabe 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 [71]. Hinweise auf Resistenzbildung von Klärschlambakterien gegen Erythromycin und Trimethoprim sind beschrieben [72], [73].

Die Schädigung von Organen bei Regenbogenforellen und Karpfen durch Diclofenac und Carbamazepin bedingt die im Vergleich zu bereits formulierten Grenzwerten geringeren ZV auf der Basis der ökotoxikologischen Untersuchungen [74], [75].

Für EE<sub>2</sub> liegt die auf der Basis der ökotoxikologischen Studien 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 ist den Datenbanken keine Zielvorgabe zu entnehmen. Obgleich die östrogene Potenz dieses Phytohormons im Vergleich zu 17-β-Östradiol oder EE<sub>2</sub> eher als gering einzustufen ist, konnte eine Vitellogenininduktion bei männlichen Forellen schon ab 25 µg/L (bei dreiwöchiger Exposition) beobachtet werden [70]. Schon 0,1 µg/L β-Sitosterol führten bei der Schnecke *Lymnaea stagnalis* zu histologischen Veränderungen in der Gonade [76]. Die auf der Basis dieser Biomarkerwerte errechnete Zielvorgabe für β-Sitosterol läge auf dieser Basis bei 0,01 µg/L. Dieser Wert wäre an der Schussen um mehr als den Faktor 100, allerdings auch an der Seefelder Aach um den Faktor 7 überschritten.

Rückstände von Arzneimittelwirkstoffen werden 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 (über)-additive Effekte auftreten können [33]. Dies ist auch für die drei Testgewässer 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.

Gezeigt wurde ein überadditiver Effekt eines Stoffgemisches aus Antibiotika (β-Lactam) und 5-Fluoruracil (Zytostatikum) auf das Wachstum eines Abwasserbakteriums, wobei die Toxizität des Stoffgemisches um mehrere Größenordnungen über der der Reinsubstanzen lag [77]. Eine starke Toxizität einer Mischung aus Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen (alle auch in der Schussen vorhanden) und Acetylsalicylsäure wurde bei Daphnien und Algen festgestellt, wobei die eingesetzten Konzentrationen bei den Einzelsubstanzen keine oder nur geringe Effekte zeigten [78]. Eine Untersuchung zur 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 µg/L pro Einzelwirkstoff) bei *Daphnia magna* [79] zeigte, dass Gemische von Arzneimitteln Wirkungen hervorrufen können, die aus dem Verhalten der jeweiligen Einzelsubstanzen nicht vorauszusagen sind. So stellte man beispielsweise bei dem 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. Obgleich diese Studien die mögliche Mischungstoxizität von Arzneimitteln unzweifelhaft verdeutlichen, muss berücksichtigt werden, dass die eingesetzten Konzentrationen in diesen Untersuchungen weit über den in den drei Flüssen 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.

Eine ausführliche Bewertung der Umweltrelevanz von Human- und Veterinärarzneimitteln [33] 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.

Von den mindestens in einem der drei Gewässern nachgewiesenen Arzneimitteln gelten laut [33] als umweltrelevant aufgrund ihrer ökotoxikologischen Wirkung: Clarithromycin, Erythromycin, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Carbamazepin und 17α-Ethinylestradiol.

Vom Stockholm County Council [80] 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) bis 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.

### Industriechemikalien

An Industriechemikalien wurden neben chlorierten und bromierten Kohlenwasserstoffen und Benzol die weit

verbreiteten Stoffe Nonylphenol, Octylphenol, Bisphenol A und Butylphthalate untersucht. Laut WRRL und EU [1], [15] 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.

Die in der Schussen gemessenen Konzentrationen von BPA liegen mit maximal 0,4 µg/L eher im oberen Bereich der für andere Gewässer nachgewiesenen Konzentrationen. Im EU-Risk Assessment für BPA sind für den Rhein Mittelwerte zwischen 0,01-0,08 µg/L, für die Elbe Maximalwerte zwischen 0,4 - 0,7 µg/L BPA angegeben. In der relativ stark mit Klärwasser belasteten Körsch bei Stuttgart wurden maximal 0,27 µg/L BPA, in dem relativ unbelasteten Krähenbach in Parallelmessungen maximal 0,059 µg/L BPA nachgewiesen [69]. Konzentrationen von 4-Nonylphenol bewegen sich generell zwischen 0,028 µg/L für die Elbe und 1,22 µg/L für die Oder [81]. In der Körsch wurden maximal 0,16 µg/L, im Krähenbach maximal 0,45 µg/L Nonylphenol gemessen [69]. Folglich liegen auch für Nonylphenol die Messwerte in der Schussen mit maximal 0,16 µg/L im Bereich der üblicherweise in Oberflächengewässern auftretenden Konzentrationen.

Die Konzentrationen von Octylphenol in Schussen und Seefelder Aach sind geringer als die Maximalkonzentration von 0,18 µg/L in der Körsch [69].

In der Schussen liegen die Konzentrationen von Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat und 4-Nonylphenoxy-essigsäure (NP1EC) deutlich über, die Werte für 4-Octylphenol und Bromdichlormethan in der Nähe der formulierten Zielvorgaben bzw. Umweltqualitätsnormen (UQN) [24], [15], [30]. Auch in der Seefelder Aach liegen die Werte für Bisphenol A und Nonylphenol über, der Wert für Octylphenol in der Nähe dieser Zielvorgaben, wobei die Wirkungsgrenzen für Bisphenol derzeit kontrovers in der Literatur diskutiert werden [82], [83], [84].

Insgesamt liegen 6 Substanzen über bzw. in der Nähe der geringsten, Datenbanken entnommenen Zielvorgaben (Bromdichlormethan, Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Octylphenol, 4-Nonylphenol-diethoxylat, 4-Nonylphenoxy-essigsäure), und nur drei Substanzen über den auf der Basis von ökotoxikologischen Studien errechneten Zielvorgaben (Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Octylphenol). Für 4-Nonylphenol-diethoxylat, 4-Nonylphenoxy-essigsäure waren keine Ergebnisse aus Biomarkeruntersuchungen zu finden.

Di-n-butylphthalat wurde in der Schussen in geringer Konzentration nachgewiesen, die weit unterhalb der vorgeschlagenen Zielvorgabe 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, weshalb sie als Stoffgruppe mit hoher Priorität eingestuft werden [85]. Di-2-ethylhexylphthalat (DEHP), das bislang an den drei Flüssen nicht untersucht wurde, ist ein prioritärer Stoff laut WRRL mit einer UQN von 8 µg/L.

### Komplexbildner

Die organischen Komplexbildner EDTA (Ethyldiamin-tetraessigsäure), DTPA (Diethyltriamin-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 sind im unteren µg/L-Bereich nachweisbar sind. KPDA (Ketopiperazindiacetat) gilt als Abbauprodukt von EDTA, DTPA und möglicherweise auch von NTA [9]. 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. Aufgrund der Schließung einer Papierfabrik sowie Einsatz neuer Technologien beim zweiten Werk ist mit einer drastischen Reduktion des Eintrages von Komplexbildnern in der Zukunft zu rechnen.

Das Vorkommen und die Herkunft der Komplexbildner in der Schussen wurden in der Studie aus den Jahren 1999/2000, in der 15 direkt bzw. in einem Fall indirekt in die Schussen einleitende Kläranlagen sowie drei Gewässermessstellen integriert waren [9] sowie in zwei weiteren Studien von 2000 und 2006 untersucht [10], [86].

Die 2006 erhobenen Werte für EDTA entsprechen mit 24 µg/L in der Größenordnung den Werten von 1999, die DTPA Konzentrationen an der Station Lochbrücke haben von im Mittel 34 µg/L auf etwa 61 µg/L zugenommen. Im Jahr 2007 sind noch weit höhere DTPA-Konzentrationen im Bereich der Schussenmündung nachgewiesen worden [10].

Die Zielvorgabe der LAWA für nicht leicht abbaubare Stoffe von 10 µg/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.

Typische Konzentrationen von EDTA, NTA und DTPA in europäischen Flüssen bewegen sich zwischen 0 und 60 µg/L [87], Maximalwerte können bei bis zu 500 µg/L EDTA liegen [88]. 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 als niedrig einzustufen, liegen allerdings in der Nähe der niedrigsten Zielvorgabe.

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. In weicherem Testwasser mit geringeren Calciumgehalten war die Toxizität jeweils höher als in härterem Testwasser. Dementsprechend liegen 3 Substanzen (EDTA, DTPA, KPDA) über bzw. in der Nähe der geringsten den genannten Datenbanken entnommenen Zielvorgaben, keine Substanz überschreitet die auf der Basis von Biomarkerstudien errechneten Zielvorgaben. 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 wurde beispielsweise gezeigt, dass die Induktion von Phase-II Biotransformationsenzymen bei Fischen durch Kupfer doppelt so stark in Gegenwart von EDTA induziert werden als wenn Kupfer alleine verabreicht wurde [89]. Laut EU Risk Assessment ist es allerdings eher die Regel, dass die Toxizität von Metallen (außer Quecksilber) durch die Komplexbildung mit EDTA 17-1700fach reduziert wird, dass die Toxizität von EDTA selbst allerdings durch die Bindung von Metallen (Cu, Hg, Cd) erhöht wird [90]. 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 ein 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 der EU als „Stoff, der einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritärer Stoff“ oder „prioritär gefährlicher Stoff“ zu unterziehen ist“, gelistet [15].

### Metalle

Oberflächengewässer in Deutschland sind häufig mit Kupfer, Zink und Blei belastet, wobei diffusen Emissionsquellen eine große Bedeutung zukommt [91]. 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 für die drei Gewässer vorhandenen Messwerte sind als gering

einzustufen. Sie liegen deutlich unter den Werten, die in Körsch, Rhein und Elbe gemessen wurden [46].

Außer für Nickel sind die auf Basis der ökotoxikologischen Studien abgeleiteten ZV niedriger als die niedrigsten den Datenbanken entnommenen Grenzwerte. Dies ist vor allem für Kupfer der Fall, das sich im Embryotest mit Zebrafärbungen als sehr toxisch erwies. Diejenigen Stoffe, deren Konzentration über den vorhandenen Grenzwerten liegen, überschreiten auch die ZV auf der Basis der ökotoxikologischen Tests.

#### **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 [92]. Bei Regenbogenforellen wurden Biokonzentrationsfaktoren bis zu 25000 nachgewiesen [92]. 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 [93]. Zielvorgaben für PFOA und PFOS sind weder aus der WRRL zu entnehmen noch auf EU-Ebene vorhanden. Auf EU-Ebene werden PFOS allerdings als „Stoffe, die einer Überprüfung zur möglichen Einstufung als „prioritäre Stoffe“ oder „prioritär gefährliche Stoffe“ zu unterziehen sind“, gelistet [15]. 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 [45].

Die Messwerte aus Argen und Schussen liegen mit maximal 0,002 µg/L – 0,004 µg/L für PFOS und 0,001 µg/L – 0,01µg/L für PFOA weit unter formulierten Richtwerten [44].

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 REACH ein EU-weites Zulassungsverfahren vorgesehen ist [94]. 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 seit 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 Ablauffrist von 54 Monaten.

Ökotoxikologische Wirkdaten liegen für ausgewählte invertebrate Tiergruppen [95] und Fische [96], [97] vor. Sie machen deutlich, dass bei verschiedenen Fischarten, die gegenüber PFOS bzw. PFOA exponiert wurden, zwischen 10 µg/L und 1 mg/L Veränderungen im Verhalten und Stoffwechsel sowie eine Beeinflussung der Expression von Genen, die in der Reproduktion und in der allgemeinen Stressantwort involviert sind, auftreten. Zudem wurden histopathologische Schäden in der Schilddrüse nach Exposition gegenüber 10 µg/L PFOS nachgewiesen. Endokrine Wirkungen von PFOS und PFOC wurden anhand von Experimenten mit Fischkulturzellen beschrieben [97]. Untersuchungen an Chironomiden erbrachten eine Beeinträchtigung des Wachstums nach Exposition gegenüber 27,4 µg/L [95].

