Risiken und Effekte von Mikroschadstoffen auf aquatische Organismen

Inge Werner

Zusammenfassung

Kommunale und industrielle Kläranlagen sowie der Oberflächenabfluss von Landwirtschaftsflächen und urbanen Gebieten sind wesentliche Quellen für den Eintrag von Mikroverunreinigungen in Oberflächengewässer. Hunderte von Chemikalien werden in konventionellen Kläranlagen unvollständig eliminiert, darunter steroidale Östrogene, die die Fortpflanzungsfähigkeit von Fischen stören. Moderne Abwasserreinigungsverfahren können jedoch die Konzentrationen von Mikroschadstoffen soweit verringern, dass keine schädlichen Effekte auf Wasserlebewesen mehr zu erwarten sind. Solche technische Lösung gibt es für diffus eingetragene Chemikalien nicht. Sie werden meist mit dem Regenwasser in die Gewässer geschwemmt, wo zeitweise hohe Konzentrationsspitzen auftreten können. Insbesondere Pestizide aus der Landwirtschaft gefährden die Gesundheit von aquatischen Organismen. Diese Chemikalien werden auf Einzelstoffbasis reguliert, kommen in Gewässern jedoch fast immer als komplexe Mischungen vor. Dies und das Zusammenwirken der Mikroschadstoffe mit anderen Umweltstressoren stellt sowohl Behörden als auch die Wissenschaft vor deutliche Herausforderungen.

Summary

Risks and effects of micropollutants on aquatic organisms

Municipal and industrial wastewater treatment plants as well as surface runoff from agricultural land and urban areas are major sources of micropollutants into surface waters. Hundreds of chemicals are incompletely eliminated in conventional wastewater treatment plants, including steroidal estrogens that interfere with the reproductive capacity of fish. However, modern wastewater treatment processes can reduce the concentrations of micropollutants to such an extent that no harmful effects on aquatic organisms are to be expected. Such a technical solution does not exist for chemicals from non-point sources. They are usually washed into surface waters in stormwater runoff, where high concentration peaks can occur. In particular, pesticides used in agriculture endanger the health of aquatic organisms. These chemicals are regulated on a single-substance basis, but are almost always found in water bodies as complex mixtures. This and the interaction of micropollutants with other environmental stressors pose significant challenges for both authorities and science.

✉ Dr. Inge Werner, bis 2021 Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie, Eawag, Überlandstraße 133, 8600 Dübendorf, Schweiz; ingewerner.ch@gmail.com

Rundgespräche Forum Ökologie, Bd. 49 »Gefährdung und Schutz von Oberflächengewässern«, S. 43–56.
© 2023 Verlag Dr. Friedrich Pfeil, München – ISSN 2366–2875 – ISBN 978–3–89937–285–4

Einführung

Mikroschadstoffe sind anthropogene Stoffe, die schon in sehr geringen Konzentrationen (Mikrogramm pro Liter und darunter) schädlich sind. Sie gelangen in großen Mengen in die aquatische Umwelt und gefährden dort Lebensgemeinschaften und Trinkwasserressourcen. Zu den wichtigsten Eintragsquellen in die Oberflächengewässer gehören: (1) Kläranlagen als wichtige Punktquellen mit kontinuierlichem Eintrag bei sich verändernder Zusammensetzung. Über sie gelangen vor allem Pharmazeutika, Industrie- und Haushaltschemikalien, aber auch Pestizide, in die Gewässer (Neale et al. 2017). (2) Der Oberflächenabfluss von landwirtschaftlichen und urbanen Flächen bei Regenereignissen als diffuse Quelle mit zeitlich begrenzten hohen Eintragsspitzen. Hier spielen vor allem Pestizide, Metalle (Wicke et al. 2021) und Chemikalien in Reifenabrieb (z. B. das toxische 6PPD-Quinon, Tian et al. 2021) eine große Rolle. Der folgende Beitrag konzentriert sich auf kommunale Kläranlagen und auf Regenwasserabflüsse von landwirtschaftlichen Flächen.

Mikroverunreinigungen aus kommunalen Kläranlagen

Sowohl in Deutschland als auch der Schweiz ist der Anteil an gereinigtem Abwasser in Fließgewässern von bevölkerungsreichen Gebieten oft sehr hoch und kann bei Niedrigwasser 50 % des Abflusses übersteigen (Drewes et al. 2018, Doppler et al. 2020). Jedoch enthält das Abwasser auch nach der Behandlung in kommunalen Kläranlagen eine Vielzahl anthropogener Stoffe, die somit in die Umwelt eingetragen werden. Neale et al (2017) haben über 400 Chemikalien in kleineren Bächen ober- und unterhalb von Kläranlagen in der Schweiz untersucht sowie eine Auswahl von 83 Stoffen im Kläranlagenabwasser selbst. Im Fließgewässer unterhalb der Anlage wurden 185 Stoffe nachgewiesen, darunter auch Pestizide, die schon oberhalb der Anlage vorhanden waren. Mengenmäßig trugen Korrosionsinhibitoren (v. a. Benzotriazol) und Pharmazeutika (u. a. Hormone) den größten Teil zur Stoffbelastung im Abwasser und vermindert auch im weiteren Bachlauf bei; Benzotriazol ist jedoch ökotoxikologisch nicht besonders relevant. Daneben wurden Nahrungsmittelzusatzstoffe und Pflanzenschutzmittel (PSM) sowie, in geringeren Mengen, Biozide, Drogen oder deren Metabolite, Industriechemikalien und Körperpflegemittel in die Bäche eingetragen. Ökotoxikologisch relevant sind vor allem Pharmazeutika und Pestizide (Pflanzenschutzmittel und Biozide: Munz et al. 2017). Bei einer solchen Vielzahl der eingetragenen Chemikalien ist eine Einzelstoffbeobachtung, wie sie bei der Risikobewertung üblich ist, nicht ausreichend, um das Risiko für Wasserorganismen einzuschätzen (Carvalho et al. 2014, Kortenkamp et al. 2019).

Östrogene und »Pseudo-Östrogene« im Abwasser

Unter den Pharmazeutika im Abwasser befinden sich auch hormonartige Substanzen, u. a. steroidale Östrogene. Unter diesen Begriff fallen die natürlichen Östrogene, Estradiol (E2) und das Abbauprodukt Estron (E1) sowie der Wirkstoff der Antibabypille, Ethinyl-Estradiol (EE2), welcher synthetisch hergestellt und dadurch stabiler ist (Abb. 1). Bereits in den 1990er Jahren konnte von Jobling et al. (1998) gezeigt werden, dass unterhalb von Kläranlagen Intersex-Fische auftraten, die erhöhte Werte von Vitellogenin, dem sog. Eidotterprotein, in ihren Geweben aufwiesen. Östrogene stimulieren die Produktion dieses Proteins in der Leber, woraufhin in den Gonaden männlicher Fische nicht nur Spermien, sondern auch Eier gebildet werden. Dies war in der Studie von Jobling et al. (1998) an 7 von 8 untersuchten Probestellen der Fall. Zahlreiche weitere Studien zur Wirkung von anthropogenen Östrogenen auf Wasserorganismen, vor allem Fische, bestätigten diese Wirkung (z. B. Denslow et al. 2001, Wojnarowski et al. 2022).

Die weitreichenden Effekte auf ganze Fischpopulationen wurde wenige Jahre später im Freiland demonstriert. Solche Studien sind selten, da es einerseits sehr schwierig ist, langfristige Spiking-Experimente im Freiland durchzuführen, es andererseits aber kontrollierte Versuchsbedingungen braucht, damit verlässliche Aussagen zu den resultierenden Daten gemacht werden können. Kidd et al. (2007) konnten in einem experimentellen See in Kanada demonstrieren, dass eine Konzentration von 5–6 ng/L des synthetischen Östrogens EE2 innerhalb von 1,5 Jahren zum Kollaps einer Dickkopfelritzen-Population (*Pimephales promelas*) führte.

