

# Fischsterben in der Oder, August 2022

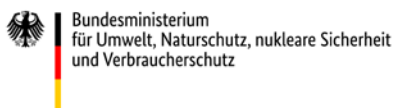
Statusbericht, Stand 30.09.2022

## Mitglieder der Nationalen Expert\*innengruppe

Christoph Schulte, UBA  
Bettina Abbas, LfU Brandenburg  
Clemens Engelke, LUNG Mecklenburg-Vorpommern  
Helmut Fischer, BfG  
Simon Henneberg, MLUK Brandenburg  
Henry Hentschel, LLBB  
Heide Jekel, BMUV  
Regina Jeske, WSA Oder-Havel  
Kai Pietsch, THW  
Franz Schöll, BfG  
Jörg Schönfelder, LfU Brandenburg  
Thomas Ternes, BfG  
Jeanette Völker, UBA

## Herausgeber

Nationale Expert\*innengruppe zum Fischsterben in der Oder unter Leitung des Umweltbundesamtes



## **Danksagung**

Der vorliegende Statusbericht wurde unter Mithilfe zahlreicher weiterer Expertinnen und Experten erstellt. Die innerdeutsche Expert\*innengruppe dankt allen Mitarbeitenden der Bundesanstalt für Gewässerkunde, des Umweltbundesamtes, des Landesamtes für Umwelt des Landes Brandenburg, des Landesamtes für Umwelt, Naturschutz und Geologie des Landes Mecklenburg-Vorpommern und des Landeslabors Berlin-Brandenburg für die umfangreichen Untersuchungen und Beiträge ohne die der vorliegende Statusbericht nicht möglich gewesen wäre. Der Dank gilt auch allen, die uns Hinweise und Untersuchungsergebnisse zur Verfügung gestellt haben.

## Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis.....	4
Zusammenfassung und Gesamtfazit.....	5
1 Einleitung .....	7
2 Ergebnisse .....	11
2.1 Hydrologische Parameter .....	11
2.2 Physikalisch-chemische Parameter .....	12
2.2.1 Temperatur, Sauerstoff und pH-Wert .....	12
2.2.2 Nährstoffe.....	13
2.2.3 Salzgehalt.....	14
2.3 Schadstoffe .....	19
2.3.1 Elemente.....	19
2.3.2 Organische Verbindungen .....	19
2.3.3 Ergebnisse Non-Target Screening (NTS).....	20
2.3.4 Rückstände in aquatischen Organismen .....	22
2.4 Ökotoxikologische Untersuchungen.....	23
2.5 Phytoplankton .....	24
2.5.1 Häufigkeit und Ausbreitung des Phytoplanktons und <i>Prymnesium parvum</i> .....	24
2.5.2 Brackwasseralge <i>Prymnesium parvum</i> .....	26
2.5.3 Algentoxine.....	27
3 Hypothesen und Schlussfolgerungen .....	30
3.1 Ergebnisse zu verschiedenen Hypothesen für das Fischsterben.....	30
3.2 Schlussfolgerungen.....	31
4 Literaturhinweis .....	33

## Abkürzungsverzeichnis

<b>BfG</b>	Bundesanstalt für Gewässerkunde
<b>BMUV</b>	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, nukleare Sicherheit und Verbraucherschutz
<b>IKSO</b>	Internationale Kommission zum Schutz der Oder
<b>LALLF</b>	Landesamt für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern
<b>LfU</b>	Landesamt für Umwelt Brandenburg
<b>LLBB</b>	Landeslabor Berlin-Brandenburg
<b>LUNG</b>	Landesamt für Umwelt, Naturschutz und Geologie Mecklenburg-Vorpommern
<b>MLUK</b>	Ministerium für Landwirtschaft, Umwelt und Klimaschutz des Landes Brandenburg
<b>OGewV</b>	Oberflächengewässerverordnung
<b>SETAC</b>	Society of Environmental Toxicology and Chemistry
<b>THW</b>	Bundesanstalt Technisches Hilfswerk
<b>UBA</b>	Umweltbundesamt
<b>WHO</b>	World Health Organization
<b>WSA</b>	Wasserstraßen- und Schifffahrtsamt

## Zusammenfassung und Gesamtfazit

Im August 2022 fand ein massives Fischsterben in der Oder statt. Die ersten verendeten Fische auf deutscher Seite der Oder wurden am 09.08.2022 im Bereich Frankfurt (Oder) gemeldet. Neben Fischen verendeten auch andere aquatische Organismen wie Schnecken und Muscheln.