Auch vor dem Hintergrund dieser Daten ist bei Konzentrationen, die in den beiden Gewässern nachgewiesen wurden, nicht mit einer negativen Beeinträchtigung der Organismen zu rechnen.

#### **Flammschutzmittel (Trialkyl-Triarylphosphate, polybromierte Diphenylether, Tetrabrombisphenol A)**

Seit 1998 stehen die polybromierten Diphenylether als Stoffklasse vor allem aufgrund ihrer Persistenz und Akkumulierbarkeit in der Umwelt auf der OSPAR-Liste (Oslo/Paris-List of Substances of Possible Concern) 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 von der EU als prioritär gefährliche Stoffe eingestuft [15].

Untersuchungen von 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) erbrachten, dass die Konzentrationen aller acht Substanzen unterhalb der Nachweisgrenze lagen [13]. In einer weiteren Studie wurden in der Seefelder Aach mündungsnah am Pegel bei Oberuhldingen 0,000034 µg/L (=34 pg/L) polybromierte Diethylether (PBDE), im Ablauf der Kläranlage Grasbeuren 0,001 µg/L und im Ablauf der Kläranlage Frickingen 0,00029 µg/L (=290 pg/L) PBDE nachgewiesen. 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 [14].

Der Vergleich der Messwerte mit vorhandenen Grenzwerten und berechneten Zielvorgaben macht deutlich, dass die in der Seefelder Aach gemessenen Konzentrationen von Flammenschutzmitteln entsprechend dieser Zielvorgabe nicht von Relevanz für die aquatische Lebewelt sein sollte. Dennoch ist aufgrund der starken Bioakkumulierbarkeit von PBDE z.B. in Fischen [98] die mögliche hormonelle Wirkung bei terrestrischen und aquatischen Organismen auch in sehr geringen Konzentrationen nicht auszuschließen. PBDE senken Gehalte an Schilddrüsenhormonen im Blut exponierter Organismen und führen zu histologischen Veränderungen der Schilddrüsenfollikel [99]. Zudem beeinflussen sie den Vitaminstoffwechsel negativ [100] und wirken immunsuppressiv [101]. *In vitro*-Studien, die die Ah- und Östrogenrezeptorvermittelte 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 [102]. Ebenfalls *in vitro* konnten für zwei Vertreter der PBDEs (BDE-99 und BDE-100) antagonistische Wirkung am Ecdysonrezeptor nachgewiesen werden, was endokrine Wirkungen bei einigen invertebraten Tiergruppen vermuten lässt [103].

### Bewertung der Messdaten

Die für möglichst viele Vertreter der sieben Substanzklassen ermittelten ökotoxikologischen Wirkdaten (NOEC, LOEC, EC<sub>50</sub>) sind in Tab. 5, 6, 7, 8, 9, 10 und 11 zusammengestellt. Die auf den niedrigsten Effektkonzentrationen basierenden Zielvorgaben für diese Substanzen werden in Tab. 12 zusammengefasst und formulierten Qualitätsnormen gegenübergestellt.

Als in mindestens einem der drei Gewässer ökotoxikologisch relevant ergaben sich 35 Substanzen, die drei Relevanzklassen zugeordnet werden. Die ökotoxikologische Relevanz der Schadstoffe wurde in niedrig (Max. > 1/3 der oder gleich ZV), mittel (Max. < Faktor 3 über ZV) und hoch (Max. ≥ Faktor 3 über ZV)

eingeteilt. Damit ergibt sich für die drei Flüsse folgende Gesamtbewertung:

**Argen:** 5 Stoffe von Relevanz

- mittlere Relevanz: Fenitrothion, Kupfer
- niedrige Relevanz: Malathion, Bromdichlormethan, Nickel

**Schussen:** 31 Stoffe von Relevanz

- hohe Relevanz: Diuron, Clarithromycin, Erythromycin, 17-β-Östradiol, Östron, EE<sub>2</sub>, β-Sitosterol, Bisphenol A, 4-Nonylphenol, 4-Nonylphenoxyessigsäure, 4-Octylphenol, EDTA, DTPA, KPDA, Kupfer
- mittlere Relevanz: Mecoprop, Diclofenac, Carbamazepin, Chloramphenicol, Sulfamethoxazol, 4-Nonylphenol-diethoxylat, Zink
- niedrige Relevanz: 2,4-DP, MCPA, Propiconazol, Atrazin, Simazin, Terbutryn, Bromdichlormethan, Cadmium, Nickel

**Seefelder Aach:** 17 Stoffe von Relevanz

- hohe Relevanz: Diuron, Bisphenol A, 4-Nonylphenol, Kupfer
- mittlere Relevanz: 2,4-DP, MCPA, Propiconazol, 17-β-Östradiol
- niedrige Relevanz: Isoproturon, Pirimicarb, Atrazin, Terbutryn, Diclofenac, Carbamazepin, β-Sitosterol, 4-Octylphenol, Nickel

### Fazit und Ausblick

Insgesamt konnten durch die Literaturstudie für die drei Testgewässer aus fünf der sieben betrachteten Substanzklassen relevante Chemikalien identifiziert werden.

Für die Argen sind dies 5, für die Schussen 31 und für die Seefelder Aach 17 relevante Stoffe. Trotz der geringen Konzentrationen, in denen polyfluorierte Tenside und polybromierte Flammenschutzmittel in den drei Testgewässern 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.

Generell sollte auch der Bedeutung der möglichen Mischungstoxizität der einzelnen Substanzen Beachtung geschenkt werden. Über Wechselwirkungen verschiedener Substanzgruppen miteinander ist bislang sehr wenig bekannt, und Modelle berücksichtigen fast ausschließlich die Wechselwirkung von Substanzen mit gleichen Wirkmechanismen. Hierbei wird bei gleichem Wirkmechanismus Wirkungsadditivität angenommen. Es ist allerdings bekannt, dass auch geringe, allein nicht wirksame Konzentrationen von Einzelsubstanzen in Kombination zu einer deutlichen Toxizität führen, und

**Tab. 5. NOECs, LOECs und /oder EC<sub>50</sub>-Werte aus ökotoxikologischen Untersuchungen für Pestizide**

PSM Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>Atrazin</b>					
Davies et al. [106]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Plasma-Protein		3	
Saglio & Trijasse [107]	<i>Carassius auratus</i>	Verhalten		0,5	
Bringolf et al. [108]	<i>Pimephales promelas</i>	Reproduktion	5		
Forget-Leray et al. [109]	<i>Eurytemora affinis</i> (Copepoda)	life-cycle	25		
Chang et al. [110]	<i>Cyprinus carpio</i>	Genexpression (CY P4501A1)		7	
Tierney et al. [111]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten		1	
Suzawa & Ingraham [112]	<i>Danio rerio</i>	Genexpression (zcyp19a1)		2,2	
<b>DEA (Desethylatrazin)</b>					
Belfroid et al. [113]	<i>Anabaena "ariabilis</i>	Photosynthese			700
<b>2,4-DP (Dichlorprop)</b>					
Takiguchi et al. [114]	<i>Paramecium caudatum</i>	Motilität		235000	
Enrich-Prast [115]	Bakterien (Sediment)	Nitrifikation	1	3	
<b>Diuron</b>					
Saglio & Trijasse [107]	<i>Carassius auratus</i>	Verhalten		5	
Nebeker & Schuytema [116]	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum		3,4	
Bretau et al. [117]	<i>Carassius auratus</i>	AChE-Aktivität		5	
<b>Fenitrothion</b>					
Morgan & Kiceniuk [118]	<i>Salmo salar</i>	Verhalten		0,04	
De Peyster & Long [119]	<i>Pimephales promelas</i>	Verhalten		2,46	
Berrill et al. [120]	div. Amphibien	Entwicklung, Verhalten		2	
Choi et al. [121]	<i>Chironomus riparius</i>	Enzymaktivität (SOD)		0,002	
<b>Isoproturon</b>					
Tranuspurger et al [122]	<i>Chlamydomonas reinhardi</i> <i>cenedesmus subspicatus</i> <i>Tetrahymena pyriformis</i> <i>Daphnia magna</i> <i>Caenorhabditis elegans</i>	Wachstumsrate Wachstumsrate Wachstumsrate Immobilisation Wachstum (Länge)			40 12-15 > 1100 > 1000 > 810
Greulich et al. [123]	<i>Bombina bombina</i> , <i>Bombina variegata</i>	Larvalentwick-lung, Stoffwechsel		0.1	
Hurst & Sheahan [124]	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Hefezell-Östrogentest (Routledge & Sumpter 1996)		1560	
Schmitt-Jansen & Altenburger [125]	Periphyton	Photosynthese-Hemmung			40
Küster & Altenburger [126]	<i>Lemna minor</i> <i>Chara canescens</i>	Fluoreszenz (Chl a, PSII)			33,8 78,8
Vallotton et al. [127]	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Wachstum			136
Dewez et al. [128]	<i>Scenedesmus obliquus</i>	- Zellteilung (Dichte) - Fluoreszenz (Chl a, PSII)			103 8 – 165
<b>Malathion</b>					
Desi et al [129]	Flussmuschel (Larven, Glochidien)	Schalenschluss		1	
Cook et al. [130]	<i>Danio rerio</i>	Entwicklung		2000	
Ren et al [131]	<i>Daphnia magna</i>	Schwimmverhalten			0,9
<b>Mecoprop</b>					
EU [132]	Fisch Wirbellose Wirbellose	Toxizität Toxizität Reproduktion	109000		> 200000 > 22000
<b>MCPA</b>					
Hattula et al. [133]	<i>Salmo trutta</i> <i>Carassius auratus</i>	Histopathologie Leber, Niere, Kieme	30000 60000		
Woin & Brönmark [134]	<i>Lymnaea stagnalis</i>	Ei-Produktion		6308 (10000)	
Davies et al. [106]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Blutparameter		50000	
Johansson et al. [135]	<i>Rana temporaria</i>	Larvalentwicklung	12000		
<b>Pirimicarb</b>					
Honrubia et al. [136]	<i>Rana perezi</i>	Mortalität, Histologie Leber, Kieme etc.		20000	
Widenfalk et al. [137]	Mikroorganismen (Sediment)	Bakterielle Aktivität		0,09	
Johansson et al. [135]	<i>Rana temporaria</i>	Larvalentwicklung	416000		

Continued overleaf

**Tab. 5. Continued**

PSM Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>Propiconazol</b>					
Levine et al. [138]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Leber: CYP1A-Expression		19	
Kast-Hutcheson et al. [139]	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung		250	
Hurst & Sheahan [124]	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	Hefezell-Östrogentest (Routledge & Sumpter 1996)		12500	
Wu et al. [140]	<i>Vesicularia dubyana</i> (Javamoos)	Photosyntheserate		1	
Bringolf et al. [141]	<i>Lampsilis siliquoidea</i>	Glochidien-Tox. Juvenil-Tox.			19210 (48 h) 10010 (96 h)
<b>Simazin</b>					
Wilson et al. [142]	<i>Canna hybrida</i>	Photosynthese		1000	
Dodson & Mayfield [143]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten		1000	
Arufe et al. [144]	<i>Sparus aurata</i>	Verhalten		4500	
Moore & Lower [145]	<i>Salmo salar</i>	Testosteron		0,13	
<b>Terbutryn</b>					
Brust et al. [146]	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	
Rioboo et al. [147]	<i>Brachionus</i> sp.	Reproduktion, Wachstum		24	

**Tab. 6. NOECs, LOECs und /oder EC<sub>50</sub>-Werte aus ökotoxikologischen Untersuchungen für Arzneimittel, Phytoöstrogene und Insektenschutzmittel**