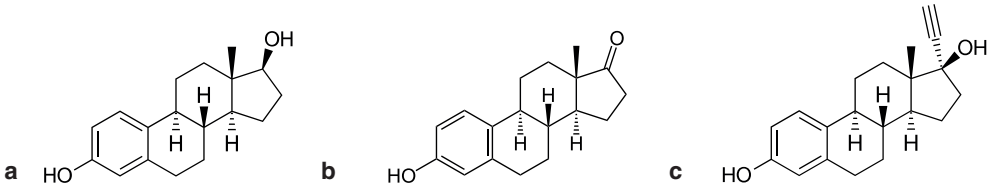

Abb. 1. Strukturformeln natürlicher (E2, E1) und synthetischer (EE2) Östrogene: **a:** Estradiol (E2), **b:** Estron (E1), **c:** Ethinyl-Estradiol (EE2).

EE2 wurde ab Mai 2001 kontinuierlich in den See eingetragen. Bereits nach 7 Wochen war die Vitellogeninproduktion in männlichen Fischen erhöht. Im darauffolgenden Frühjahr (2002) wurden bei adulten Männchen Feminisierung und Intersex festgestellt und bei adulten Weibchen eine Verzögerung der Eiproduktion. Im Herbst 2002 kam es schließlich aufgrund fehlenden Nachwuchses zum Kollaps der Population. Eine solche EE2-Konzentration entspricht etwa der oberen Grenze der in Gewässern nachgewiesenen Werten. In einer europaweiten Untersuchung lagen gemessene Werte für die Gesamt-Östrogenität von Wasserproben, gemessen als EE-Äquivalente, überwiegend unterhalb von 1,3 ng/L (Simon et al. 2022).

Neben den steroidalen Östrogenen finden sich im Abwasser weitere Stoffe, die im Körper von Organismen ähnlich reagieren, die sogenannten »Pseudo-Östrogene«. Diese sind einzeln in der Regel zwar weniger potent als die steroidalen Östrogene, aber in Mischungen agieren sie zusammen. Zu ihnen gehören Bisphenol A und Phthalate, die vor allem in Kunststoffen enthalten sind (Abb. 2). Weiter finden sich Pyrethroide (Insektizide) und Nonylphenole. Nonylphenole sind in der EU zwar schon seit längerem verboten, können aber z. B. in importierten Textilien noch ein Problem darstellen. Ebenso inzwischen verboten, aber in Gewässern immer noch nachweisbar, sind DDT (ein Organochlor-Insektizid, nachgewiesen u. a. in den USA, in Schweden, Deutschland und der Schweiz) und PCBs (Polychlorierte Biphenyle). Letztere sind seit 2001 durch das Stockholmer Übereinkommen weltweit verboten, sind aber in der Umwelt noch weit verbreitet. Da so viele Chemikalien hormonaktive Wirkung zeigen, und dazu die steroidalen Östrogene in ökotoxikologisch relevanten Konzentrationen nur mit viel Aufwand gemessen werden können, ist es wichtig, dass im Monitoring effektbasierte Methoden zum Einsatz kommen. Nur so kann die östrogene Wirkung von Chemikalienmischungen im Wasser gesamthaft gemessen werden (Könemann et al. 2018, Kase et al. 2018).

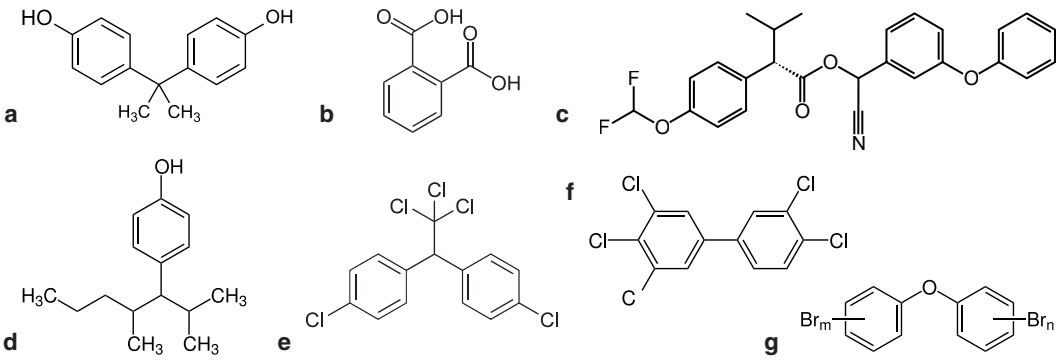

Abb. 2. Strukturformeln einiger bekannter »Pseudo-Östrogene«: **a:** Bisphenol A (Kunststoffe), **b:** Phthalate (Weichmacher), **c:** Pyrethroide (Insektizide), **d:** Nonylphenole (Waschmittel), **e:** Organochlorverbindungen, z. B. DDT (Insektizide), **f:** PCB (Polychlorierte Biphenyle; Hydraulik, Weichmacher), **g:** Polybromierte Diphenylether (PBDE; Flammschutzmittel).

Die vierte Reinigungsstufe bei Kläranlagen

Aktuell gilt die mechanische und biologische Abwasserbehandlung im größten Teil Europas als Standard (OECD 2022). Das so behandelte Abwasser führt jedoch in exponierten Regenbogenforellen immer noch zu einer Erhöhung des Vitellogenins (Margot et al. 2013, Burki et al. 2006), d. h., östrogene Stoffe werden im Klärungsprozess unzureichend eliminiert. Erst durch eine vierte Reinigungsstufe verschwindet dieser Effekt nahezu vollständig (s. auch unten). Es gibt zwei Methoden, die als vierte Abwasserreinigungsstufe zum Einsatz kommen: (1) die Zugabe von Pulveraktivkohle mit anschließender Ultrafiltration und (2) die Ozonung mit einer nachgeschalteten Behandlung, z. B. einem Sandfilter. Beide Verfahren eliminierten in Versuchen auf einer Kläranlage die östrogene Wirkung zu 99 % (Margot et al. 2013). Nicht nur Östrogene, sondern auch viele andere (wenn auch nicht alle) Chemikalien, die im biologisch geklärten Abwasser noch vorhanden sind, werden durch diese zusätzliche Reinigungsstufe wirksam eliminiert (Margot et al. 2013, Bourgin et al. 2018, Kienle et al. 2022). Die Ozonung eliminiert z. B. Diclofenac, den Wirkstoff des Schmerzmittels Voltaren, zu fast 100 %. Diclofenac ist auch in deutschen Flüssen problematisch, da die Substanz in herkömmlichen Kläranlagen schlecht abgebaut wird und die Risiko-Grenzwerte sehr tief liegen; es wirkt toxisch auf die Nieren von Fischen (Bickley et al. 2017, Hoeger et al. 2005, Schwaiger et al. 2004).

Zur ökotoxikologischen Evaluierung von geklärtem Abwasser ist es wichtig, effektbasierte Tests zu verwendet. Nur so kann die tatsächliche Wirkung der Schadstoffgemische auf Organismen abgeschätzt werden. Studien in der Schweiz nutzten Batterien von gut etablierten ökotoxikologischen Biotests, um die Effektivität der Abwasserreinigung nach der biologischen und einer vierten Reinigungsstufe (Ozonung oder Pulveraktivkohlebehandlung) zu evaluieren (Margot et al. 2013, Kienle et al. 2015, 2022; Tab. 1). Zelluläre Tests, wie die Calux®-Tests (Chemical-Activated LUciferase gene eXpression, BioDetection Systems, Amsterdam, Niederlande), messen die Aktivierung von verschiedenen menschlichen Rezeptoren in genmodifizierten Hefezellen. Sie

Tab. 1 Reduzierung biologischer Effekte durch die vierte Reinigungsstufe in Kläranlagen; = nicht verändert, – nicht gemessen, * vergl. mit Einlauf in die biologische Stufe, ** vergl. mit Auslauf der biologischen Stufe. – Zusammengestellt aus Kienle et al. 2015, Margot et al. 2013, Kienle et al. 2022.