Das tatsächliche Ausmaß der Umweltschäden und die langfristigen Auswirkungen auf das Ökosystem können derzeit noch nicht quantifiziert werden.

Am 16.08.2022 konstituierte sich eine behördliche innerdeutsche Expertengruppe, um die Ursache des Fischsterbens aufzuklären.

Der zeitliche Rahmen der Geschehnisse lässt sich für den deutschen Teil der Oder auf einen Zeitraum vom 01.08.2022 bis zum 22.08.2022 eingrenzen. Die Leitfähigkeit als Maß für die im Wasser gelösten Ionen nahm in Frankfurt (Oder) bereits am 01.08.2022, flussabwärts in Hohenwutzen ab dem 03.08.2022 zu. Das in die Oder eingetragene Salz war vorwiegend Natriumchlorid.

Folgende Ergebnisse wurden im Zeitraum der maximal gemessenen Leitfähigkeiten ( $\geq 2.000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) zwischen dem 07.08.2022 und dem 14.08.2022 in Frankfurt (Oder) gemessen:

- Ein sprunghafter Anstieg der Sauerstoffkonzentrationen, des pH-Wertes und der Chlorophyll a Konzentrationen sowie ein Absinken der Nitrat-Konzentration. Diese Entwicklung der Parameter weist auf eine massive Algenblüte hin. Diese Algenblüte wurde mit hoch aufgelösten Satellitenbildern verifiziert.
- Das Biotestverfahren mit Daphnien (Wasserflöhen) indizierte eine hohe Toxizität der summarischen Inhaltsstoffe im Wasser der Oder.
- Im Phytoplankton (Lebensgemeinschaft der frei im Wasser schwebenden Algen) der Oder wurde die vorwiegend in salzhaltigen Gewässern vorkommende Brackwasseralge *Prymnesium parvum* taxonomisch und molekularbiologisch identifiziert. Die gemessenen Zellzahlen pro Liter sind vergleichbar mit Literaturangaben, die Fischsterben durch *Prymnesium parvum* beschreiben.
- Die Brackwasseralge kann Toxine ausbilden. Diese Toxine wurden durch ein Non-Target-Screening in Gewässerproben der Oder identifiziert. Die Konzentrationen der Toxine können nicht quantifiziert werden und für die Toxine existieren keine Bewertungskriterien. Daher kann nicht abschließend festgestellt werden, ob die Toxine in einer Konzentration vorgelegen haben, die ein massives Fischsterben auslösen.
- Das Herbizid 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) sowie dessen technische Nebenprodukte 2,6-Dichlorphenoxyessigsäure (2,6-D) und 2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,6-T) wurden in Konzentrationen über den vorliegenden Bewertungskriterien nachgewiesen. Akut toxische Effekte auf die aquatische Fauna sind jedoch für die gemessenen Konzentrationen unwahrscheinlich.
- Umfangreiche chemische Analysen inklusive eines Non-Target-Screenings auf 1.200 bekannte Stoffe und weitere unbekannte Stoffe haben neben den Toxinen von *Prymnesium parvum* keinen wahrscheinlichen Verursacher einer akuten Fischtoxizität identifiziert.