Arzneimittel Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>Carbamazepin</b>					
Pfluger et al. [148]	<i>Daphnia magna</i>	Bewegung			74000
Pfluger et al. [148]	<i>Xenopus laevis</i>	Teratogenität			103000
Pfluger et al. [148]	<i>Danio rerio</i>	Teratogenität			84000
Ferrari et al. [149]	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Mobilität	25	100	
Schwaiger & Negele [150]	<i>Cyprinus carpio</i>			1	
Liebig [151]	<i>Danio rerio</i>	Embryotoxizität			<100000
Liebig [151]	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion, Wachstum	400	1260	
Triebskorn et al. [75]	<i>Cyprinus carpio</i>	Ultrastruktur der Niere		1	
<b>Chloramphenicol</b>					
Lai et al. [152]	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	Wachstum			14000
<b>Clarithromycin</b>					
Isidori et al. [153]	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum			2
Isidori et al. [153]	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Mobilität			8160
<b>Diclofenac</b>					
Cleuvers [68]	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum			7500
Ferrari et al. [149]	<i>Danio rerio</i>	Mortalität		8000	
Schwaiger et al. [154]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Histopathologie		5	
Triebskorn et al. [75]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Ultrastruktur von Leber, Kieme, Niere		1	
Isidori et al. [153]	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum			20
Isidori et al. [153]	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Wachstum			220
Isidori et al. [153]	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	1000000		
<b>Diethyltoluolamid (DEET)</b>					
Xue et al. [155]	<i>Cypricercus</i> sp. (Ostracoda), <i>Moina</i> sp. (Cladocera), <i>Eucyclops agilis</i> (Copepoda), <i>Strelkovimermis spiculatus</i> (Nematoda), <i>Toxorhynchite</i> Larve (Diptera), <i>Chironomus decorus</i> (Diptera)				LC <sub>50</sub> 120000- 1270000

Continued overleaf

**Tab. 6. Continued**

Arzneimittel Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>17α-Ethinylestradiol EE<sub>2</sub></b>					
Purdum et al. [156]	<i>Cyprinus carpio</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i> (Männchen)	Vitellogenin Vitellogenin		0,010 0,0001	
Wenzel et al. [157]	<i>Danio rerio</i>	Befruchtung		0,0011	
Länge et al. [158]	<i>Pimephales promelas</i>	Full life-cycle	0,001	0,004	
Panter et al. [159]	<i>Pimephales promelas</i>	Vitellogenin		0,002	
Watts et al. [160]	<i>Gammarus pulex</i>	Geschlechterverhältnis Populationsgröße		0,1 1	
Jobling et al. [161]	<i>Potamopyrgus antipodarum</i> <i>Pimephales promelas</i>	Eiproduktion		0,001 0,0001	
Segner et al. [162]	<i>Danio rerio</i>	Vitellogenin		0,0017	
Segner et al. [162]	<i>Hydra vulgaris</i>	Spermienaktivität		500	
Segner et al. [162]	<i>Gammarus pulex</i>	Populationsstruktur		1	
Segner et al. [162]	<i>Chironomus riparius</i>	Mundwerkzeuge		10	
Thomas-Jones et al. [163]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin mRNA VEPa (Leber)		0,001 0,001	
Weber et al. [164]	<i>Oryzias latipes</i>	Zelltod (Leber, Niere)		0,01	
Nash et al. [165]	<i>Danio rerio</i>	Reproduktion (F1)			0,005
Parrott & Blunt [166]	<i>Pimephales promelas</i>	Reproduktion		0,00032	
<b>Genistein</b>					
Panter et al. [159]	<i>Pimephales promelas</i>	Vitellogenin		0,07	
Kiparissis et al. [167]	<i>Oryzias latipes</i>	Gonaden-Intersex		1000	
Ingham et al. [168]	<i>Pimephales promelas</i> <i>Xenopus laevis</i>	Wachstum, Überlebensrate, Asymmetrie Entwicklung	1280	80	
<b>17-β-Östradiol</b>					
Thomas-Jones et al. [163]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin-mRNA (Leber)		0,014 0,0048	
Seki et al. [169]	<i>Oryzias latipes</i>	Reproduktion	0,00286	0,00866	
Filby et al. [170]	<i>Pimephales promelas</i>	Genexpression		0,032	
Seki et al. [171]	<i>Oryzias latipes</i> <i>Pimephales promelas</i> <i>Danio rerio</i>	Vitellogenin		0,00894 0,0286 0,0859	
Van der Ven et al. [172]	<i>Danio rerio</i>	Entwicklung, Reproduktion		0,027	
<b>Östron</b>					
Bjerregaard et al. [173]	<i>Salmo trutta</i>	Vitellogenin			0,088
<b>β-Sitosterol</b>					
Trembley & van der Kraak [70]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin		25	
Lehtinen et al. [174]	<i>Salmo trutta lacustris</i>	Larvalentwicklung		10	
Czech et al. [76]	<i>Lymnaea stagnalis</i>	Reproduktion (Histopathologie)		0,1	
Honkanen et al. [175]	<i>Thymallus thymallus</i>	Reproduktion (Schlüpfzeit) Hormonpegel (T3, T4)	50	1	
<b>Sulfamethoxazol</b>					
Brain et al. [176]	<i>Lemna gibba</i>	Phototoxizität	10	30	
Liebig [151]	<i>Lemna gibba</i>	Phototoxizität		10	
Liebig [151]	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	Wachstum		2500	
Liebig [151]	<i>Danio rerio</i>	Teratogenese, Herzschlag			>100000
Isidori et al. [153]	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Mobilität			210
<b>Trimethoprim</b>					
Kolpin et al. [177]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität			LC <sub>50</sub> 3000

**Tab. 7. NOECs, LOECs und /oder EC<sub>50</sub>-Werte aus ökotoxikologischen Untersuchungen für Industriechemikalien**

Industriechemikalien Referenz	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>BPA</b>					
Oehlmann, et al. [178]	<i>Marisa cornuarietis</i>	Super-Weibchen (endokrine Wirkung)		1	
Sohoni et al. [179]	<i>Pimephales promelas</i>	Schlupfrate	16		
Hahn et al. [180]	<i>Chironomus riparius</i>	Vitellogenin		1	
Pascoe et al. [181]	<i>Hydra vulgaris</i>	Polypenhabitus	42		
Segner et al. [162]	<i>Danio rerio</i>	Vitellogenin		375	
Segner et al. [162]	<i>Hydra vulgaris</i>	Regeneration		1	
Segner et al. [162]	<i>Gammarus pulex</i>	Paarbildung		830	
Segner et al. [162]	<i>Chironomus riparius</i>	Häutung		1000	
Van der Hoeven[182]	<i>Marisa cornuarietis</i>	Eiablage			2,1 (EC10)
Oehlmann et al. [183]	<i>Marisa cornuarietis</i> <i>Nucella lapillus</i>	Super-Weibchen (endokrine Wirkung)	0,0079		0,0139 (EC <sub>10</sub> )
Forbes et al. [184]	<i>Marisa cornuarietis</i>	Reproduktion Wachstum Weibchen Wachstum Männchen	640	640 1	
Bromdichlormethan Toussaint et al. [185]	<i>Oryzias latipes</i>	Histopathologie (Leber)		1424	
<b>Nonylphenol</b>					
Schwaiger et al. [186]	<i>Cyprinus carpio</i>	Blutparameter Histopathologie Leber, Niere	1-5 15	5-10	
Hahn et al. [180]	<i>Chironomus riparius</i>	Dotterprotein		1,9	
Schwaiger et al. [187]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin Schlupfrate		1 10	
Seki et al. [188]	<i>Oryzias latipes</i>	Geschlechtsdifferenzierung Vitellogenin		11,6	
Lahnsteiner et al. [189]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Spermatogenese Ei-Entwicklung		0,13 0,28	
Lee & Choi [190]	<i>Chironomus riparius</i>	div. Biomarker (Stressproteine, DNA-Schäden)		1	
Schubert et al. [191]	<i>Salmo trutta</i>	Vitellogenin		0,111	
<b>Octylphenol</b>					
Jobling et al. [192]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Vitellogenin		4,8	
Oehlmann et al. [178]	<i>Marisa cornuarietis</i> <i>Nucella lapillus</i>	Super-Weibchen (endokrine Wirkung)		1	
Andersen et al. [193]	<i>Acartia tonsa</i> (Copepoda)	Larvalentwicklung			13
Seki et al. [188]	<i>Oryzias latipes</i>	Geschlechtsdifferenzierung Vitellogenin		11,4	
Karels et al. [194]	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Vitellogenin		11,5	
Bjerregaard et al. [173]	<i>Salmo trutta</i>	Vitellogenin			7

**Tab. 8. NOECs, LOECs und /oder EC<sub>50</sub>-Werte aus ökotoxikologischen Untersuchungen für Komplexbildner**

Komplexbildner	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>DTPA</b>					
Sillanpää [195] H <sup>+</sup> DTPA	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Entwicklung	1400		
Van Dam et al. [196] (neutralisiertes H <sub>2</sub> DTPA)	<i>Daphnia carinata</i>	Reproduktion	1000		
Van Dam et al. [197] (neutralisiertes H <sub>2</sub> DTPA)	<i>Melanotaenia fluviatilis</i> (Fisch)	EROD Weibchen Lebersomatischer Index Männchen	10000		
<b>EDTA</b>					
Sillanpää & Oikari [198] Cd-EDTA	Leuchtbakterien	Leuchten			1900
Verschueren [199] NH <sub>4</sub> FeIII EDTA	<i>Pseudokirchnerella subcapitata</i> (Alge)	Wachstum	1000-100000		
Verschueren [199] Na <sub>3</sub> EDTA	<i>Pseudokirchnerella subcapitata</i> (Alge)	Wachstum	1000		
Liu et al. [89] (Cu-EDTA)	<i>Carassius auratus</i>	Leberenzymaktivität		10 (Cu) 5 (Cu-EDTA)	
<b>NTA</b>					
Canton & Slooff [200] Na <sub>3</sub> NTA	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung	100000		
Arthur et al. [201] Na <sub>3</sub> NTA	<i>Pimephalus promelas</i>	Entwicklung	>54000		
Arthur et al. [201] Na <sub>3</sub> NTA	<i>Gammarus pseudolimnaeus</i>	Entwicklung	9300		

**Tab. 9. NOECs, LOECs und /oder EC<sub>50</sub>-Werte aus ökotoxikologischen Untersuchungen für Nickel, Cadmium, Zink und Kupfer**

Metalle	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>Cadmium</b>					
Sellin et al. [202]	<i>Pimephales promelas</i>	Reproduktion		12,5	
Kusch et al. [203]	<i>Danio rerio</i>	Verhalten Entwicklung (Mortalität)		20 0,2	
Besser et al. [204]	<i>Cottus bairdi</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i>	ELS (Mortalität, 14d) ELS (Mortalität, 28d)	0,59 1,3	1,3 2,7	1,73 5,5
Brinkman & Hansen [205]	<i>Salmo trutta</i>	ELS	4,87	4,87	
Gross et al. [206]	<i>Rana pipiens</i>	Embryo-Mortalität, Entwicklung		5	
Asagba et al. [207]	<i>Clarias gariepinus</i>	Biochemie Leber, Niere, Kieme (SOD)		0,2	
<b>Kupfer</b>					
Nebeker et al. [208]	<i>Clistoronia magnifica</i>	Entwicklung	8,3	13	
Dave & Xiu [209]	<i>Danio rerio</i>	Schlupf	0,05		
Liu et al. [89]	<i>Carassius auratus</i>	Leberenzymaktivität		10 (Cu) 5 (Cu-EDTA)	
Besser et al. [204]	<i>Cottus bairdi</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i>	ELS (Mortalität, 21d) ELS (Mortalität, 28d)	2,9 27	6,7 59	4,5 56
Craig et al. [210]	<i>Danio rerio</i>	Genexpression (COX-17)		8	
Moreira-Santos et al. [211]	<i>Danio rerio</i>	Verhalten (Vermeidung)			16-23
Kamunde et al. [212]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Plasma Vitamin E		40	
Knakievicz & Ferreira [213]	<i>Girardia tigrina</i> (Planarie)	Reproduktion		50	
<b>Nickel</b>					
Nebeker et al. [208]	<i>Clistoronia magnifica</i>	Entwicklung	66	250	
Nebeker et al. [214]	<i>Oncorhynchus mykiss</i> Larve	Entwicklung	35	134	
Dave & Xiu [209]	<i>Danio rerio</i>	Schlupf	40		
Kienle et al. [215]	<i>Danio rerio</i>	Verhalten		7500	
Senatori et al. [216]	<i>Danio rerio</i>	Nervenzym Monoaminoxidase (MAO)		500	
<b>Zink</b>					
Woodling et al. [217]	<i>Cottus bairdi</i>	Mortalität	16	27	
Ait-Aïssa et al. [218]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Biomarker Leber (GSH, SOD)		150	
Besser et al. [204]	<i>Cottus bairdi</i> <i>Oncorhynchus mykiss</i>	ELS (Mortalität, 14d) ELS (Mortalität, 28d)	150 150	320 320	233 504