Biotest	Gemessener Effekt	Biologische Stufe*	Ozonung + Sandfilter**	Pulveraktivkohle + Ultrafiltration**
ER-Calux®	Estrogenrezeptor-Aktivierung	↓	↓	↓
AR-Calux®	Androgenrezeptor-Aktivierung	↓	↓	↓
GR-Calux®	Glucocorticoidrezeptor-Aktivierung	↓	↓	↓
PR-Calux®	Progesteronrezeptor-Aktivierung	↓	↓	↓
PPARg1-Calux®	Peroxisom Proliferatoraktivierung	↓	↓	↓
Grünalgentest (*Raphidocelis subcapitata*)	Photosynthese	=	↓	↓
	Wachstum	↓	↓	↓
Entwicklungstest mit Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*)	Mortalität	–	↓	↓
	Gewicht	–	↓	↓
	Aufschwimmverhalten der Larven	–	↓	↓
	Vitellogenin	–	↓	↓

messen die biologische Aktivität von in einer Wasserprobe vorhandenen hormonaktiven Stoffen (ER-, AR-, GR-, PR-Calux) oder von Stoffen, die den Fettstoffwechsel stören (PPARg1-Calux). Grünalgen- und Regenbogenforellen-Tests messen die Wirkung der Abwasserprobe auf ganze Organismen, zum einen auf die Photosynthese von Pflanzen (Escher et al. 2008), zum anderen auf die Entwicklung von Fischembryonen und -larven (OECD 2007). Nach der biologischen Stufe waren etwa 50 % der Schadstoffeffekte, nach der zusätzlichen Ozonung etwa 91 % und nach der Pulveraktivkohlebehandlung etwa 96 % eliminiert. Insgesamt lässt sich daher aussagen, dass die vierte Reinigungsstufe die Problematik der Mikroschadstoffe, die über Kläranlagenabwasser in unsere Oberflächengewässer gelangen, erheblich vermindert.

Auf Basis solcher Ergebnisse beschloss die Schweiz, dass von 2016 bis 2040 rund 135 Abwasserreinigungsanlagen eine vierte Reinigungsstufe erhalten sollen. Das entspricht der Abwassermenge von ca. 70 % der Schweizer Bevölkerung. Bereits Ende 2020 hatten 12 Anlagen eine vierte Reinigungsstufe umgesetzt, zwei waren an eine andere Anlage angeschlossen worden und neun waren im Bau (BAFU 2021). Bei der Auswahl der auszubauenden Kläranlagen wird nach klaren Kriterien vorgegangen, z. B. werden die größten Kläranlagen sowie Kläranlagen, die in sensitive Gewässer einleiten, vorrangig erweitert.

Eintrag von Pflanzenschutzmitteln über Regenwasserabfluss

Der Regenwasserabfluss aus landwirtschaftlichen Gebieten ist eine der relevantesten Eintragswege für Mikroschadstoffe, vor allem PSM, in die Gewässer. Auch spielt in vielen Gebieten der Drainageabfluss eine wichtige Rolle, der Schadstoffe auf direktem Weg vom Feld in die Gewässer transportieren kann (Schönenberger et al. 2020).

Eine Vielzahl von Wirkstoffen kommt in der modernen Landwirtschaft zum Einsatz. In Deutschland wurden im Jahr 2020 insgesamt 283 PSM-Wirkstoffe eingesetzt; der Inlandsabsatz lag zwischen ca. 30 000 und 35 000 Tonnen Wirkstoff (ohne inerte Gase) (UBA 2022). In der Schweiz waren Ende 2017 299 chemische Wirkstoffe zur Verwendung als PSM registriert (Tamm et al. 2018). Im Jahr 2019 wurden in der Schweiz insgesamt 1950 Tonnen PSM verkauft (BLW 2020).

Ergebnisse von Monitoringstudien aus Deutschland, den USA und der Schweiz zeigen, dass PSM in hohem Maße in Oberflächengewässer eingetragen werden und dort als komplexe Mikroschadstoff-Mischungen die Diversität der aquatischen Organismen bedrohen (z. B. Schäfer et al. 2011, Spycher et al. 2018, Norman et al. 2020, Schulz et al. 2021). Dies ist ein weltweites Problem (Ippolito et al. 2015, Stehle & Schulz 2015), jedoch gibt es für viele Länder keine Daten. Moschet et al. (2014) analysierten in mittelgroßen Fließgewässern der Schweiz insgesamt 249 PSM und 134 PSM-Transformationsprodukte (TP). Detektiert wurden insgesamt 141 Stoffe (54 Herbizide, 31 Fungizide, 17 Insektizide, 39 PSM-TP), und zwar 30–50 PSM pro Wasserprobe. In den Jahren 2017 und 2019 erbrachte das Forschungsprogramm »Nationale Beobachtung Oberflächengewässerqualität Spezialuntersuchungen« der Schweiz ähnliche Ergebnisse für kleine landwirtschaftlich geprägte Fließgewässer (Langer et al. 2017, Spycher et al. 2019, Junghans et al. 2019). Insgesamt wurden in diesen Studien 145 Wirkstoffe im Wasser nachgewiesen, im Durchschnitt 35 pro Probe. Spycher et al. (2018) detektierten im Durchschnitt 27 PSM pro Probe. Konzentrationen von zahlreichen Wirkstoffen überschritten die jeweiligen ökotoxikologischen Grenzwerte.

Umweltqualitätskriterien und ökotoxikologisches Risiko

Umweltqualitätskriterien (bzw. -normen; UQK, UQN) sind Grenzwerte, die zur Abschätzung des ökotoxikologischen Risikos einer gemessenen Schadstoffkonzentration angewendet werden. Sie sind definiert als »substanzspezifische Konzentrationen einzelner Chemikalien im Gewässer, unterhalb derer keine schädlichen Wirkungen auf Wasserlebewesen zu erwarten sind« (Oekotoxzentrum 2022). In der Europäischen Wasserrahmenrichtlinie sind in dem »Guidance Document Nr. 27: Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards (EQS)« die Vorgehensweisen festgelegt, anhand derer Umweltqualitätskriterien abgeleitet werden. Allgemein basieren die Grenzwerte auf vorhandenen Effekt- bzw. Toxizitätswerten. Unterschieden wird

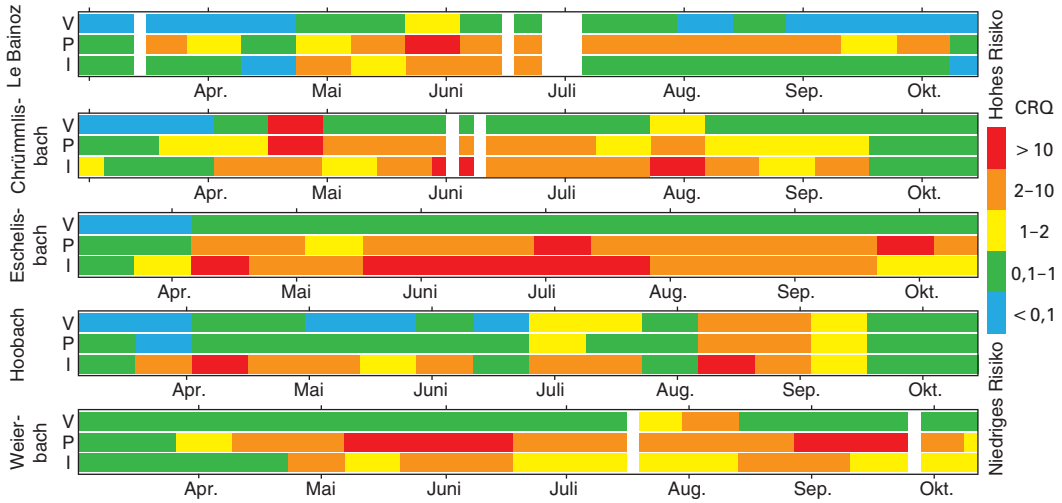

Abb. 3. Chronische Mischungsrisikoquotienten (CRQ_{mix}) der gemessenen Konzentrationen an Pflanzenschutzmitteln (14-Tages-Mischproben) an den NAWA-SPEZ-2017-Probenahmestellen. V: Vertebraten (v. a. Fische), P: Pflanzen, I: Invertebraten; weiße Abschnitte: keine Proben konnten genommen werden; Farben: Höhe des RQ für die jeweilige Organismengruppe und den Zeitraum. – Junghans et al. 2019.

dabei zwischen akuten UQK für eine kurzzeitige Exposition (z. B. nach einem Regenereignis, das ausgebrachte Pflanzenschutzmittel in ein Gewässer gespült hat) und chronischen UQK für eine längerfristige Exposition (z. B. durch Eintrag von Schadstoffen über kommunale Abwässer). Das ökotoxikologische Risiko wird berechnet aus der Exposition eines wasserlebenden Organismus, d. h. der Konzentration eines Stoffes im Wasser, und der Toxizitätsgrenzwerte (EQS bzw. UQK):

$$\text{Risikoquotient (RQ)} = \frac{\text{Konzentration}}{\text{EQS}}$$

Dabei gilt $RQ \geq 1$ als nicht tolerierbares Risiko, und $RQ < 1$ als tolerierbares Risiko. Das Mischungsrisiko wird ermittelt als Summe der RQ für die Substanzen, die in einer Probe gefunden und quantifiziert werden können. Dies ist ein rein pragmatischer Ansatz, der synergistische oder antagonistische Effekte nicht berücksichtigt. Stark beeinflusst werden die Ergebnisse einer solchen Berechnung von der Auswahl und Anzahl der analysierten Stoffe und der Empfindlichkeit der verwendeten analytischen Methoden (Moschet et al. 2014, Spycher et al. 2018, s. auch unten).