Die am 07.08.2022 zunächst nur an der Messstelle in Frankfurt (Oder) beobachteten Veränderungen der oben beschriebenen Parameter erreichten am 08.08.2022 die flussabwärts gelegene Messstelle in Hohenwutzen. Aufgrund von weiteren Zuflüssen, insbesondere der Warthe, und Vermischungseffekten zeigen sich die Veränderungen in Hohenwutzen weniger deutlich. Ausgeprägt war in Wasserproben aus Hohenwutzen die Daphnientoxizität. Zudem zeigten sich auch dort Auswirkungen einer starken Algenblüte mit dem Vorkommen von *Prymnesium parvum* und dem Toxin Prymnesin.

Bis zum 09.09.2022 wurde im Kleinen Haff (deutscher Teil des Stettiner Haffs, inneres Küstengewässer im Mündungsbereich der Oder) weder ein Fischsterben noch auffällige Messergebnisse beobachtet.

Die Expertengruppe prüfte eine Vielzahl von Hypothesen. Die plausibelste Hypothese ist eine durch die hohen Salzkonzentrationen ermöglichte Massenvermehrung von *Prymnesium parvum* und der damit assoziierten Toxine als Ursache für das Fischsterben.

Die Voraussetzungen für eine Algenblüte sind in der Oder im Sommer grundlegend gegeben: Licht- und Temperaturverhältnisse, erhöhte Nährstoffkonzentrationen, Niedrigwasser und geringer Abfluss sowie hydromorphologische Veränderungen. Als primärer Auslöser der beobachteten *Prymnesium*-Blüte ist jedoch die Salzkonzentration anzunehmen. Unklar sind die Quellen der Salze, anderer Elemente und Chemikalien. Ebenso sind die primären Lebensräume von *Prymnesium parvum* in der Oder unbekannt. Gemäß den vorliegenden Daten kommt diese Alge in Deutschland nur in salzhaltigen Übergangs- und Küstengewässern in sehr geringen Zellzahlen vor.

Die Umweltschäden in der Oder im August 2022 stellen Wissenschaft, Wasserwirtschaft und Politik vor neue Herausforderungen. Die bisherigen Erkenntnisse deuten auf multikausale Zusammenhänge hin. Um ein Fischsterben – in der Oder und anderen Gewässern - zukünftig zu vermeiden, sind Maßnahmen zur Vorsorge und Überwachung notwendig. Dazu gehören ein weitreichendes Monitoring mit innovativen Methoden, die Anpassung der Warn- und Alarmpläne, die Überprüfung von Einleitungen und Einleitgenehmigungen in die Gewässer, Forschung auf dem Gebiet der Ausbreitung von toxischen Algen in Gewässern und die Stärkung der Resilienz aquatischer Ökosysteme.

Die Gewässer und ihre Funktionsfähigkeit kann langfristig nur erhalten werden, wenn Belastungen wie Verschmutzung, Verbau, Begradigung und übermäßige Nutzungen, wie die Einleitungen von Stoffen oder Wasserentnahmen auf ein für das Fließgewässerökosystem erträgliches Maß reduziert werden.

# 1 Einleitung

Im August 2022 war die Oder auf ca. 500 km Länge von einem schweren Umweltschaden betroffen, bei dem in bisher nicht beobachtetem Ausmaß Fische, Muscheln, Krebse und Schnecken verendeten. Abbildung 1 zeigt die räumliche Ausdehnung des von Fisch- und Artensterben betroffenen Bereiches der unteren Oder auf deutscher Seite.

**Abbildung 1 Räumliche Ausdehnung des von Fisch- und Artensterben betroffenen Bereiches der Oder**



Am 09.08.2022 wurde das Fischsterben auf deutscher Seite erstmals durch einen Schiffsführer gesichtet und dem Landeslabor Berlin-Brandenburg (LLBB) gemeldet. Die genaue Masse toter Fische, die insgesamt aus der Oder geborgen und entsorgt wurde, lässt sich nicht belegen. In der Presse wurden mehrere hundert Tonnen genannt.