**Tab. 10. NOECs, LOECs und /oder EC<sub>50</sub>-Werte aus ökotoxikologischen Untersuchungen für Perfluorierte Tenside (PFOS: Perfluorooctansulfonat; PFOA: Perfluorooctansäure)**

	Spezies	Endpunkt	NOEC (µg/L)	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
<b>PFOA</b>					
MacDonald et al. [95]	<i>Chironomus tentans</i>	Wachstum, Emergenz			> 100000
Ji et al. [219]	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung	12500		
Ji et al. [219]	<i>Oryzias latipes</i>	Histopathologie Schilddrüse	100		
<b>PFOS</b>					
Martin et al. [220]	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten		1000	
Boudreau et al. [221]	<i>Daphnia magna</i>	Immobilität	5300		
MacDonald et al. [95]	<i>Chironomus tentans</i> <i>Chironomus tentans</i>	Wachstum Emergenz			27,4 94,5
Ji et al. [219]	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung	1250		
Ji et al. [219]	<i>Oryzias latipes</i> <i>Oryzias latipes</i>	GSI (Gonadosomatischer Index) Schlupf F1, Histopathologie Schilddrüse	10 10		
Hagenaars et al. [96]	<i>Cyprinus carpio</i>	Konditionsfaktor		100	

**Tab. 11. NOECs, LOECs und /oder EC<sub>50</sub>-Werte aus ökotoxikologischen Untersuchungen für Polybromierte Diphenylether (PBDE)**

PBDE	Spezies	Endpunkt	LOEC (µg/L)	EC <sub>50</sub> (µg/L)
Villeneuve et al. [102]	Zelllinien	Rezeptorbindung	500 ng/ml	
Breitholz & Wollenberger [222]	<i>Nicotra spinipes</i> Copepoda	Entwicklung	13 (BDE-47) 30 (BDE-99)	
Wollenberger et al. [103]	<i>Acartia tonsa</i> <i>Drosophila</i> Zelllinie	Entwicklung Rezeptorbindung		1,2
Nakari & Huhtala [223]	<i>Daphnia magna</i>	Entwicklung	12,5	
Key et al. [224]	<i>Palaemonetes pugio</i>	Cholesterol	6,25	

**Tab. 12. Ableitung von Zielvorgaben für ausgewählte Mikrospurenstoffe auf der Basis von ökotoxikologischen Studien**

Wirkstoff	Max. Konzentration in einem der drei Flüsse (µg/L)	Niedrigste UQN [WRRR /EU (2008a, Datenbanken)](µg/L)	Niedrigste Effektkonzentration aus ökotoxikologischen Studien LOEC/EC <sub>50</sub> (µg/L)	ZV- Vorschlag auf Basis von ökotoxikologischen Untersuchungen (:SF) (µg/L)
<b>Pestizide</b>				
Atrazin	0,01	0,01	0,5	(:10) 0,05
DEA (Desethylatrazin)	0,02		700	(:10) 70
2,4-DP (Dichlorprop)	0,23	0,1	1	(:10) 0,1
Diuron	0,11	0,006	3,4	(:10) 0,34
Fenitrothion	0,003	0,001	0,04	(:10) 0,004
Isoproturon	0,06	0,1	0,1	(:10) 0,01
Malathion	0,001	0,001	0,9	(:10) 0,09
MCPA	0,16	0,1	6308	(:10) 631
Mecoprop	0,16	0,1	22000	(:100) 220
Pirimicarb	0,08	0,09	0,09	(:10) 0,009
Propiconazol	0,01	0,01	1	(:10) 0,1
Simazin	0,04	0,06	0,13	(:10) 0,01
Terbutryn	0,017	0,03	0,6	(:10) 0,06
<b>Arzneimittel, Östrogene, Phytoöstrogene</b>				
Carbamazepin	0,27	0,1	1	(:50) 0,02
Clarithromycin	0,07	0,002	2	(:50) 0,04
Chloramphenicol	0,04	0,02	14000	(:1000)14
Diclofenac	0,14	0,1	1	(:50) 0,1
EE2	0,005	0,00003	0,0001	(:10) 0,00001
Erythromycin	0,14	0,02	20	(:50) 0,4
Genistein	0,0063	0,013	0,07	(:10) 0,007
17-β-Östradiol	0,032	0,0005	0,004	(:10) 0,0004
Östron	0,009	0,003	0,088	(:10) 0,0088
β-Sitosterol	1,76		0,1	(:10) 0,01
Sulfamethoxazol	0,2	0,15	10	(:50) 0,2
Trimethoprim	0,03		3000	(:1000) 3
<b>Industriechemikalien</b>				
Bisphenol A	0,41	0,0008	0,0079	(:10) 0,0008
Bromdichlormethan	0,06	0,1	1424	(:100) 14,24
Diethyltoluolamid	0,048		120000	(:1000) 120
4-Nonylphenol	0,16	0,0033 [0,3]	0,1	(:10) 0,01
4-Octylphenol	0,098	0,01	1	(:10) 0,1
<b>Komplexbildner</b>				
DTPA	124	10	1000	100 (:10)
EDTA	33	10 [10]	1000	100 (:10)
NTA	1,2	10 [50]	9300	930 (:10)
<b>Metalle</b>				
Cadmium	0,1	0,07 [1]	0,2	0,02
Kupfer	6,6	4 [1,6-9,3]	0,05	0,005
Nickel	4,2	4,4 [20]	134	13,4
Zink	27	14 [9,6-29,9]	27	2,7
<b>Perfluorierte Tenside</b>				
PFOA	0,01	1,2	100	10 (:10)
PFOS	0,004	1,2	10	1 (:10)
<b>Flammschutzmittel</b>				
PBDE	0,000034 µg/L	0,0005 (EU, 2008a)	1,2	0,012

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 Schüssen und Seefelder auch Mischungseffekte von großer Bedeutung sind, sollte die Abschätzung des toxischen Potentials in diesen Gewässern möglichst freilandbezogen erfolgen.

#### Danksagungen

Unser Dank gilt der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg, dem Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg sowie der Stiftung „Natur und Umwelt“ der Landesbank Baden-Württemberg für die finanzielle Unterstützung sowie Herrn Hans-Joachim Vogel, Regierungspräsidium Tübingen für die Initiierung der Studie. Frau Stefanie Kraus danken wir für die Unterstützung bei der Formatierung des Manuskripts.

Beitrag der Autoren: Die Literaturstudie wurde von Rita Triebkorn durchgeführt. Die Erstversion des Manuskripts wurde von Rita Triebkorn erarbeitet, die Endversion von beiden Autoren überarbeitet und genehmigt.

#### Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

#### Author details

<sup>1</sup>Physiologische Ökologie der Tiere, Universität Tübingen, Konrad-Adenauer-Str. 20, 72072 Tübingen, Germany. <sup>2</sup>Steinbeis Transferzentrum für Ökotoxikologie und Ökophysiologie, Blumenstr. 13, 72108 Rottenburg, Germany. <sup>3</sup>Institut für Seenforschung (ISF) der LUBW, Argenweg 50/1, 88085 Langenargen, Germany.

Received: 30 June 2011 Accepted: 6 February 2012

Published: 6 February 2012

#### Literatur

- WRRL: **Qualitätsziele für chemische Stoffe in Oberflächengewässern**, Arbeitskreis Chemie, Überwachung, Ziele; 2003.
- IGKB: **Jahresbericht der Internationalen Gewässerschutzkommission für den Bodensee: Limnologischer Zustand des Bodensees**. Internationale Gewässerschutzkommission für den Bodensee (Hrsg.) Langenargen, 38: 19; 2010
- Hetzenauer H, Kaiser H: **Pflanzenschutzmittel in Bodenseezuflüssen**. LUBW unveröffentlicht 2008.
- LUBW: **Originaldaten LUBW Karlsruhe Abt. IV: Beprobungen 2005-2007**; 2008
- Fleig M, Brauch HJ, Kühn W: **Ergebnisse der AWBR-Untersuchungen im Jahr 2000**. *AWBR-Berichte* 2000, **32**:39-58.
- Krieger H, Lampsdorfer T, Dietrich DR: **Status- und Strategiebericht Schadstoffe und ihre ökotoxikologische Relevanz für den Bodensee**. Euregio Ökotoxikologie Service Labor, im Auftrag der IGKB; 2002
- Pflüger P, Wasserrab B, O'Brien EO, Prietz A, Spengler P, Schneider C, Heußner A, Schmid T, Knörzer B, Metzger JW, Dietrich DR: **Entwicklung und Validierung von in vitro Prüfsystemen zum Nachweis von endokrinen wirksamen Fremdstoffen: Chemisch-analytische Überprüfung und biologische Wirkung von potentiell endokrinen wirksamen Substanzen in Kläranlagenausläufen bzw. Vorflutern**. *Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS)*. Baden-Württemberg; (Förderkennzeichen PAÖ 0-98004) 2001.
- Rossknecht H, Hetzenauer H: **Zum Vorkommen von Arzneimittel-Rückständen im Bodensee-Obersee und in einigen Baden-Württembergischen Bodenseezuflüssen**. *LFU/ISF, ISSN 1437-0166 (Bd.1)*; 2000.
- Streichfuss D, Brauch HJ, Fleig M, Hoheisel K: **Komplexbildner in der Schüssen**. *Final Report UBR-Project II U 14*; 2000.
- Auerbach B, Güde H, Miller G, Wurm K, Vogel HJ: **„Schüssenprogramm – Erfolgskontrolle und Maßnahmenoptimierung**. *Abschlussbericht*. Regierungspräsidium Tübingen; 2008
- Rossknecht H: **Die Entwicklung der NTA- und EDTA-Konzentrationen im Bodensee und in einigen Bodensee-Zuflüssen von 1985-1990**. *IGKB-Bericht Nr. 41*; 1991
- Hetzenauer H: **Vermerk zu PFT-Untersuchungen im Bodensee und seinen Zuflüssen**. LUBW intern, unveröffentlicht; 2008
- Metzger JM, Möhle E: **Flammenschutzmittel in Oberflächenwässern, Grundwässern und Abwässern**. Eintragspfade und Gehalte. *Endbericht BW-Plus*. FKZ BWB 99012; 2001
- Kuch B, Körner W, Hagenmaier H: **Monitoring von bromierten Flammenschutzmitteln in Fließgewässern, Abwässern und Klärschlämmen in Baden-Württemberg**. *BW-Plus-Abschlussbericht*. FKZ BWB 99011; 2001
- EU: **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**; *KOM (2007) 871*; 2008.
- PAN-Pesticide Database, Pesticide Action Network, North America [http://www.pesticideinfo.org]
- Bro-Rasmussen F (Hrsg): **EEC Water Quality Objectives for Chemicals Dangerous to Aquatic Environments (List 1)**. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 1994, **137**:83-110.
- Herrchen M, Müller M, Storm A: **Ableitung von Zielvorgaben für prioritäre Stoffe zum Schutz von Oberflächengewässern**. *Abschlussbericht Umweltbundesamt, Berlin*. F+E-Vorhaben 297 24 309/02; 2000.
- Hommen U, Schäfers C, Roß-Nickoll M, Ratte T: **Auswertung der wichtigsten in Deutschland durchgeführten Monitoringstudien**. *Endbericht BVL zu Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln auf Nichtzielorganismen*, 2004.
- IKSR: **Internationale Kommission zum Schutze des Rheins. Statusbericht Rhein**; 1993
- IKSR: **Internationale Kommission zum Schutze des Rheins. PLEN 5/98, unveröffentlicht**; 1998
- IKSR: **Internationale Kommission zum Schutze des Rheins. Stoffdatenblatt, Zusammenfassung AZ 42-98d rev.24.10.99**; 1999
- Kussatz, C, Schudoma D, Throl C, Kirchhoff N, Rauert C: **Zielvorgaben für Pflanzenschutzmittelwirkstoffe zum Schutz oberirdischer Binnengewässer**. *Texte 76/99*. Herausgegeben von Umweltbundesamt Berlin; 1999.
- Moltmann JF, Liebig M, Knacker T, Keller M, Scheurer M, Ternes T: **Gewässerrelevanz endokriner Stoffe und Arzneimittel**. *Abschlussbericht Umweltbundesamt Berlin*. FKZ 20524205; 2007.
- Nenzda M: **Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern**. *Abschlussbericht Umweltbundesamt Berlin*. F+E-Vorhaben UFOPLAN FKZ 202 24 276; 2003.
- Van Wenzel AP, van Vlaardingen P: **Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for antifouling substances**. Irgarol 1051, dichlofluamid, ziram, chlorothalonil and TCMTB. *RIVM – Bilthoven*. RIVM Rapport 601501008; 2001.
- ARGE Elbe: **Arzneistoffe in Elbe und Saale**. BKH Consulting Engi Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe; 2003.
- Bund/Länderausschuss für Chemikaliensicherheit (BLAC): **Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse Bericht an die 61. UMK**; 2002
- BLAC: **Arzneimittel in der Umwelt, Auswertung der Untersuchungsergebnisse**. Bericht an die 61. Umweltministerkonferenz (UMK); 2003
- Internationalen Arbeitsgemeinschaft der Wasserwerke im Rheineinzugsgebiet IAWR: **Stellungnahme der IAWR 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)**; 2005
- Jahnel J, Neamtu M, Abbt-Braun G, Haak D, Gordalla B: **Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern für flussgebietspezifische Stoffe**. *Abschlussbericht Länderfinanzierungsprogramm „Wasser und Boden“*. LAWA-Projekt Nr. O 10.03; 2003.
- Jahnel J, Neamtu M, Schudoma D, Frimmel FH: **Bestimmung von Umweltqualitätsnormen für potenziell gewässerrelevante Stoffe**. *Act Hydrochem Hydrobiol* 2006, **34**(4):389-397.
- Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV): **Eintrag von Arzneimitteln und deren Verhalten und Verbleib in der Umwelt**. *Literaturstudie LANUV-Fachbericht 2*; 2007.
- Landesumweltamt Brandenburg (LUA): **Ökotoxikologische Bewertung von**