Tab. 2. Beispiele toxischer Effekte und Effektkonzentrationen von Chlorpyrifos auf Fische und deren potenzielle ökologische Folgen.

Konzentration	Gemessener Effekt	Potenzielle Folgen
≥0,6 µg/L	Beeinträchtigung des Geruchssinns in einjährigen Lachsen (Sandahl et al. 2004)	Reduzierte Alarmreaktion und damit verminderter Schutz vor Räubern; Störung der Laichwanderung bei Adulten
≥0,6 µg/L	Reduzierte Schwimmfähigkeit und Beutefangversuche in einjährigen Lachsen (Sandahl et al. 2005)	Verminderter Erfolg bei der Nahrungssuche; Geringeres Wachstum
0,002 µg/L	Verändertes Paarungsverhalten (Guppy), verminderte Anzahl von Nachkommen (De Silva & Samayawardhena 2005)	Gefährdung der Population

Risiko von PSM-Mischungen

In der Studie von Moschet et al. (2014) lag in 70 % der Proben mindestens ein PSM über dem ökotoxikologischen Risikogrenzwert. Nach Berechnung des Mischungsrisikos war die Risikoschwelle in 44 von 45 untersuchten Proben überschritten ($RQ_{mix} > 1$). Junghans et al. (2019) untersuchten das chronische Risiko von Pflanzenschutzmittel-Mischungen in kleinen Bächen landwirtschaftlich genutzter Gebiete in der Schweiz und unterschieden dabei zwischen Vertebraten (v. a. Fische), Pflanzen und Invertebraten (Wirbellose) (Abb. 3). Demnach ist für Fische das ökotoxikologische Risiko im Allgemeinen geringer, während es bei Pflanzen und Invertebraten über längere Zeiträume erhöht ist; für die Invertebraten war das Risiko am höchsten. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der Analyse von Schulz et al. (2021). Allerdings muss unbedingt beachtet werden, welche Chemikalien analysiert wurden. Für Fische gefährliche Substanzen, wie die Pyrethroid-Insektizide und das Organophosphat-Insektizid Chlorpyrifos, wurden in den genannten Schweizerischen Studien nicht gemessen (Werner et al. 2021, s. unten).

Hochgiftig, aber schwer messbar: Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide

Für eine Risikobewertung müssen chemische Expositionsdaten mit ökotoxikologischen Effektdaten bzw. UQK verglichen werden. Daher hängt die Risikoeinschätzung sehr davon ab, was im Einzelnen gemessen wird. Wenn Substanzen im niedrigen Konzentrationsbereich sehr schwer messbar sind oder evtl. nicht in die gängige Analysemethode passen, werden sie oft weggelassen. In der Schweiz wurden in den oben genannten Studien zwar Hunderte von Wirkstoffen pro Probe analysiert, was einen enormen Aufwand darstellt, aber einige toxikologisch wichtige Stoffe wurden aus solchen Gründen nicht berücksichtigt. Dazu gehören unter den Pestiziden vor allem Pyrethroide und einige Organophosphate. Es handelt sich hierbei um Insektizide, die neurotoxisch wirken, also das Nervensystem schädigen. Sie sind schon in extrem geringen Mengen toxisch (Werner & Young 2018). Um sie in Konzentrationen von wenigen pg/L nachzuweisen (Picogramm pro Liter = 10^{-12} g/L; 1 pg/L ≅ 50 g im Bodensee), was eine Risikobewertung überhaupt erst sinnvoll macht, mussten zunächst geeignete Analysemethoden entwickelt werden (Rösch et al. 2019, Moschet et al. 2019). Bei ersten gezielten Untersuchungen im Jahr 2019 wurden in kleinen Fließgewässern der Schweiz an allen 17 Messstationen Pyrethroid- und Organophosphat-Insektizide nachgewiesen (Abb. 4, Daouk et al. 2022), an einigen davon über mehrere Monate hinweg. Allein die Organophosphate Chlorpyrifos und Chlorpyrifosmethyl (beide seit 2019/20 in CH/D verboten) sowie die Pyrethroide Permethrin, Lambda-Cyhalothrin, Cypermethrin und Bifenthrin (letzteres seit 2019/20 in CH/D verboten) machten von März bis Oktober 2019 etwa 60 % des gesamten Pestizidrisikos für Wasserorganismen aus (Daouk et al. 2022. (Anmerkung: In dieser Studie wurde nicht zwischen den einzelnen Organismengruppen unterschieden). Es ist davon auszugehen, dass in den bisherigen Monitoringstudien das Gesamtrisiko durch PSM also erheblich (potenziell um mehr als die Hälfte) unterschätzt wurde.

Beispiele aus Arbeiten über die toxischen Effekte von Chlorpyrifos bzw. von Pyrethroiden auf Fische zeigen die Tabellen 2 und 3. Eine aktuelle Zusammenfassung dieser und weiterer Effekte von PSM ist in Schneeweiss et al. (2019) und in Werner et al. (2021) publiziert. Auch für diese

Tab. 3. Beispiele toxischer Effekte und Effektkonzentrationen von Pyrethroiden auf Fische.

Wirkstoff	Konzentration	Gemessener Effekt
Bifenthrin	0,140 µg/L	Reduzierte Schwimmfähigkeit (Elritze) (Beggel et al. 2010)
L-Cypermethrin	0,004 µg/L	Störung des Hormonhaushalts und der olfaktischen Reaktion auf Pheromone (Lachs) (Moore & Waring 2001)
Lambda-Cyhalothrin	0,005 µg/L	DNA-Schäden (Barbensalmer) (Vieira & Dos Reis Martinez 2018)
Esfenvalerat	0,080 µg/L	Erhöhte Anfälligkeit für Krankheit (Lachs) (Clifford et al. 2005)

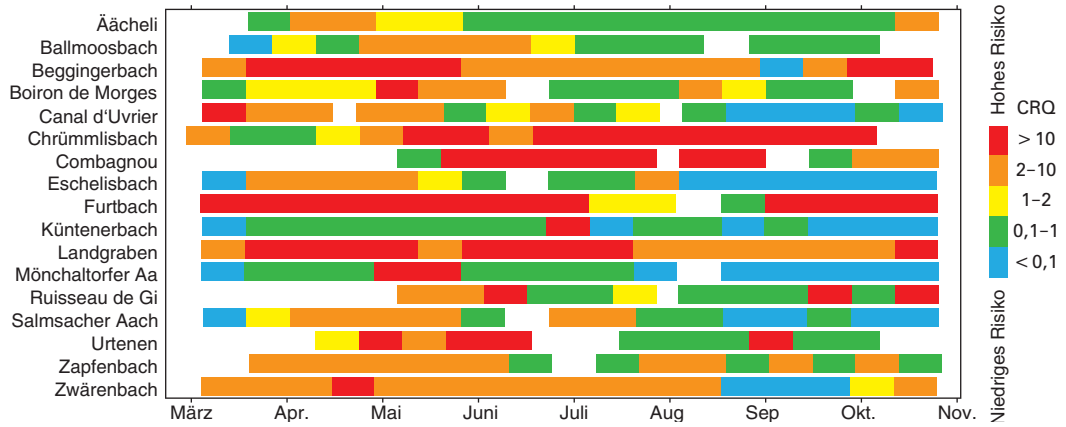

Abb. 4. Chronische Mischungsrisikoquotienten (CRQ_{mix}) der gemessenen Konzentrationen an Pyrethroid- und Organophosphat-Insektiziden (14-Tages-Mischproben von März bis Oktober 2019) an 17 Probenahmestellen. Farben: Höhe des CRQ_{mix} für aquatische Organismen für den jeweiligen Zeitraum. – Nach Daouk et al. 2022.