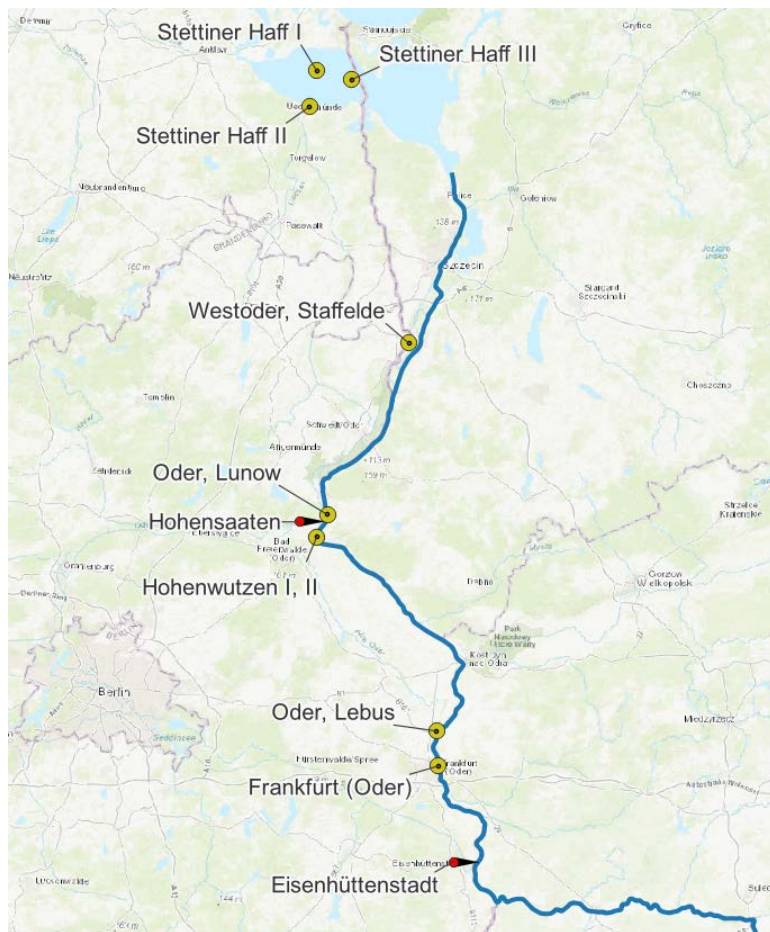
Messungen der Wasserqualität an der automatischen Gewässergüte – Messstation in Frankfurt (Oder) (Abbildung 2) zeigten ab dem 05.08.2022 einen starken Anstieg der Leitfähigkeit; gefolgt von einem Anstieg der Parameter Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Chlorophyll a ab dem 07.08.2022. Diese Parameter sind Anhaltspunkte für eine bei den gegebenen Bedingungen (Niedrigwasser, hohe

Wassertemperatur) erwartbare kritische Situation im Gewässer infolge einer Algenblüte. Jedoch widersprach die Nitratkonzentration überraschenderweise den bisherigen Erfahrungen.

Am 12.08.2022 baten das Landeslabor Berlin-Brandenburg und das LfU Brandenburg über das Bundesumweltministerium offiziell um Amtshilfe durch das Umweltbundesamt (UBA) sowie auch um Amtshilfe durch die Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG). Parallel dazu konstituierte sich eine Expertengruppe mit Fachleuten aus den deutschen Behörden in Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern und dem Bund, um auf Basis von Informationen und Messbefunden möglichen Ursachen des Fischsterbens nachzugehen.

Den Expertinnen und Experten standen dafür Daten von drei automatischen Messstationen an der Oder in Frankfurt und in Hohenwutzen, Analysenbefunde von Tagesmischproben aus diesen Messstationen an den Tagen mit der maximalen Belastung sowie Messergebnisse von einer täglichen Schöpfprobennahme nach dem Fischsterben zur Verfügung (Abbildung 2, Tabelle 1).