- Humanarzneimitteln in aquatischen Ökosystemen. *Studien und Tagungsberichte* 2002, **39**.
- 35 Thompson A: **The Fate and Removal of Pharmaceuticals during Sewage Treatment.** *PhD thesis.* Cranfield University; 2005
- 36 Umweltbundesamt Wien (UBA Wien): **Hormonwirksame Stoffe in Österreichs Gewässer – Ein Risiko?** *Forschungsbericht*; 2003.
- 37 EU: **Dibutyl Phthalate CAS No: 84-74-2 EINECS No: 201-557-4. Summary Risk Assessment Report** *Special Publication I.01.66*; 2003
- 38 EU: **Vorschlag für eine Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG {KOM(2006)398 endgültig}.** [http://ec.europa.eu/environment/water/waterdangersub/pdf/com\\_2006\\_397\\_de.pdf](http://ec.europa.eu/environment/water/waterdangersub/pdf/com_2006_397_de.pdf); 2006
- 39 LAWA: **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]; 1997.
- 40 Hillenbrand, Marscheider-Weidemann, Strauch, Heitmann (UBA): **Forschungsvorhaben "Emissionsminderung für prioritäre und prioritäre gefährliche Stoffe der Wasserrahmenrichtlinie. Datenblatt 25: Octylphenol**; 2006.
- 41 Internationale Kommission zum Schutz der Elbe (IKSE): **Erster Bericht über die Erfüllung des "Aktionsprogramms Elbe"**. Magdeburg; 1998.
- 42 UBA: **Wasser, Trinkwasser und Gewässerschutz. Qualitätsanforderungen.** [[http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/oberflaechengewaeser/ow\\_s2\\_2.htm](http://www.umweltbundesamt.de/wasser/themen/oberflaechengewaeser/ow_s2_2.htm)]
- 43 Schudoma D: **Ableitung von Zielvorgaben zum Schutz oberirdischer Binnengewässer für die Schwermetalle Blei, Cadmium, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber und Zink.** *Texte 52/94*, Umweltbundesamt Berlin; 1994.
- 44 Beach SA, Newsted JL, Coady K, Giesy JP: **Ecotoxicological Evaluation of Perfluorooctanesulfonate (PFOS).** *Rev Environ Contamin Toxicol* 2006, **186**:133-174.
- 45 Brooke D, Footitt A, Nwaogu TA: **Environmental risk evaluation report: perfluorooctanesulphonate (PFOS).** Environment Agency, Chemicals Assessment Section, Wallingford, UK; 2004.
- 46 Honnen W, Rath K, Schlegel T, Schwinger A, Frahne D: **Chemical analyses of water, sediment and biota in two small streams in Southwest Germany.** *J Aquat Ecosyst Stress Recov* 2001, **8**:195-213.
- 47 Schlichtig B, Schüle E, Rott U: **Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in die Seefelder Aach.** *Wasser und Abfall* 2001, **3**:20-28.
- 48 Rott U, Schlichtig B: **Eintrag von Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Oberflächengewässer am Beispiel des Bodensee-Zuflusses Seefelder Aach".** *Untersuchungsprogramm 2002. LUBW Abschlussbericht*; 2003.
- 49 Staatliches Umweltamt Münster (StUA): **Untersuchungen zum Verbleib von Carbamazepin und anderen Arzneimittelwirkstoffen im Gewässersystem des Münsterlandes.** *Dez. 41/42*; 2004.
- 50 Ternes T, Siegrist H, Joss A, von Gunten U: **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](http://www.ufz.de/data/Vortrag_034549.pdf)]; 2006.
- 51 Fent K, Weston AA, Caminada D: **Ecotoxicology of human pharmaceuticals.** *Aquat Toxicol* 2006, **76**:122-159.
- 52 Fent K: **Effects of pharmaceuticals to aquatic organisms.** In *Pharmaceuticals in the Environment*. Kümmerer K. Hrsg. Berlin, New York: Springer Verlag; 2008:175-203.
- 53 Kümmerer K (Hrsg): *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks.* Berlin, New York: Springer Verlag; 2008
- 54 Sattelberger R: **Arzneimittelrückstände in der Umwelt: Bestandsaufnahme und Problemdarstellung.** *Report no. R-162*, Umweltbundesamt Wien; 1999.
- 55 Ferrari B, Mons R, Vولات B, Fraysse B, Paxeus N, Lo Giudice R, Pollio A, Garric J: **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* 2004, **23**(5):1344-1354.
- 56 Hanisch B, Abbas B, Kratz W, Schüürmann G: **Humanarzneimittel im aquatischen Ökosystem. Bewertungsansatz zur Abschätzung des ökotoxikologischen Risikos von Arzneimittelrückständen.** *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 2004, **16**:223-238.
- 57 Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, Pomati F, Calamari D, Zuccato E: **Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy.** *Environ Sci Technol* 2006, **40**:357-363.
- 58 Schulte-Oehlmann U, Oehlmann J, Püttmann W: **Humanpharmakawirkstoffe in der Umwelt: Einträge, Vorkommen und der Versuch einer Bestandsaufnahme.** *UWSF – Z Umweltchem Ökotox* 2007, **19**(3):168-179.
- 59 Sacher F, Lochow E, Bethmann D, Brauch HJ: **Vorkommen von Arzneimittelwirkstoffen in Oberflächengewässern.** *Vom Wasser* 1998, **90**:233-243.
- 60 Stumpf M, Ternes TA, Haberer K, Seel P, Baumann W: **Nachweis von Arzneimittelrückständen in Kläranlagen und Fließgewässern.** *Vom Wasser* 1996, **86**:291-303.
- 61 Brauch HJ, Fleig M, Sacher F, Kühn W, Lindner K: In *Der Rhein im Jahr 2001.* Herausgegeben von DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) / Arbeitsgemeinschaft Rhein-Wasserwerke. Karlsruhe / Köln; 2001:32-38.
- 62 Wiegel S, Harms H, Stachel B, Brockmeyer R, Schmidt R, Aulinger A, von Tuempling W: *Arzneistoffe in Elbe und Saale.* Herausgegeben von Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe; 2003.
- 63 Sacher F: **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.* Herausgegeben von Forschungs- und Entwicklungsinstitut für Industrie- und Siedlungswasserwirtschaft sowie Abfallwirtschaft e. V. Stuttgart; 2002, **168**:59-67.
- 64 Christian T, Schneider RJ, Färber HA, Skutlarek D, Meyer MT, Goldbach HE: **Determination of antibiotic residues in manure, soil, and surface waters.** *Acta Hydrochim Hydrobiol* 2003, **31**(1):36-44.
- 65 Färber HA, Skutlarek D, Exner M: **Untersuchung von Krankenhausabwässern eines Universitätsklinikums, von kommunalem Abwasser sowie von Oberflächenwasser und Uferfiltraten auf Rückstände ausgewählter Antibiotika.** *Abschlussbericht zum Forschungsprojekt im Auftrag des Landesumweltamts NRW, LUA. NRW 112-1781/MZ 43/99 und LUA NRW 112-1781/MZ 2/2000.* Herausgegeben von Institut für Hygiene und Öffentliche Gesundheit Universität Bonn; 2001, 1-131.
- 66 Ternes TA: **Vorkommen von Pharmaka in Gewässern.** *Wasser & Boden* 2001, **53**(4):9-14.
- 67 Robakowski H: *Arzneimittelrückstände und endokrin wirkende Stoffe in der aquatischen Umwelt.* Herausgegeben von Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg. Karlsruhe; 2000, Band 8.
- 68 Cleuvers M: **Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects.** *Toxicol Lett* 2003, **142**:185-194.
- 69 Körner W, Bolz U, Triebkorn R, Schwaiger J, Negele RD, Marx A, Hagenmaier H: **Steroid analysis and xenosteroid potentials in two small streams in southwest Germany.** *J Aquat Ecosyst Stress Recov* 2001, **8**:215-229.
- 70 Tremblay L, Van Der Kraak G: **Use of a series of homologous in vitro and in vivo assays to evaluate the endocrine modulating actions of  $\beta$ -sitosterol in rainbow trout.** *Aquat Toxicol* 1998, **43**:149-162.
- 71 Kümmerer K: **Resistance in the environment.** *J Antimicrobiol Chemother* 2004, **54**:311-320.
- 72 Schlüter A, Szczepanowski R, Tennstedt T, Pühler A: **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*; 2004
- 73 Kohnen, W., Schön-Hölz, K., Schwartz, T., Volkman, H., Rissler, K., Wurz, A., Obst, U., Jansen, B: **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*; 2004.
- 74 Triebkorn R, Casper H, Heyd A, Eikemper R, Köhler HR, Schwaiger J: **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* 2004, **68**:151-166.
- 75 Triebkorn R, Casper H, Scheil V, Schwaiger J: **Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*).** *Analyt Bioanal Chem* 2007, **387**(4):1405-1416.
- 76 Czech P, Weber K, Dietrich DR: **Effects of endocrine modulating substances on reproduction in the hermaphroditic snail *Lymnaea stagnalis*.** *L Aquat Toxicol* 2001, **53**(2):103-114.