Stoffe ist das Risiko für Invertebraten (Insekten und Krebstiere) im Allgemeinen um das 10- bis 100fache höher, wie ein Vergleich der LC_{50}-Werte (d. h. der Konzentrationen, bei denen 50 % der exponierten Organismen sterben) für verschiedene Pyrethroid-Insektizide zeigte (Werner & Moran 2008, Palmquist et al. 2012).

Ökologische Beeinträchtigung von Gewässern durch Pestizide

Aber bedeutet ein ökotoxikologisches Risiko automatisch, dass ein Gewässer ökologisch beeinträchtigt wird? Der Bioindikator $SPEAR_{pesticide}$ (SPEAR: Species At Risk) ist ein Maß für die Gesundheit der aquatischen Makroinvertebraten-Gemeinschaft. Er beruht auf der Korrelation zwischen der Anzahl sensitiver Arten und der Pestizidbelastung in Gewässern und ist auf PSM mit kurzfristiger Pulsbelastung optimiert (Liess & von der Ohe 2005). Je kleiner der $SPEAR_{pesticide}$-Index, desto geringer ist der Anteil sensitiver Arten und desto höher ist somit die Beeinträchtigung des Baches durch PSM. Ein Vergleich der $SPEAR_{pesticide}$-Indices zeigte, dass die Probenahmestellen aus dem NAWA-SPEZ-Programm über das ganze Jahr hinweg in den Zustandsklassen mäßig bis schlecht lagen, während naturnahe Referenzstellen in die Kategorien sehr gut und gut fielen (Junghans et al. 2019). Es ist also eine Beeinträchtigung der Wirbellosen-Gemeinschaften nachweisbar, wo das errechnete Risiko durch PSM erhöht ist.

Dasselbe Bild zeigte sich in kürzlich veröffentlichten Studienergebnissen aus Deutschland (Liess et al. 2021). Insgesamt wurden 101 kleine Fließgewässer in überwiegend landwirtschaftlichen Gebieten beprobt und dabei 75 PSM-Wirkstoffe und 33 PSM-TP analysiert. Im Durchschnitt wurden 31 Wirkstoffe und 11 TP pro Probe nachgewiesen. Wie anhand des $SPEAR_{pesticide}$-Index gezeigt werden konnte, waren die Wirbellosengemeinschaften in 83 % der beprobten Fließgewässer durch PSM beeinträchtigt. Im Vergleich der verschiedenen Einflussfaktoren erwiesen sich PSM als der wichtigste Faktor für die Beeinträchtigung sensitiver Arten. Auch internationale Daten belegen, dass Pestizide die Artenvielfalt von aquatischen Invertebraten weltweit reduzieren (Beketov et al. 2013).

Das Zusammenwirken multipler Stressoren in komplexen Systemen

Aquatische Ökosysteme werden nicht nur durch komplexe Chemikalienmischungen, sondern auch durch andere Stressoren beeinflusst. Im schweizerischen Projekt Fischnetz (Netzwerk Fischrückgang Schweiz) kamen Burkhardt-Holm et al. (2005) zu dem Schluss, dass nicht ein einzelner Faktor für den verbreiteten Fangrückgang bei Forellen verantwortlich war, sondern dass vielmehr eine Kombination von Stressoren zu den beobachteten negativen Effekten beitrugen. Dazu gehören das Fischereimanagement, Krankheiten (v. a. PKD: Proliferative Nierenkrankheit

der Fische, eine Parasitose), die Habitatqualität (inkl. Temperatur), Räuber und Chemikalien. Seit dieser Zeit hat sich die Lage nicht wesentlich verbessert, wie die Fischereistatistik der Fangzahlen 2000 bis 2019 in der Schweiz zeigt (www.fischereistatistik.ch). Auch international wird der Rückgang von Fischpopulationen überwiegend auf das Zusammenwirken multipler Stressoren zurückgeführt (Scholz et al. 2012, Brooks et al. 2012). Noch ist nicht bekannt, welche Faktoren im Einzelnen zusammenwirken. Neben Krankheiten, Temperaturstress und Schadstoffen können die Beeinträchtigung der Nahrungsqualität oder -quantität, Konkurrenz durch invasive Arten, Räuber, Sauerstoffmangel oder Verbauungen die Überlebens- und Fortpflanzungsfähigkeit von Fischen stark beeinträchtigen (Segner et al. 2014). Es ist bereits bekannt, dass Krankheiten, Temperaturstress und Schadstoffe zusammenwirken und sich gegenseitig beeinflussen (z. B. Clifford et al. 2005, Rubin et al. 2019). Neue Ergebnisse zeigen, dass schon eine sehr geringe Erhöhung der Wassertemperatur (um 3° C) bei Bachforellen zu einer starken zellulären Reaktion (Genexpression) führt (A.-S. Voisin, Oekotoxzentrum, CH, pers. Mitteilung). Jedoch ist es so gut wie unmöglich, experimentelle Daten für die Interaktionen zwischen einer Vielzahl von Arten, Chemikalien und Stressoren zu generieren. Angesichts der großen Unsicherheiten muss hier offensichtlich das Vorsorgeprinzip zur Anwendung kommen.

Ausblick: Was tun?

Wichtig und letztlich auch am einfachsten ist zunächst die Reduktion von Schadstoffeinträgen in die Gewässer. Ein Ausbau der Kläranlagen zur vierten Reinigungsstufe würde in dieser Hinsicht sehr viel erreichen, vor allem auch unter dem Aspekt der zunehmenden Urbanisierung und der möglicherweise künftig sinkenden (sommerlichen) Wassermengen in den Flüssen infolge des Klimawandels. Daneben sollte es Verbesserungen in der PSM-Anwendung geben, sowohl durch Reduzierung der ausgebrachten Menge als auch durch verbesserte Anwendungstechniken, damit PSM nicht in die Gewässer eingetragen werden. In der Schweiz laufen derzeit große Projekte, in denen die Behörden mit Landwirten und Wissenschaftlern zusammenarbeiten, um eine Reduzierung der Pestizidbelastung in den Gewässern bei gleichzeitig ausreichendem Pflanzenschutz zu erzielen.

In der Regulation sind dringend Verbesserungen bei der Risikobewertung im Rahmen der Zulassung von Pestiziden (PSM und Biozide). Auch die verstärkte Berücksichtigung von Transformationsprodukten ist wichtig. Generell ist eine Einzelstoffbewertung unzureichend, vor allem im Gewässermonitoring, wo komplexe Chemikaliengemische die Norm sind. Hier sollten effektbasierte Methoden, also Biotests, verstärkt eingesetzt werden.

Von Seiten der Industrie wäre es sehr wünschenswert, wenn problematische Stoffe nicht mehr verwendet oder durch »Green Chemistry« ersetzt werden würden. Unbedingt vermieden werden müssen jedoch sogenannte »regrettable substitutions«, d. h. dass beispielsweise ein Stoff wie Bisphenol A, wenn er verboten wird, durch einen strukturell ähnlichen Stoff wie Bisphenol S ersetzt wird, der ähnliche Wirkungen auf Organismen hat. Hierfür braucht es von Seiten der Behörden klare Vorgaben und Kontrollen.

Literatur

BAFU (Bundesamt für Umwelt, Schweiz). 2021. Abwasserfinanzierung / Abwasserfonds. 21.10.2021. – BAFU, Bern, https://www.bafu.admin.ch/bafu/de/home/themen/wasser/fachinformationen/massnahmen-zum-schutz-der-gewaesser/abwasserreinigung/abwasserfinanzierung_abwasserfonds.html [abgerufen am 06.06.2022].

Beggel, S., I. Werner, R. E. Connon & J. P. Geist. 2010. Sublethal toxicity of commercial insecticide formulations and their active ingredients to larval fathead minnow (*Pimephales promelas*). – The Science of the total environment, 408 (16): 3169–3175. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.004.

Beketov, M. A., B. J. Kefford, R. B. Schäfer & M. Liess. 2013. Pesticides reduce regional biodiversity of stream invertebrates. – Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 110 (27): 11039–11043. https://doi.org/10.1073/pnas.1305618110.

Bickley, L. K., R. van Aerle, A. R. Brown, A. Hargreaves, R. Huby, V. Cammack, R. Jackson, E. M. Santos & C. R. Tyler. 2017. Bioavailability and kidney responses to diclofenac in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). – Environmental Science & Technology, 51 (3): 1764–1774. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05079.