**Abbildung 2 Übersicht über die Messstellen entlang des deutschen Teils der Oder**



**Tabelle 1 Erläuterungen zu den Messstellen und Probestellen entlang der Oder**

Messstellen	Erläuterung
Stettiner Haff I, II und III	Insgesamt drei Messstellen (Zentralbereich I, Ueckermünde II, Staatsgrenze III) Messungen, Untersuchungen



Messstellen	Erläuterung
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Elemente (u.a. Bestandteile von Salzen)</li> <li>• Organische Stoffe</li> <li>• Phytoplankton (Algen)</li> <li>• Fische und Muscheln<sup>1</sup></li> </ul>
Westoder, Staffelde	Probestelle zur Erfassung des Phytoplanktons (Algen) Messungen, Untersuchungen <ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Algen: Taxonomie und Abundanzen</li> <li>• Analyse von Algentoxinen</li> </ul>
Oder, Lunow	Probestelle zur Erfassung des Phytoplanktons (Algen) Messungen, Untersuchungen <ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Algen: Taxonomie und Abundanzen</li> <li>• Analyse von Algentoxinen</li> </ul>
Hohensaaten	Abflusspegel
Hohenwutzen I	Automatische Gewässergüte-Messstation des Landes Brandenburg Automatisierte Messungen (10-minütige Aufnahme) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Chlorophyll a</li> <li>• Toxizitätstest mittels Daphnien (Wasserflöhe)</li> </ul> Zusätzlich Messungen von Tagesmischproben <ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Elemente (u.a. Bestandteile von Salzen)</li> <li>• Organische Stoffe</li> <li>• weitere Stoffe mittels Non-Target-Screening</li> <li>• Toxizitätstest mittels Daphnien (Wasserflöhe)</li> <li>• Algentoxine</li> </ul>
Hohenwutzen II	Automatische Messstation der Bundesanstalt für Gewässerkunde <sup>2</sup> Messungen von Tagesmischproben <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elemente (u.a. Bestandteile von Salzen)</li> <li>• Bekannte (ca. 1.200) organische (Schad-)Stoffe und unbekannte Stoffe mittels Non-Target-Screening</li> <li>• Toxizitätstest mittels Daphnien (Wasserflöhe)</li> <li>• Algentoxine</li> <li>• Oxidationsmittel</li> </ul>
Oder, Lebus	Probestelle zur Erfassung des Phytoplanktons (Algen) Messungen, Untersuchungen <ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Algen: Taxonomie und Abundanzen</li> <li>• Analyse von Algentoxinen</li> </ul>
Frankfurt (Oder)	Automatische Gewässergüte-Messstation des Landes Brandenburg

<sup>1</sup> Die Messungen erfolgten an anderen Messstellen als den oben genannten Messstellen. Es wurden Muscheln (*Dreissena* sp.) und Fische (*Rutilus rutilus*) untersucht.

<sup>2</sup> Bestandteil des Messnetzes zur Überwachung der Umweltradioaktivität in den Bundeswasserstraßen (§ 161 StrlSchG)

Messstellen	Erläuterung
	Automatisierte Messungen (10-minütige Aufnahme) <ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Chlorophyll a</li> </ul> Zusätzlich Messungen von Tagesmischproben <ul style="list-style-type: none"> <li>• Physikalisch-chemische Parameter</li> <li>• Elemente (u.a. Bestandteile von Salzen)</li> <li>• Bekannte (ca. 1.200) organische (Schad-)Stoffe und unbekannte Stoffe mittels Non-Target-Screening</li> <li>• Toxizitätstest mittels Daphnien (Wasserflöhe)</li> <li>• Algentoxine</li> <li>• Oxidationsmittel</li> </ul>
Eisenhüttenstadt	Abflusspegel

Der vorliegende Bericht fasst die Informationen, Daten und Ergebnisse zusammen, die im Zeitraum des Fischsterbens im August 2022 seitens der Behörden erhoben und ausgewertet wurden. In den folgenden Kapiteln werden die bisherigen Erkenntnisse dargelegt, mögliche Hypothesen im Zusammenhang mit diesem Fischsterben analysiert, Kausalzusammenhänge geprüft sowie Klärungs- und Handlungsbedarf abgeleitet, um zukünftige Ereignisse dieser Art zu vermeiden.