- 77 Kümmerer K, Alexy R: **Näher an der Realität: Wirkung und Elimination von Stoffkombinationen.** *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft* 2005, **182**:42-52.
- 78 Cleuvers M: **Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid.** *Ecotoxicol Environ Saf* 2004, **59**(3):309-315.
- 79 Flaherty CM, Dodson SI: **Effects of pharmaceuticals on Daphnia survival, growth, and reproduction.** *Chemosphere* 2005, **61**:200-207.
- 80 Stockholm County Council: **Environmentally classified pharmaceuticals.** [http://www.janusinfo.se/imcms/servlet/GetDoc?meta\_id=9759]; 2007
- 81 Fries E, Püttmann W: **Occurrence and behaviour of 4-nonylphenol in river water of Germany.** *J Environ Monit* 2003, **5**:598 – 603.
- 82 Oehlmann J, Oetken M, Schulte-Oehlmann U: **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* 2008, **108**:140 – 149.
- 83 Forbes VE, Selck H, Palmqvist A, Aufderheide J, Warbritton R, Pounds N, Thompson R, van der Hoeven N, Caspers N: **Does bisphenol a induce superfeminization in Marisa cornuarietis? Part I: Intra- and inter-laboratory variability in test endpoints.** *Ecotoxicol Environ Saf* 2007, **66**:309-318.
- 84 Forbes VE, Aufderheide J, Warbritton R, van der Hoeven N, Caspers N: **Does bisphenol a induce superfeminization in Marisa cornuarietis? Part II: Toxicity test results and requirements for statistical power analyses.** *Ecotoxicol Environ Saf* 2007, **66**:319-325.
- 85 Gies A, Gottschalk C, Greiner P, Heger W, Kolossa M, Rechenberg B, Roskamp E, Schroeter-Kermani C, Steinhäuser K, Throl C: **Nachhaltigkeit und Vorsorge bei der Risikobewertung und beim Risikomanagement von Chemikalien. Teil II: Umweltchemikalien, die auf das Hormonsystem wirken. – Belastungen, Auswirkungen, Minderungsstrategien.** *Texte 30/01.* Herausgegeben von Umweltbundesamt Berlin; 2002.
- 86 Fleig M, Brauch HJ, Streichfuss D, Hoheisel K: **Synthetische Komplexbildner und andere xenobiotische Stoffe in der Schussen.** *AWBR-Berichte* 2000, **32**:59-77.
- 87 Schmidt CK, Fleig M, Sacher F, Brauch HJ: **Occurrence of aminopolycarboxylates in the aquatic environment of Germany.** *Environ Pollut* 2004, **131**:107-124.
- 88 Kowalik C, Einax JW: **Investigations of complexation reactions of metals in anthropogenically polluted waters by ultrafiltration.** *Vom Wasser* 2000, **94**:229 –243.
- 89 Liu H, Zhang JF, Shen H, Wang XR, Wang WM: **Impact of copper and its EDTA complex on the glutathione-dependent antioxidant system in freshwater fish (Carassius auratus).** *Bull Environ Contam Toxicol* 2005, **74**(6):1111-1117.
- 90 EU: **European Union Risk Assessment Report Tetrasodium ethylenediamine-tetraacetate (NA, EDTA); 2004.**
- 91 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.** *Texte 19/05.* Herausgegeben von Umweltbundesamt Berlin; 2005.
- 92 Martin JW, Mabury SA, Sololmon KR, Muir DCG: **Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss).** *Environ Toxicol Chem* 2003, **22**(1):196-204.
- 93 Jones PD, Hu W, De Coen W, Newsted JL, Giesy JP: **Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins.** *Environ Toxicol Chem* 2003, **22**(11):2639-2649.
- 94 Döpke A, Leutert D, Mavromati F, Pfeifer T: **Perfluorierte Verbindungen: Falscher Alarm oder berechtigte Sorge?** Herausgegeben von Umweltbundesamt Berlin; 2007.
- 95 MacDonald M, Warne AL, Stock NL, Mabury SA, Solomon KR, Sibley PK: **Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid to Chironomus tentans.** *Environ Toxicol Chem* 2004, **23**(9):2116-2123.
- 96 Hagenars A, Knapen D, Meyer IJ, van der Ven K, Hoff P, De Coen W: **Toxicity evaluation of Perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the liver of common carp (Cyprinus carpio).** *Aquat Toxicol* 2008, **88**:155-163.
- 97 Liu C, Du Y, Zhou B: **Evaluation of estrogenic activities and mechanism of action of perfluorinated chemicals determined by vitellogenin induction in primary cultured tilapia hepatocytes.** *Aquat Toxicol* 2007, **85**(4):267-277.
- 98 Manchester-Neesvig JB, Valters K, Sonzogni WC: **Comparison of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in Lake Michigan salmonids.** *Environ Sci Technol* 2001, **35**:1072-1077.
- 99 Brown SB, Adams BA, Cyr DG, Eales JG: **Contaminant effects on the teleost fish thyroid.** *Env Tox Chem* 2004, **23**(7):1680-1701.
- 100 Murvoll KM, Kjaare JU, Anderssen E, Jenssen BM: **Exposure and effects of persistent organic pollutants in European shag (Phalacrocorax aristotelis) hatchlings from the coast of Norway.** *Environ Toxicol Chem* 2006, **25**(1):190-198.
- 101 Martin PA, Mayne GJ, Bursian SJ, Tomy G, Palace V, Pekarik C, Smits J: **Immunotoxicity of the commercial polybrominated diphenyl ether mixture de-71 in ranch mink (Mustela vison).** *Environ Toxicol Chem* 2007, **26**: 988-997.
- 102 Villeneuve DL, Kannan K, Priest BT, Giesy JP: **In vitro assessment of potential mechanism-specific effects of polybrominated diphenyl ethers.** *Environ Toxicol Chem* 2002, **21**:2431-2433.
- 103 Wollenberger L, Dinan L, Breitholtz M: **Brominated flame retardants: activities in a crustacean development test and in an ecdysteroid screening assay.** *Environ Toxicol Chem* 2005, **24**:400-407.
- 104 Rott U, Schlichtig B: **Literaturstudie zur Wirkung von Pestiziden auf aquatische Organismen.** *LUBW Abschlussbericht*; Februar 2002.
- 105 LUBW: **Originalmessdaten LUBW Karlsruhe**; 2007.
- 106 Davies PE, Cook LSJ, Goenarso D: **Sublethal responses to pesticides of several species of Australian freshwater fish and crustaceans and rainbow trout.** *Environ Toxicol Chem* 1994, **13**:1341-1354.
- 107 Saglio P, Trijasse S: **Behavioral responses to atrazine and diuron in goldfish.** *Arch Environ Contam Toxicol* 1998, **35**:84-491.
- 108 Bringolf RB, Belden JB, Summerfelt RC: **Effects of atrazine on fathead minnow in a short-term reproduction assay.** *Environ Toxicol Chem* 2004, **23**(4):1019-1025.
- 109 Forget-Leray J, Landriau I, Minier C, Leblouenger F: **Impact of endocrine toxicants on survival, development, and reproduction of the estuarine copepod Eurytemora affinis (Pope).** *Ecotoxicol Environ Saf* 2005, **60**(3):288-294.
- 110 Chang LW, Toth GP, Gordon DA, Graham DW, Meier JR, Knapp CW, Denoyelles FJ Jr, Campbell S, Lattier DL: **Responses of molecular indicators of exposure in mesocosms: common carp (Cyprinus carpio) exposed to the herbicides alachlor and atrazine.** *Environ Toxicol Chem* 2005, **24**:190-197.
- 111 Tierney KB, Singh CR, Ross PS, Kennedy CJ: **Relating olfactory neurotoxicity to altered olfactory-mediated behaviors in rainbow trout exposed to three currently-used pesticides.** *Aquat Toxicol* 2007, **81**(1):55-67.
- 112 Suzawa M, Ingraham HA: **The herbicide atrazine activates endocrine gene networks via non-steroidal NR5A nuclear receptors in fish and mammalian cells.** *PLoS ONE* 2008, **3**(5):2117.
- 113 Belfroid AC, van Drune M, Beek MA, Schrap SM, van Gestel CAM, van Hattum B: **Relative risks of transformation products of pesticides for aquatic ecosystems.** *Sci Tot Environ* 1998, **222**:167-183.
- 114 Takiguchi N, Tajima, T, Asayama K, Ikeda T, Kuroda A, Kato J, Ohtake H: **Behavioral Responses of the Ciliated Protozoan Paramecium caudatum to 2,4 Dichlorophenoxyacetic Acid and Its Analogues.** *J Biosci Bioeng* 2002, **93**(4):416-420.
- 115 Enrich-Prast A: **Effect of Pesticides on Nitrification in Aquatic Sediment.** *Braz J Biol* 2006, **66**(2A):405-12.
- 116 Nebeker AV, Schuytema GS: **Chronic Effects of the Herbicide Diuron on Freshwater Cladocerans, Amphipods, Midge, Minnows, Worms, and Snails.** *Arch Environ Contam Toxicol* 1998, **35**:441-446.
- 117 Breaud S, Toutant JP, Saglio P : **Effects of Carbofuran, Diuron, and Nicosulfuron on Acetylcholinesterase Activity in Goldfish (Carassius auratus).** *Ecotoxicol Environ Saf* 2000, **47**:117-124.
- 118 Morgan MJ, Kiceniuk JW: **Recovery of foraging behavior of atlantic salmon exposed to a simulated commercial application of fenitrothion.** *Environ Toxicol Chem* 1991, **10**:961-965.
- 119 De Peyster A, Long WF: **Fathead Minnow Optomotor Response as a Behavioural Endpoint in Aquatic Toxicity Testing.** *Bull Environ Contam Toxicol* 1993, **51**:88-95.
- 120 Berrill M, Bertram S, Pauli B, Coulson D, Kolohon M, Ostrander D: **Comparative sensitivity of amphibian tadpoles to single and pulsed exposures of the forest-use insecticide fenitrothion.** *Environ Toxicol Chem* 1995, **14**:1011-1018.
- 121 Choi J, Caquet T, Roche H: **Multilevel effects of sublethal fenitrothion exposure in Chironomus riparius mg. (Diptera, Chironomidae) larvae.** *Env Tox Chem* 2002, **21**:2725-2730.
- 122 Traunspurger W, Schäfer H, Remde A: **Comparative investigation on the effect of an herbicide on aquatic organisms in single species tests and aquatic microcosms.** *Chemosphere* 1996, **33**(6):1129-1141.
- 123 Greulich K, Hoque ER, Pflugmacher S: **Uptake, Metabolism, and Effects on Detoxification Enzymes of Isoproturon in Spawn and Tadpoles of Amphibians.** *Ecotoxicol Environ Saf* 2002, **52**(3): 256-266.