BLW (Bundesamt für Landwirtschaft, Schweiz). 2020. Verkaufsstatistik 2019 von Pflanzenschutzmitteln in der Schweiz. 29.10.2020. – BLW, Bern, https://www.blw.admin.ch/blw/de/home/services/medienmitteilungen.msg-id-80866.html [abgerufen am 06.06.2022].

Bourgin, M., B. Beck, M. Boehler, E. Borowska, J. Fleiner, E. Salhi, R. Teichler, U. von Gunten, H. Siegrist & C. S. McArdell. 2018. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. – Water Research, 129: 486–498. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.036.

Brooks, M. L., E. Fleishman, L. R. Brown, P. W. Lehman, I. Werner, N. Scholz, C. Mitchelmore, J. R. Lovvorn, M. L. Johnson, D. Schlenk, S. van Drunick, J. I. Drever, D. M. Stoms, A. E. Parker & R. Dugdale. 2012. Life histories, salinity zones, and sublethal contributions of contaminants to pelagic fish declines illustrated with a case study of San Francisco Estuary, California, USA. – Estuaries and Coasts, 35 (2): 603–621. https://doi.org/10.1007/s12237-011-9459-6.

Burkhardt-Holm, P., W. Giger, H. Güttinger, U. Ochsenbein, A. Peter, K. Scheurer, H. Segner, E. Staub & M. J. Suter. 2005. Where have all the fish gone? The reasons why fish catches in Swiss rivers are declining. – Environmental Science & Technology, 39 (21): 441A–447A. https://doi.org/10.1021/es053375z.

Burki, R., E. L. Vermeirssen, O. Körner, C. Joris, P. Burkhardt-Holm & H. Segner. 2006. Assessment of estrogenic exposure in brown trout (*Salmo trutta*) in a Swiss midland river: integrated analysis of passive samplers, wild and caged fish, and vitellogenin mRNA and protein. – Environmental Toxicology and Chemistry, 25 (8): 2077–2086. https://doi.org/10.1897/05-545r.1.

Carvalho, R. N., A. Arukwe, S. Ait-Aissa, A. Bado-Nilles, S. Balzamo, A. Baun, S. Belkin, L. Blaha, F. Brion, D. Conti, N. Creusot, Y. Essig, V. E. V. Ferrero, V. Flander-Putrle, M. Fürhacker, R. Grillari-Voglauer, C. Hogstrand, A. Jonáš, J. B. Kharlyngdoh, R. Loos, A.-K. Lundebye, C. Modig, P.-E. Olsson, S. Pillai, N. Polak, M. Potalivo, W. Sanchez, A. Schifferli, K. Schirmer, S. Sforzini, S. R. Stürzenbaum, L. Søfteland, V. Turk, A. Viarengo, I. Werner, S. Yagur-Kroll, R. Zounková & T. Lettieri. 2014. Mixtures of chemical pollutants at European legislation safety concentrations: How safe are they? – Toxicological Sciences, 141 (1): 218–233, https://doi.org/10.1093/toxsci/kfu118.

Clifford, M. A., K. J. Eder, I. Werner & R. P. Hedrick. 2005. Synergistic effects of esfenvalerate and infectious hematopoietic necrosis virus on juvenile chinook salmon mortality. – Environmental Toxicology and Chemistry, 24 (7): 1766–1772. https://doi.org/10.1897/04-463R.1.

Daouk, S., T. Doppler, R. Scheidegger, A. Kroll, M. Junghans, C. Moschet & H. Singer. 2022. Risiken von Pyrethroiden und Organophosphaten. – Aqua & Gas, 08.04.2022, https://www.aquaetgas.ch/wasser/gewässer/20220404_insektizide-in-schweizer-oberflächengewässern/ [abgerufen am 06.06.2022].

De Silva, P. M. & L. A. Samayawardhena. 2005. Effects of chlorpyrifos on reproductive performances of guppy (*Poecilia reticulata*). – Chemosphere, 58 (9): 1293–1299. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.10.030.

Denslow, N. D., H. S. Lee, C. J. Bowman, M. J. Hemmer & L. C. Folmar. 2001. Multiple responses in gene expression in fish treated with estrogen. – Comparative Biochemistry and Physiology. Part B, Biochemistry & Molecular Biology, 129 (2–3): 277–282. https://doi.org/10.1016/s1096-4959(01)00322-0.

Doppler, T., A. Dietzel, I. Wittmer, J. Grelot, P. Rinta & M. Kunz. 2020. Mikroverunreinigungen im Gewässermonitoring. – Aqua & Gas, 7–8/2020: 44–53.

Drewes, J. E., S. Karakurt, L. Schmid, M. Bachmaier, U. Hübner, V. Clausnitzer, R. Timmermann, P. Schätzl & S. McCurdy. 2018. Dynamik der Klarwasseranteile in Oberflächengewässern und mögliche Herausforderungen für die Trinkwassergewinnung in Deutschland. – Umweltbundesamt (Hrsg.). TEXTE, 59/2018, 177 S. http://www.umweltbundesamt.de/publikationen [abgerufen am 06.06.2022].

Escher, B. I., N. Bramaz, J. F. Mueller, P. Quayle, S. Rutishauser & E. L. Vermeirssen. 2008. Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. – Journal of Environmental Monitoring, 10 (5): 612–621. https://doi.org/10.1039/b800949j.

Hoeger, B., B. Köllner, D. R. Dietrich & B. Hitzfeld. 2005. Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*). – Aquatic Toxicology, 75 (1): 53–64. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2005.07.006.

Ippolito, A., M. Kattwinkel, J. J. Rasmussen, R. B. Schäfer, R. Fornaroli & M. Liess. 2015. Modeling global distribution of agricultural insecticides in surface waters. – Environmental Pollution, 198: 54–60. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.12.016.

Jobling, S., M. Nolan, C. R. Tyler, G. Brighty & J. P. Sumpter. 1998. Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. – Environmental Science & Technology, 32 (17): 2498–2506. https://doi.org/10.1021/es9710870.

Junghans, M., M. Langer, C. Baumgartner, E. Vermeirssen & I. Werner. 2019. Ökotoxikologische

Untersuchungen: Risiko von PSM bestätigt. NAWA-SPEZ-Studie 2017 zeigt Beeinträchtigung von Gewässerorganismen. – Aqua & Gas, 4/2019: 26–34.

Kase R., B. Javurkova, E. Simon, K. Swart, S. Buchinger, S. Könemann, B. I. Escher, M. Carere, V. Dulio, S. Ait-Aissa, H. Hollert, S. Valsecchi, S. Polesello, P. Behnisch, C. di Paolo, D. Olbrich, E. Sychrova, M. Gundlach, R. Schlichting, L. Leborgne, M. Clara, C. Scheffknecht, Y. Marneffe, C. Chalon, P. Tusil, P. Soldan, B. von Danwitz, J. Schwaiger, A. M. Palao, F. Bersani, O. Perceval, C. Kienle, E. Vermeirssen, K. Hilscherova, G. Reifferscheid & I. Werner. 2018. Screening and risk management solutions for steroidal estrogens in surface and wastewater. – Trends in Analytical Chemistry, 102: 343–358. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.02.013.

Kidd, K. A., P. J. Blanchfield, K. H. Mills & R. W. Flick. 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. – Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 104(21): 8897–8901. https://doi.org/10.1073/pnas.0609568104.

Kienle, C., R. Kase, M. Schärer & I. Werner. 2015. Ökotoxikologische Biotests. Anwendungen von Biotests zur Evaluation der Wirkung und Elimination von Mikroverunreinigungen. – Aqua & Gas, 7–8/2015: 18–26.

Kienle, C., I. Werner, S. Fischer, C. Lüthi, A. Schifferli, H. Besselink, M. Langer, C. S. McArdell & E. L. M. Vermeirssen. 2022. Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant with ozonation and different post-treatments using a broad range of in vitro and in vivo bioassays. – Water Research, 212:118084. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118084.