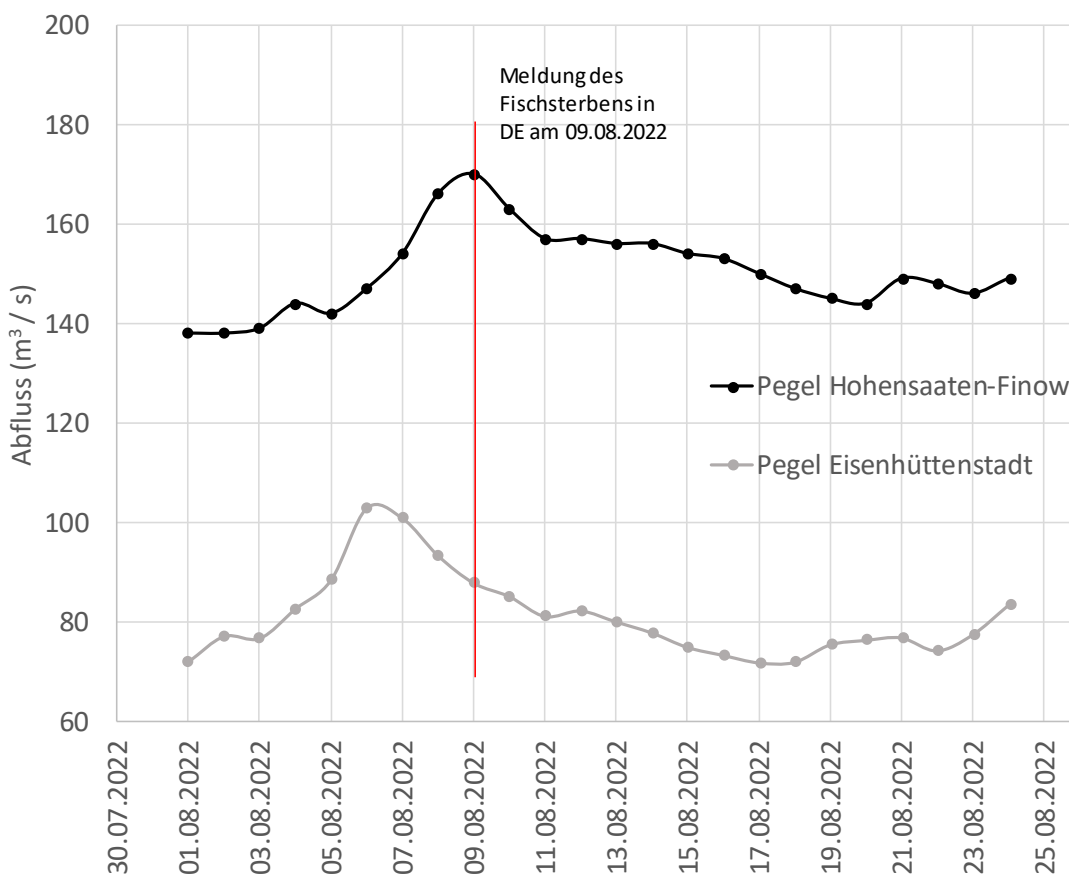
## 2 Ergebnisse

### 2.1 Hydrologische Parameter

Abbildung 3 zeigt die hydrologischen Bedingungen vor, während und nach dem Zeitraum des Fischsterbens anhand der Abflussdaten der Pegel Eisenhüttenstadt und Hohensaaten-Finow.

Am Pegel Eisenhüttenstadt gab es im Zeitraum 04.08.2022 bis 11.08.2022 einen Anstieg des Abflusses in der Oder. Der Höchstwert betrug 103 Kubikmeter pro Sekunde ( $\text{m}^3/\text{s}$ ) am 06.08.2022. Die Abflussspitze wurde mit einer zeitlichen Verzögerung von drei Tagen am Pegel Hohensaaten-Finow mit einem Höchstwert von  $170 \text{ m}^3/\text{s}$  gemessen. Es ist nachträglich nicht quantifizierbar, in welchem Maß die Erhöhung des Abflusses auf Niederschläge im Einzugsgebiet zurückzuführen ist.