- 124 Hurst MR, Sheahan DA: **The potential for estrogenic effects of pesticides in headwater streams in the UK.** *Sci Tot Environ* 2003, **301**:87-96.
- 125 Schmitt-Jansen M, Altenburger R: **Toxic effects of isotroturon on periphyton communities – a microcosm study.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 2005, **62**:539-545.
- 126 Küster A, Altenburger R: **Development and validation of a new fluorescence-based bioassay for aquatic macrophyte species.** *Chemosphere* 2007, **67**(1):194-201.
- 127 Vallotton N, Eggen RL, Chevre N: **Effect of Sequential Isotroturon Pulse Exposure on *Scenedesmus Vacuolatus*.** *Arch Environ Contam Toxicol* 2008, **1**-8.
- 128 Dewez D, Didur O, Vincent-Heroux V, Popovic R: **Validation of photosynthetic-fluorescence parameters as biomarkers for isotroturon toxic effect on alga *Scenedesmus obliquus*.** *Environ Pollut* 2008, **151**(1):93-100.
- 129 Desi I, Dura G, Gonczi L, Kneffel Z, Strohmayer A, Szabo Z: **Toxicity of malathion to mammals, aquatic organisms and tissue culture cells.** *Arch Environ Contam Toxicol* 1975, **3**(4):410-425.
- 130 Cook LW, Paradise CJ, Lom B: **The pesticide malathion reduces survival and growth in developing zebrafish.** *Environ Toxicol Chem* 2005, **24**:1745-1750.
- 131 Ren Z, Zha J, Ma M, Wang Z, Gerhardt A: **The early warning of aquatic organophosphorus pesticide contamination by on-line monitoring behavioral changes of *Daphnia magna*.** *Environ Monit Assess* 2007, **134**:373-383.
- 132 EU: **European Commission Health & Consumer Protection. Review report for the active substance mecoprop;** 2003.
- 133 Hattula ML, Reunanen H, Arstila AU: **The Toxicity of MCPA to Fish. Light and Electron Microscopy and the Chemical Analysis of the Tissue.** *Bull Environ Contamin Toxicol* 1978, **19**:465-470.
- 134 Woin P, Brönmark C: **Effect of DDT and MCPA (4-Chloro-2-Methylphenoxyacetic Acid) on Reproduction of the Pond Snail, *Lymnaea stagnalis* L.** *Bull Environ Contam Toxicol* 1992, **48**:7-13.
- 135 Johansson M, Piha H, Kylin H, Merila J: **Toxicity of six pesticides to common frog (*Rana temporaria*) tadpoles.** *Environ Toxicol Chem* 2006, **25**:3164-3170.
- 136 Honrubia MP, Hemlez MP, Alvarez R: **The Carbamate Insecticide ZZ-Aphox® Induced Structural Changes of Gills, Liver, Gall-Bladder, Heart, and Notochord of *Rana perezi* Tadpoles.** *Arch Environ Contam Toxicol* 1993, **25**:184-191.
- 137 Widenfalk A, Svensson JM, Goedkoop W: **Effects of the pesticides captan, deltamethrin, isotroturon, and pirimicarb on the microbial community of a freshwater sediment.** *Environ Toxicol Chem* 2004, **23**:1920-1927.
- 138 Levine SL, Oris JT, Denison MS: **Modulation of cyp1a expression in rainbow trout by a technical grade formulation of propiconazole.** *Environ Toxicol Chem* 1999, **18**:2565-2573.
- 139 Kast-Hutchison KK, Rider CV, Leblanc GA: **The fungicide propiconazole interferes with embryonic development of the crustacean *Daphnia magna*.** *Environ Toxicol Chem* 2001, **20**:502-509.
- 140 Wu C, Riise G, Pflugmacher S, Greulich K, Steinberg CEW: **Combined effects of the fungicide propiconazole and agricultural runoff sediments on the aquatic bryophyte *Vesicularia dubyana*.** *Env Toxicol Chem* 2005, **24**:2285-2290.
- 141 Bringolf RB, Cope WG, Eads CB, Lazaro PL, Barnhart MC, Shea D: **Acute and chronic toxicity of technical-grade pesticides to glochidia and juveniles of freshwater mussels (Unionidae).** *Env Tox Chem* 2007, **26**:2086-2093.
- 142 Wilson PC, Whitwell T, Klaine SJ: **Phytotoxicity, uptake, and distribution of [<sup>14</sup>C] simazine in *Canna hybrida* 'yellow king humber'.** *Environ Toxicol Chem* 1998, **18**(7):1462-1468.
- 143 Dodson JJ, Mayfield CI: **Modification of the rheotropic response of rainbow trout (*Salmo gairdneri*) by sublethal doses of the aquatic herbicides Diquat and Simazine.** *Environ Pollut* 1979, **18**(2):147-157.
- 144 Arufe MI, Arellano J, Moreno, MJ, Sarasquete C: **Comparative Toxic Effects of Formulated Simazine on *Vibrio fischeri* and Gilthead Seabream (*Sparus aurata* L.) Larvae.** *Chemosphere* 2004, **57**(11):1725-1732.
- 145 Moore A, Lower N: **The Impact of Two Pesticides on Olfactory-Mediated Endocrine Function in Mature Male Atlantic Salmon (*Salmo salar* L.) Parr.** *Comp Biochem Physiol B* 2001, **129**(2/3):269-276.
- 146 Brust K, Licht O, Hultsch V, Jungmann D, Nagel R: **Effects of terbutryn on aufwuchs and *Lumbriculus variegatus* in artificial indoor streams.** *Environ Toxicol Chem* 2001, **20**:2000-2007.
- 147 Rioboo C, Prado R, Herrero C, Cid A: **Population growth study of the rotifer *Brachionus* sp. fed with triazine-exposed microalgae.** *Aquat Toxicol* 2007, **83**:247-253.
- 148 Pfluger P, Prietz A, Wasserrab B, Koster C, Knörzer B, Dietrich D: **Untersuchungen zur aquatischen Toxizität und zur endokrinen Aktivität von Carbamazepin.** *Abschlussbericht ISF, LUBW* 2000.
- 149 Ferrari B, Paxeus N, Lo Guidice R, Pollio A, Garric J: **Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: Study of carbamazepine, clofibrac acid and diclofenac.** *Ecotox Environ Saf* 2003, **55**:359-370.
- 150 Schwaiger J, Negele RD: **Ökotoxikologische Auswirkungen von Arzneimitteln. Langzeitwirkungen bei Fischen.** *Abschlussbericht des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben 2001-2003;* 2004.
- 151 Liebig M: **Untersuchungen zu Umweltrisikobewertungen von Humanpharmaka und Inhaltsstoffen von Körperpflegeprodukten vor dem Hintergrund europäischer Bewertungskonzepte.** Dissertation. Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt am Main; 2005.
- 152 Lai HT, Hou JH, Su CI, Chen CL: **Effects of chloramphenicol, florfenicol, and thiamphenicol on growth of algae *Chlorella pyrenoidosa*, *Isochrysis galbana*, and *Tetraselmis chui*.** *Ecotox Environ Saf* 2008, im Druck.
- 153 Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, Pascarella L, Parrrella A: **Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotics on non-target organisms.** *Sci Tot Environ* 2005, **346**:87-98.
- 154 Schwaiger J, Ferling H, Mallow U, Wintermayr H, Negele RD: **Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I. Histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout.** *Aquat Toxicol* 2004, **68**(2):141-150.
- 155 Xue RD, Barnard DR, Ali A: **Laboratory toxicity of three mosquito oviposition repellents to six nontarget aquatic invertebrates.** *Environ Entomol* 2000, **29**:437-441.
- 156 Purdom CE, Hardiman PA, Bye VWJ, Eno NC, Tyler CR, Sumpter JP: **Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works.** *Chem Ecol* 1994, **8**(4):275-285.
- 157 Wenzel A, Schmitz A, Schäfers C, Böhmer W: **Nebenwirkungen von Kontrazeptiva - Umweltrelevante Konzentrationen von Ethinylestradiol beeinträchtigen die Befruchtungsfähigkeit von Fischen.** *Jahresbericht 1999 - IUCT Fraunhofer Institut für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 1999, 49-52.
- 158 Länge R, Hutchinson TH, Croudace CP, Siegmund F, Schweinfurth H, Hampe P, Panter GH, Sumpter JP: **Effects of the synthetic estrogen 17 alpha-ethinylestradiol on the life-cycle of the fathead minnow (*Pimephales promelas*).** *Environ Toxicol Chem* 2001, **20**(6):1216-27.
- 159 Panter GH, Hutchinson TH, Länge R, Lye CM, Sumpter JP, Zerulla M, Tyler CR: **Utility of a juvenile fathead minnow screening assay for detecting anti-estrogenic substances.** *Environ Toxicol Chem* 2002, **21**(2):319-26.
- 160 Watts MM, Pascoe D, Carroll K: **Population responses of the freshwater amphipod *Gammarus pulex* (L.) to an environmental estrogen, 17alpha-ethinylestradiol.** *Environ Toxicol Chem* 2002, **21**(2):445-50.
- 161 Jobling S, Casey D, Rodgers-Gray T, Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Pawlowski S, Baunbeck T, Turner AP, Tyler CR: **Comparative responses of molluscs and fish to environmental estrogens and an estrogenic effluent.** *Aquat Toxicol* 2003, **65**(2):205-220.
- 162 Segner H, Fenske CM, Janssen CR, Maack G, Pascoe D, Schaefers C, Vandenbergh GF, Watts M, Wenzel A: **Identification of endocrine-disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project.** *Ecotox Environ Saf* 2003, **54**: 302-314.
- 163 Thomas-Jones E, Thorpe K, Harrison N, Thomas G, Morris C, Hutchinson T, Woodhead S, Tyler C: **Dynamics of estrogen biomarker responses in rainbow trout exposed to 17beta-estradiol and 17alpha-ethinylestradiol.** *Environ Toxicol Chem* 2003, **22**(12):3001-8.
- 164 Nash JP, Kime DE, Van der Ven LTM, Wester PW, Brion F, Maack G, Stahlshmidt-Allner P, Tyler CR: **Long-term exposure to environmental concentrations of the pharmaceutical ethinylestradiol causes reproductive failure in fish.** *Environ Health Perspect* 2004, **112**(17):1725-1733.
- 165 Weber LP, Balch GC, Metcalfe CD, Janz DM: **Increased kidney, liver, and testicular cell death after chronic exposure to 17alpha-ethinylestradiol in medaka (*Oryzias latipes*).** *Environ Toxicol Chem* 2004, **23**(3): 792-7.
- 166 Parrott JL, Blunt BR: **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* 2005, **20**(2):131-41.
- 167 Kiparissis Y, Balch GC, Metcalfe TL, Metcalfe CD: **Effects of the isoflavones genistein and equol on the gonadal development of Japanese medaka *Oryzias latipes*.** *Environ Health Perspect* 2003, **11**(9):1158-63.