Könemann S., R. Kase, E. Simon, K. Swart, S. Buchinger, M. Schlüsener, H. Hollert, B. I. Escher, I. Werner, S. Ait-Aissa, E. Vermeirssen, V. Dulio, S. Valsecchi, S. Polesello, P. Behnisch, B. Javurkova, O. Perceval, C. Di Paolo, D. Olbrich, E. Sychrova, R. Schlichting, L. Leborgne, M. Clara, C. Scheffknecht, Y. Marneffe, C. Chalon, P. Tušil, P. Soldàn, B. von Danwitz, J. Schwaiger, I. San Martín Becares, F. Bersani, K. Hilscherová, G. Reifferscheid, T. Ternes & M. Carere. 2018. Effect-based and chemical analytical methods to monitor estrogens under the European Water Framework Directive. – Trends in Analytical Chemistry, 102: 225–235. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.02.008.

Kortenkamp, A., M. Faust, T. Backhaus, R. Altenburger, M. Scholze, C. Müller, S. Ermler, L. Posthuma & W. Brack. 2019. Mixture risks threaten water quality: the European Collaborative Project SOLUTIONS recommends changes to the WFD and better coordination across all pieces of European chemicals legislation to improve protection from exposure of the aquatic environment to multiple pollutants. – Environmental Sciences Europe, 31:69. https://doi.org/10.1186/s12302-019-0245-6.

Langer, M., M. Junghans, S. Spycher, M. Koster, C. Baumgartner, E. Vermeirssen & I. Werner. 2017. Hohe ökotoxikologische Risiken in Bächen. NAWA SPEZ untersucht Bäche in Gebieten mit intensiver landwirtschaftlicher Nutzung. – Aqua & Gas, 4/2017: 58–68.

Liess, M. & P. C. von der Ohe. 2005. Analyzing effects of pesticides on invertebrate communities in streams. – Environmental Toxicology and Chemistry, 24(4): 954–965. https://doi.org/10.1897/03-652.1.

Liess, M., L. Liebmann, P. Vormeier, O. Weisner, R. Altenburger, D. Borchardt, W. Brack, A. Chatzinotas , B. Escher, K. Foit, R. Gunold, S. Henz, K. L. Hitzfeld, M. Schmitt-Jansen, N. Kamjunke, O. Kaske, S. Knillmann, M. Krauss, E. Küster, M. Link, M. Lück, M. Möder, A. Müller, A. Paschke, R. B. Schäfer, A. Schneeweiss, V. C. Schreiner, T. Schulze, G. Schüürmann, W. von Tümpling, M. Weitere, J. Wogram & T. Reemtsma. 2021. Pesticides are the dominant stressors for vulnerable insects in lowland streams. – Water Research, 201:117262. https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117262.

Margot, J., C. Kienle, A. Magnet, M. Weil, L. Rossi, L. F. de Alencastro, C. Abegglen, D. Thonney, N. Chèvre, M. Schärer & D. A. Barry. 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? – The Science of the Total Environment, 461–462: 480–498. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.034.

Moore, A. & C. P. Waring. 2001. The effects of a synthetic pyrethroid pesticide on some aspects of reproduction in Atlantic salmon (*Salmo salar* L.). – Aquatic Toxicology, 52(1): 1–12. https://doi.org/10.1016/S0166-445X(00)00133-8.

Moschet, C., I. Wittmer, J. Simovic, M. Junghans, A. Piazzoli, H. Singer, C. Stamm, C. Leu & J. Hollender. 2014. How a complete pesticide screening changes the assessment of surface water quality. – Environmental Science & Technology, 48(10): 5423–5432. https://doi.org/10.1021/es500371t.

Moschet, C., L. Deola, M. Ruff, R. Söser, S. Mühlemann, T. Altherr, C. Götz, A. Wyss, H. Singer, A. Rösch, B. Beck & S. Daouk. 2019. Task-force »Pyrethroiden«. Erfolgreiche Zusammenarbeit der Kantone auf der Suche nach toxischen Insektiziden im Gewässer. – Aqua & Gas, 11/2019: 68–73.

Munz, N. A., F. J. Burdon, D. de Zwart, M. Junghans, L. Melo, M. Reyes, U. Schönenberger, H. P. Singer, B. Spycher, J. Hollener & C. Stamm. 2017. Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. – Water Research, 110: 366–377. https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.11.001.

Neale, P. A., N. A. Munz, S. Aït-Aïssa, R. Altenburger, F. Brion, W. Busch, B. I. Escher, K. Hilscherová, C. Kienle, J. Novák, T. B. Seiler, Y. Shao, C. Stamm & J. Hollender. 2017. Integrating chemical analysis and bioanalysis to evaluate the contribution of wastewater effluent on the micropollutant burden in small streams. – The Science of the Total Environment, 576: 785–795. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.141.

Norman, J. E., B. J. Mahler, L. H. Nowell, P. C. van Metre, M. W. Sandstrom, M. A. Corbin, Y. Qian, J. F. Pankow, W. Luo, N. B. Fitzgerald, W. E. Asher & K. J. McWhirter. 2020. Daily stream samples reveal highly complex pesticide occurrence and potential toxicity to aquatic life. – The Science of the Total Environment, 715:136795. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136795.

OECD. 2007. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals. 225: Sediment-Water *Lumbriculus* Toxicity Test Using Spiked Sediment. – Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD). https://doi.org/10.1787/9789264067356-en.

OECD. 2022. Water: Waste water treatment. – Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD), https://doi.org/10.1787/4ccfd800-en [abgerufen am 12.04.2022].

Oekotoxzentrum. 2022. Umweltqualitätskriterien: Herleitung von numerischen Anforderungen für die Gewässerschutzverordnung. Infoblatt, Version Januar 2020. – Oekotoxzentrum, Eawag, Dübendorf, https://www.oekotoxzentrum.ch/media/194980/umweltqualita-tskriterien_de_200122.pdf [abgerufen am 06.06.2022].

Palmquist, K., J. Salatas & A. Fairbrother. 2012. Pyrethroid insecticides: Use, environmental fate, and ecotoxicology. – In: Perveen, F. (ed.): Insecticides – Advances in Integrated Pest Management. IntechOpen. https://doi.org/10.5772/29495.

Rösch, A., B. Beck, J. Hollender & H. Singer. 2019. Picogram per liter quantification of pyrethroid and organophosphate insecticides in surface waters: a result of large enrichment with liquid-liquid extraction and gas chromatography coupled to mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization. – Analytical and Bioanalytical Chemistry, 411(14): 3151–3164. https://doi.org/10.1007/s00216-019-01787-1.

Rubin, A., P. de Coulon, C. Bailey, H. Segner, T. Wahli & J.-F. Rubin. 2019. Keeping an eye on wild brown trout (*Salmo trutta*) populations: Correlation between temperature, environmental parameters, and proliferative kidney disease. – Frontiers in Veterinary Science, 6:281. https://doi.org/10.3389/fvets.2019.00281.

Sandahl, J. F., D. H. Baldwin, J. J. Jenkins & N. L. Scholz. 2004. Odor-evoked field potentials as indicators of sublethal neurotoxicity in juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) exposed to copper, chlorpyrifos, or esfenvalerate. – Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 61(3): 404–413.

Sandahl, J. F., D. H. Baldwin, J. J. Jenkins & N. L. Scholz. 2005. Comparative thresholds for acetylcholinesterase inhibition and behavioral impairment in coho salmon exposed to chlorpyrifos. – Environmental toxicology and chemistry, 24(1): 136–145.

Schäfer, R. B., P. C. von der Ohe, R. Kühne, G. Schüürmann & M. Liess. 2011. Occurrence and toxicity of 331 organic pollutants in large rivers of north Germany over a decade (1994 to 2004). – Environmental Science & Technology, 45(14): 6167–6174. https://doi.org/10.1021/es2013006.

Schneeweiss, A., I. Werner, H. Segner & T. Stadtlander. 2019. Ökotoxikologische Wirkungen von PSM auf Fische. Eine Literaturstudie untersucht mögliche Auswirkungen von priorisierten PSM. – Aqua & Gas, 11/2019: 82–91.

Scholz, N. L., E. Fleishman, L. Brown, I. Werner, M. L. Johnson, M. L. Brooks, C. L. Mitchelmore & D. Schlenk. 2012. A perspective on modern pesticides, pelagic fish declines, and unknown ecological resilience in highly managed ecosystems. – BioScience, 62(4): 428–434. https://doi.org/10.1525/bio.2012.62.4.13.

Schönenberger, U., A. Dax, H. Singer & C. Stamm. 2020. Hydraulische Kurzschlüsse. – Aqua & Gas, 11/2020.