**Abbildung 3: Abflüsse an den Pegelstandorten Eisenhüttenstadt und Hohensaaten-Finow im Zeitraum 01.08.2022 bis 24.08.2022 (Wasserstraßen- und Schifffahrtsverwaltung des Bundes)**



Im Vergleich mit den mittleren Abflüssen an den beiden Pegeln im Zeitraum 1951 bis 2015 lag der mittlere Abfluss des Jahres 2022 deutlich unter diesen Werten (Deutsch-Polnische

Grenzwässerkommission, 2021). Insgesamt war der Abfluss in der Oder im betrachteten Zeitraum deutlich geringer als in den zuvor liegenden Jahren.

## 2.2 Physikalisch-chemische Parameter

Zu den untersuchten physikalisch-chemischen Parametern zählen die Wassertemperatur, der Sauerstoffgehalt, der pH-Wert, das Chlorophyll a, die Nährstoffverhältnisse und die Leitfähigkeit als Maß für den Salzgehalt. Diese wurden an den Messstationen Frankfurt (Oder) und Hohenwutzen I kontinuierlich sowie in Tagesmisch- und Schöpfproben gemessen.

Tabelle 2 zeigt die für Deutschland geltenden Bewertungskriterien für die physikalisch-chemischen Parameter gemäß Oberflächengewässerverordnung (OGewV).

**Tabelle 2 Übersicht über die Bewertungskriterien für physikalisch-chemische Parameter zur typspezifischen Bewertung des ökologischen Zustands/Potenzials**

Parameter	Einheit	Bewertungskriterien	Quelle
Wassertemperatur	°C	21,5 bis 28 (Sommer Apr.-Nov.) typspezifisch 10 (Winter Dez.-Mrz.) (max) typspezifisch	Anlage 7 Nr. 2 OGewV
Sauerstoffgehalt (gelöst)	mg/l	7 (Minimum)	Anlage 7 Nr. 2 OGewV
pH-Wert		7,0 bis 8,5 (Min / Max)	Anlage 7 Nr. 2 OGewV
Ammonium-N	mg/l	0,1 (Typ 9, 9.2) (Jahresmittelwert) 0,2 (Typ 15, 17, 20) (Jahresmittelwert)	Anlage 7 Nr. 2 OGewV
Nitrit-N	mg/l	0,03 (Typ 9) (Jahresmittelwert) 0,05 (Typ 9.2, 15, 17, 20) (Jahresmittelwert)	Anlage 7 Nr. 2 OGewV
Nitrat-N	mg/l	11 (Mittelwert) (Umrechnung aus 50 für Nitrat)	Anlage 8 OGewV
Gesamt-Phosphor	mg/l	0,1 (Jahresmittelwert)	Anlage 7 Nr. 2 OGewV
ortho-Phosphat (als P)	mg/l	0,07 (Jahresmittelwert)	Anlage 7 Nr. 2 OGewV
Chlorid	mg/l	200 (Jahresmittelwert)	Anlage 7 Nr. 2 OGewV

### 2.2.1 Temperatur, Sauerstoff und pH-Wert

Folgende Erläuterungen beziehen sich auf die Messstation Frankfurt (Oder):