- 168 Ingham RR, Gesualdi DA, Toth, CR, Clotfelter ED: **Effects of genistein on growth and development of aquatic vertebrates.** *Bull Environ Contam Toxicol* 2004, **72**(3):625-31.
- 169 Seki M, Yokota H, Maeda M, Kobayashi K: **Fish full life-cycle testing for 17beta-estradiol on medaka (*Oryzias latipes*).** *Environ Toxicol Chem* 2005, **24**(5):1259-66.
- 170 Filby AL, Thorpe KL, Tyler CR: **Multiple molecular effect pathways of an environmental oestrogen in fish.** *J Mol Endocrinol* 2006, **37**(1):121-34.
- 171 Seki M, Fujishima S, Nozaka T, Maeda M, Kobayashi K: **Comparison of response to 17-beta-estradiol and 17 beta-trenbolone among three small fish species.** *Environ Toxicol Chem* 2006, **25**(10):2742-52.
- 172 Van der Ven LT, van den Brandhof EJ, Vos JH, Wester PW: **Effects of the estrogen agonist 17beta-estradiol and antagonist tamoxifen in a partial life-cycle assay with zebrafish (*Danio rerio*).** *Environ Toxicol Chem* 2007, **26**(1):92-9. Erratum in: *Environ Toxicol Chem* 2007, **26**(2):380.
- 173 Bjerregaard P, Hansen PR, Larsen KJ, Erratico C, Korsgaard B, Holbech H: **Vitellogenin as a biomarker for estrogenic effects in brown trout, *Salmo trutta*: laboratory and field investigations.** *Environ Toxicol Chem* 2008, **27**(11):2387-2396.
- 174 Lehtinen KJ, Mattsson K, Tana J, Engström C, Lerche O, Hemming J: **Effects of wood-related sterols on the reproduction, egg survival, and offspring of brown trout (*Salmo trutta lacustris* L.).** *Ecotoxicol Environ Saf* 1999, **42**(1):40-9.
- 175 Honkanen JO, Kostamo A, Kukkonen JV: **Toxicity of a phytosterol mixture to grayling (*Thymallus thymallus*) during early developmental stages.** *Arch Environ Contam Toxicol* 2005, **48**(3):391-6.
- 176 Brain RA, Johnson DJ, Richards SM, Sanderson H, Sibley PK, Solomon KR: **Effects of 25 pharmaceutical compounds to Lemna gibba using a seven-day static-renewal test.** *Environ Toxicol Chem* 2004, **23**(2): 371-382.
- 177 Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB, Buxton HT: **Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: A national reconnaissance.** *Environ Sci Technol* 2002, **36**(6):1202-1211.
- 178 Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Tillmann M, Markert B: **Effects of Endocrine Disruptors on Prosobranch Snails (Mollusca: Gastropoda) in the Laboratory. Part I: Bisphenol A and Octylphenol as Xeno-Estrogens.** *Ecotoxicology* 2000, **9**:383-397.
- 179 Sohoni P, Tyler CR, Hurd KS, Caunter JE, Hetheridge MJ, Williams TD, Woods C, Evans M, Toy R, Gargas M, Sumpter JP: **Reproductive effects of long-term exposure to Bisphenol A in the fathead minnow (*Pimephales promelas*).** *Environ Sci Technol* 2001, **35**:2917-2925.
- 180 Hahn T, Schenk K, Schulz R: **Environmental chemicals with known endocrine potential affect yolk protein content in the aquatic insect *Chironomus riparius*.** *Environ Pollut* 2002, **120**:525-528.
- 181 Pascoe D, Carroll K, Karntanut W, Watts MM: **Toxicity of 17alpha-ethinylestradiol and bisphenol A to the freshwater cnidarian *Hydra vulgaris*.** *Arch Environ Contam Toxicol* 2002, **43**:56-63.
- 182 Van der Hoeven N: **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.
- 183 Oehlmann J, Schulte-Oehlmann U, Bachmann J, Oetken M, Lutz I, Kloas W, Ternes TA: **Bisphenol A induces superfeminization in the ramshorn snail *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: prosobranchia) at environmentally relevant concentrations.** *Environ Health Perspect* 2006, **114**(Suppl 1):127-133.
- 184 Forbes VE, Warbritton R, Aufderheide J, van der Hoeven N, Caspers N: **Effects of bisphenol on fecundity, egg hatchability, and juvenile growth of *Marisa cornuarietis*.** *Environ Toxicol Chem* 2008, **27**(11):2232-2240.
- 185 Toussaint MW, Rosencrance AB, Brennan LM, Dennis WE, Beaman JR, Wolfe MJ, Hoffmann FJ, Gardner HS: **Chronic toxicity of bromodichloromethane to the Japanese medaka (*Oryzias latipes*).** *Toxicol Pathol* 2001, **29**(6): 662-669.
- 186 Schwaiger J, Spieser OH, Bauer C, Ferling H, Mallow U, Kalbfus W, Negele RD: **Chronic toxicity of nonylphenol and ethinylestradiol: haematological and histopathological effects in juvenile Common carp (*Cyprinus carpio*).** *Aquat Toxicol* 2000, **51**(1):69-78.
- 187 Schwaiger J, Mallow U, Ferling H, Knoerr S, Braunbeck T, Kalbfus W, Negele RD: **How estrogenic is nonylphenol? A transgenerational study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a test organism.** *Aquat Toxicol* 2002, **59**(3-4):177-89.
- 188 Seki M, Yokota H, Maeda M, Tadokoro H, Kobayashi K: **Effects of 4-nonylphenol and 4-tert-octylphenol on sex differentiation and vitellogenin induction in medaka (*Oryzias latipes*).** *Environ Toxicol Chem* 2003, **22**(7):1507-1516.
- 189 Lahnsteiner F, Berger B, Grubinger F, Weismann T: **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* 2005, **71**(4): 297-306.
- 190 Lee SB, Choi J: **Multilevel evaluation of nonylphenol toxicity in fourth-instar larvae of *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae).** *Environ Toxicol Chem* 2006, **25**(11):3006-3014.
- 191 Schubert S, Peter A, Burki R, Schönenberger R, Suter MJ, Segner H, Burkhardt-Holm P: **Sensitivity of brown trout reproduction to long-term estrogenic exposure.** *Aquat Toxicol* 2008, **90**(1):65-72.
- 192 Jobling S, Sheehan D, Osborne JA, Matthiessen P, Sumpter JP: **Inhibition of testicular growth in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals.** *Environ Toxicol Chem* 1996, **15**:194-202.
- 193 Andersen HR, Wollenberger L, Halling-Sorensen B, Kusk KO: **Development of copepod nauplii to copepodites—a parameter for chronic toxicity including endocrine disruption.** *Environ Toxicol Chem* 1996, **20**(12):2821-2829.
- 194 Karels AA, Manning S, Brouwer TH, Brouwer M: **Reproductive effects of estrogenic and antiestrogenic chemicals on sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*).** *Environ Toxicol Chem* 2003, **22**(4):855-865.
- 195 Sillanpää M: **Environmental fate of EDTA and DTPA.** *Rev Environ Contam Toxicol* 1997, **152**:85-111.
- 196 Van Dam RA, Barry MJ, Ahokas JT, Holdway DA: **Comparative acute and chronic toxicity of diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) and ferric-complexed DTPA to *Daphnia carinata*.** *Arch Environ Contam Toxicol* 1996, **31**:433-443.
- 197 Van Dam RA, Ahokas JT, Holdway DA: **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* 1999, **43**:74-82.
- 198 Sillanpää M, Oikari A: **Assessing the impact of complexation by EDTA and DTPA on heavy metal toxicity using microtox bioassay.** *Chemosphere* 1996, **32**:1485-1497.
- 199 Verschuere K: *Handbook of environmental data on organic chemicals.* New York: John Wiley & Sons; 2001, 2391 pp.
- 200 Canton JH, Slooff W: **Substitutes for phosphate containing washing products: their toxicity and biodegradability in the aquatic environment.** *Chemosphere* 1982, **11**:891-907.
- 201 Arthur JW, Lemke AE, Mattson VR, Halligan BJ: **Toxicity of sodium nitrotriacetate (NTA) to the fathead minnow and amphipod in soft water.** *Wat Res* 1974, **8**:187-193.
- 202 Sellin MK, Kolok AS: **Cd exposures in fathead minnows: effects on adult spawning success and reproductive physiology.** *Arch Environ Contamin Toxicol* 2006, **51**(4): 594-599. 203 Kusch RC, Krone PH, Chivers DP: **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* 2007, **27**(3):705-10.
- 204 Besser JM, Mebane CA, Mount DR, Ivey CD, Kunz JL, Greer IE, May TW, Ingersoll CG: **Sensitivity of mottled sculpins (*Cottus bairdi*) and rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to acute and chronic toxicity of cadmium, copper, and zinc.** *Environ Toxicol Chem* 2007, **26**(8):1657-1665.
- 205 Brinkman SF, Hansen DL: **Toxicity of cadmium to early life stages of brown trout (*Salmo trutta*) at multiple water hardnesses.** *Environ Toxicol Chem* 2007, **26**(8):1666-1671.
- 206 Gross JA, Chen TH, Karasov WH: **Lethal and sublethal effects of chronic cadmium exposure on northern leopard frog (*Rana pipiens*) tadpoles.** *Environ Toxicol Chem* 2007, **26**(6):1192-1197.
- 207 Asagba SO, Eriyamremu GE, Igberaese ME: **Bioaccumulation of cadmium and its biochemical effect on selected tissues of the catfish (*Clarias gariepinus*).** *Fish Physiol Biochem* 2008, **34**(1):61-69.
- 208 Nebeker AV, Savonen C, Baker RJ, McCrady JK: **Effects of copper, nickel and zinc on the lifecycle of the caddisfly *clistoronia magnifica* (Limnephilidae).** *Environ Toxicol Chem* 1984, **3**:645-649.
- 209 Dave G Xiu R: **Toxicity of mercury, copper, nickel, lead, and cobalt to embryos and larvae of zebrafish, *Brachydanio rerio*.** *Arch Environ Contam Toxicol* 1991, **21**(1):126-134.
- 210 Craig PM, Wood CM, McClelland GB: **Oxidative stress response and gene expression with acute copper exposure in zebrafish (*Danio rerio*).** *Am J Physiol Regul Integr Comp Physiol* 2007, **293**(5):1882-1892.

- 211 Moreira-Santos M, Donato C, Lopes I, Ribeiro: **Avoidance tests with small fish: determination of the median avoidance concentration and of the lowest-observed-effect gradient.** *Environ Toxicol Chem* 2008, **27**(7):1576-1582.
- 212 Kamunde C, MacPhail R, Mahar D, Grimmelt B: **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* 2008, **80**(6):502-506.
- 213 Knakievicz T, Ferreira HB: **Evaluation of copper effects upon *Girardia tigrina* freshwater planarians based on a set of biomarkers.** *Chemosphere* 2008, **71**(3):419-28.
- 214 Nebeker A, Savonen C, Stevens D: **Sensitivity of rainbow trout early life stages to nickel chloride.** *Environ Toxicol Chem* 1985, **4**:233 - 239.
- 215 Kienle C, Köhler HR, Filser J, Gerhardt A: **Effects of nickel chloride and oxygen depletion on behaviour and vitality of zebrafish (*Danio rerio*, Hamilton, 1822) (Pisces, Cypriniformes) embryos and larvae.** *Environ Poll* 2007, **152**(3):612-620.
- 216 Senatori O, Setini A, Scirocco A, Nicotra A: **Effect of short-time exposures to nickel and lead on brain monoamine oxidase from *Danio rerio* and *Poecilia reticulata*.** *Env Toxicol* 2008, publ. online first.
- 217 Woodling J, Brinkman S, Albeke S: **Acute and chronic toxicity of zinc to the mottled sculpin *Cottus bairdi*.** *Environ Toxicol Chem* 2002, **21**(9):1922-1926.
- 218 Ait-Aissa S, Ausseil O, Palluel O, Vindimian E, Garnier-Laplace J, Porcher JM: **Biomarker responses in juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) after single and combined exposure to low doses of cadmium, zinc, PCB77 and 17beta-oestradiol.** *Biomarkers* 2003, **8**(6):491-508.
- 219 Ji K, Kim Y, Oh S, Ahn B, Jo H, Choi K: **Toxicity of perfluorooctane sulfonic acid and perfluorooctanoic acid on freshwater macroinvertebrates (*Daphnia magna* and *Moina macrocopa*) and fish (*Oryzias latipes*).** *Environ Toxicol Chem* 2008, **27**(10):2159-2168.
- 220 Martin JW, Oakes K, Van der Kraak G, Sololmon KR, Mabury S, Muir DCG: **Toxic effects and tissue distribution of perfluorooctanesulfonates in rainbow trout.** *SETAC Baltimore, 2001; Abstract 283.*
- 221 Boudreau TM, Sibley PK, Mabury SA, Muir DCG, Solomon KR: **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* 2003, **44**:307-313.
- 222 Breitholtz M, Wollenberger L: **Effects of three PBDEs on development, reproduction and population growth rate of the harpacticoid copepod *Nitocra spinipes*.** *Aquat Toxicol* 2003, **64**(1):85-967.
- 223 Nakari T, Huhtala S: **Comparison of toxicity of congener-153 of PCB, PBB, and PBDE to *Daphnia magna*.** *Ecotox Env Saf* 2008, **71**(2):514-518.
- 224 Key PB, Chung KW, Hogue J, Shaddrix B, Fulton MH: **Toxicity and physiological effects of brominated flame retardant PBDE-47 on two life stages of grass shrimp, *Palaemonetes pugio*.** *Sci Tot Environ* 2008, **399**(1-3):28-32.

doi:10.1186/2190-4715-23-8

**Cite this article as:** Triebskorn R, Hetzenauer H: **Micropollutants in three tributaries of Lake Constance, Argen, Schussen and Seefelder Aach: a literature review.** *Environmental Sciences Europe* 2012, **24**:8.