Schulz, R., S. Bub, L. L. Petschick, S. Stehle & J. Wolfram. 2021. Applied pesticide toxicity shifts toward plants and invertebrates, even in GM crops. – Science, 372(6537): 81–84. https://doi.org/10.1126/science.abe1148.

Schwaiger, J., H. Ferling, U. Mallow, H. Wintermayr & R. D. Negele. 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. – Aquatic Toxicology, 68(2): 141–150. https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2004.03.014.

Segner, H., M. Schmitt-Jansen & S. Sabater. 2014. Assessing the impact of multiple stressors on aquatic biota: the receptor's side matters. – Environmental Science & Technology, 48(14): 7690–7696. https://doi.org/10.1021/es405082t.

Simon, E., A. Duffek, C. Stahl, M. Frey, M. Scheurer, J. Tuerk, L. Gehrmann, S. Könemann, K. Swart, P. Behnisch, D. Olbrich, F. Brion, S. Aït-Aïssa, R. Pasanen-Kase, I. Werner & E. Vermeirssen. 2022. Biological effect and chemical monitoring of Watch List substances in European surface waters: Steroidal estrogens and diclofenac – Effect-based methods for monitoring frameworks. – Environment International, 159:107033. https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.107033.

Spycher, S., S. Mangold, T. Doppler, M. Junghans, I. Wittmer, C. Stamm & H. Singer. 2018. Pes-

ticide risks in small streams – how to get as close as possible to the stress imposed on aquatic organisms. – Environmental Science & Technology, 52 (8): 4526–4535. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b00077.

Spycher, S., R. Teichler, E. Vonwyl, P. Longrée, C. Stamm, H. Singer, S. Daouk, T. Doppler, M. Junghans & M. Kunz. 2019. Anhaltend hohe PSM-Belastung in Bächen. NAWA SPEZ 2017: kleine Gewässer in Gebieten mit intensiver Landwirtschaft verbreitet betroffen. – Aqua & Gas, 4/2019: 14–25.

Stehle, S. & R. Schulz. 2015. Agricultural insecticides threaten surface waters at the global scale. – Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 112 (18): 5750–5755. https://doi.org/10.1073/pnas.1500232112.

Tamm, L., B. Speiser & U. Niggli. 2018. Reduktion von Pflanzenschutzmitteln in der Schweiz: Beitrag des Biolandbaus. – Agrarforschung Schweiz, 9 (2): 52–59.

Tian, Z., H. Zhao, K. T. Peter, M. Gonzalez, J. Wetzel, C. Wu, X. Hu, J. Prat, E. Mudrock, R. Hettinger, A. E. Cortina, R. G. Biswas, F. Kock, R. Soong, A. Jenne, B. Du, F. Hou, H. He, R. Lundeen, A. Gilbreath, R. Sutton, N. L. Scholz, J. W. Davis, M. C. Dodd, A. Simpson, J. K. McIntyre & E. P. Kolodziej. 2021. A ubiquitous tire rubber-derived chemical induces acute mortality in coho salmon. – Science, 371 (6525): 185–189. https://doi.org/10.1126/science.abd6951.

UBA (Umweltbundesamt). 2022. Pflanzenschutzmittelverwendung in der Landwirtschaft. 14.01.2022. – UBA, Dessau-Roßlau, https://www.umweltbundesamt.de/daten/land-forstwirtschaft/pflanzenschutzmittelverwendung-in-der-landwirtschaft [abgerufen am 13.04.2022].

Vieira, C. E. D. & C. B. Dos Reis Martinez. 2018. The pyrethroid λ-cyhalothrin induces biochemical, genotoxic, and physiological alterations in the teleost *Prochilodus lineatus*. – Chemosphere, 210: 958–967. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.115.

Werner, I. & K. Moran. 2008. Effects of pyrethroid insecticides on aquatic organisms. – In: Gan, J., F. Spurlock, P. Hendley & D. P. Weston (eds.): Synthetic Pyrethroids: Occurrence and Behavior in Aquatic Environments. American Chemical Society, Washington, DC. ACS Symposium Series, 991: 310–334.

Werner, I. & T. M. Young. 2018. Pyrethroid insecticides – exposure and impacts in the aquatic environment. – Encyclopedia of the Anthropocene, 5: 119–126. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809665-9.09992-4.

Werner, I., A. Schneeweiss, H. Segner & M. Junghans. 2021. Environmental Risk of Pesticides for Fish in Small- and Medium-Sized Streams of Switzerland. – Toxics, 9 (4): 79. https://doi.org/10.3390/toxics9040079.

Wicke, D., A. Matzinger, H. Sonnenberg, N. Caradot, R.-L. Schubert, R. Dick, B. Heinzmann, U. Dünnbier, D. von Seggern & P. Rouault. 2021. Micropollutants in urban stormwater runoff of different land uses. – Water, 13 (9): 1312. https://doi.org/10.3390/w13091312.

Wojnarowski, K., P. Cholewińska, D. Palić, M. Bednarska, M. Jarosz & I. Wiśniewska. 2022. Estrogen receptors mediated negative effects of estrogens and xenoestrogens in teleost fishes – Review. – International Journal of Molecular Sciences, 23 (5): 2605. https://doi.org/10.3390/ijms23052605.

Diskussion

P. Holm: Als Anmerkung zu den Transkriptomikstudien, bei denen es so eine starke Reaktion auf die Temperaturerhöhung gab: Meine spontane Idee ist, dass für Organismen die Temperatur im Laufe der Evolution schon immer sehr wichtig gewesen ist, während Pestizide evolutionsmäßig gesehen neueren Datums sind. Sagt denn allein der Anteil des veränderten Transkriptoms, d. h. die Quantität, schon etwas aus oder wäre nicht viel mehr die Qualität wichtig? Wenn wir wissen, dass sich Pestizide z. B. auf die Reproduktion auswirken, haben auch geringe Auswirkungen auf das Transkriptom möglicherweise einen hohen Stellenwert.

I. Werner: In diese bisher nicht veröffentlichte Studie konnte ich hier nur einen ganz kleinen Einblick geben. Wir suchen in dieser Studie nach Biomarkern für die genannten Stressoren, um diese dann hoffentlich in Untersuchungen an freilebenden Fischen einsetzen zu können. Die wichtigsten Biomarker-Gene werden nun identifiziert, damit man sie mechanistisch einigermaßen gut auch mit Effekten auf einer höheren Ebene verbinden kann. Was uns so beeindruckt hat und weshalb ich das Ergebnis überhaupt erwähnt habe, war das enorme Ausmaß der Veränderung im Transkriptom bei einer so geringen Temperaturschwankung (Anmerkung: von 12 auf 15 Grad). In den Flüssen – zumindest in der Schweiz, aber sicher auch in Deutschland – finden wir zum Teil sehr viel höhere Temperaturen.

T. Lüders: Die Schweiz geht sehr oft mit einem bemerkenswert positiven Bild voran, wie jetzt mit neuen Monitoringkonzepten oder neuen Bewertungskriterien bei der Zulassung von Pestiziden. Was ist in der Schweiz so anders? Beruht die öffentliche Meinungsbildung auf besseren Informationen oder ist z. B. die Lobby der Landwirtschaft weniger mächtig? Was können wir von der Schweiz lernen?

I. Werner: Das Oekotoxzentrum wurde erst 2008 gegründet und bis dahin war die Schweiz auf diesem Gebiet eher im Hintertreffen. Aber es wurde gesagt, wir brauchen diese Expertise, und dann wurde losgelegt. Es gibt in der Schweiz eine ganz enge Zusammenarbeit zwischen Regulatoren und Wissenschaftlern. Das ist einer der großen Vorteile: Man kennt sich, man arbeitet zusammen, man vertraut sich und man hört aufeinander. Nach meiner Erfahrung ist das eines der schönsten Dinge an meiner Arbeit am Oekotoxzentrum. Als zweites muss auch das Geld zur Verfügung stehen. Aber auch das hängt wiederum oft nicht nur mit der Verfügbarkeit des Geldes zusammen, sondern mit der Frage, wie weit die Leute, die über das Geld verfügen, denen vertrauen, die dieses für Studien verwenden möchten. Diesen ganz intensiven Dialog habe ich zum Beispiel in meiner langjährigen Arbeit in Kalifornien nicht erlebt.