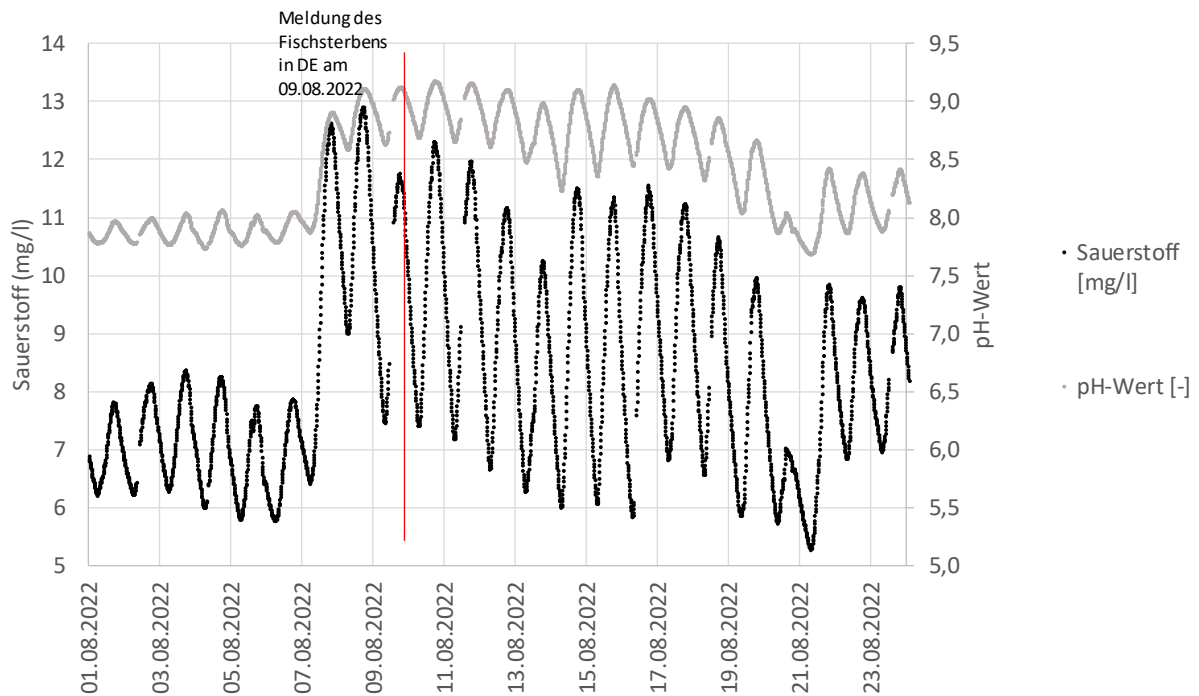
Die **Wassertemperatur** lag im Betrachtungszeitraum mit 22-27 °C im zulässigen Bereich (OGewV), die Lufttemperatur wurde mit Werten zwischen 14-36 °C gemessen.

Die Veränderungen des Sauerstoffgehalts und des pH-Wertes an der Messstation Frankfurt (Oder) im Zeitraum 31.07.2022 bis 25.08.2022 zeigt Abbildung 4.

Im Betrachtungszeitraum erfolgte ein starker Anstieg des **Sauerstoffgehalts** im Zeitraum 07.08.2022 bis 12.08.2022 von 6-8 mg/l auf 9-13 mg/l (Abbildung 4). Deutlich sind in diesem Zeitraum zudem hohe Tag-Nacht-Schwankungen des Sauerstoffgehaltes um durchschnittlich 5 mg/l erkennbar.

Auch der **pH-Wert** stieg an der Probestelle Frankfurt (Oder) am 07.08.2022 von ca. 8 auf > 9 deutlich an. An den Folgetagen wurden Spitzen bis pH 9,2 erreicht. Ähnlich der Sauerstoffkonzentrationen zeigte der pH-Wert deutliche Tag-Nacht-Schwankungen um durchschnittlich 0,5. Ein Rückgang der Werte auf 7,8 bis 8,4 wurde ab dem 20.08.2022 wieder erreicht.

**Abbildung 4** Veränderungen des Sauerstoffgehalts und des pH-Wertes an der Messstation Frankfurt (Oder) im Zeitraum 01.08.2022 bis 24.08.2022.



## 2.2.2 Nährstoffe

Die in den Tagesmischproben von Hohenwutzen I, II und Frankfurt (Oder) gemessenen Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat lagen entweder unter den Bestimmungsgrenzen oder überschritten diese nur sehr geringfügig.

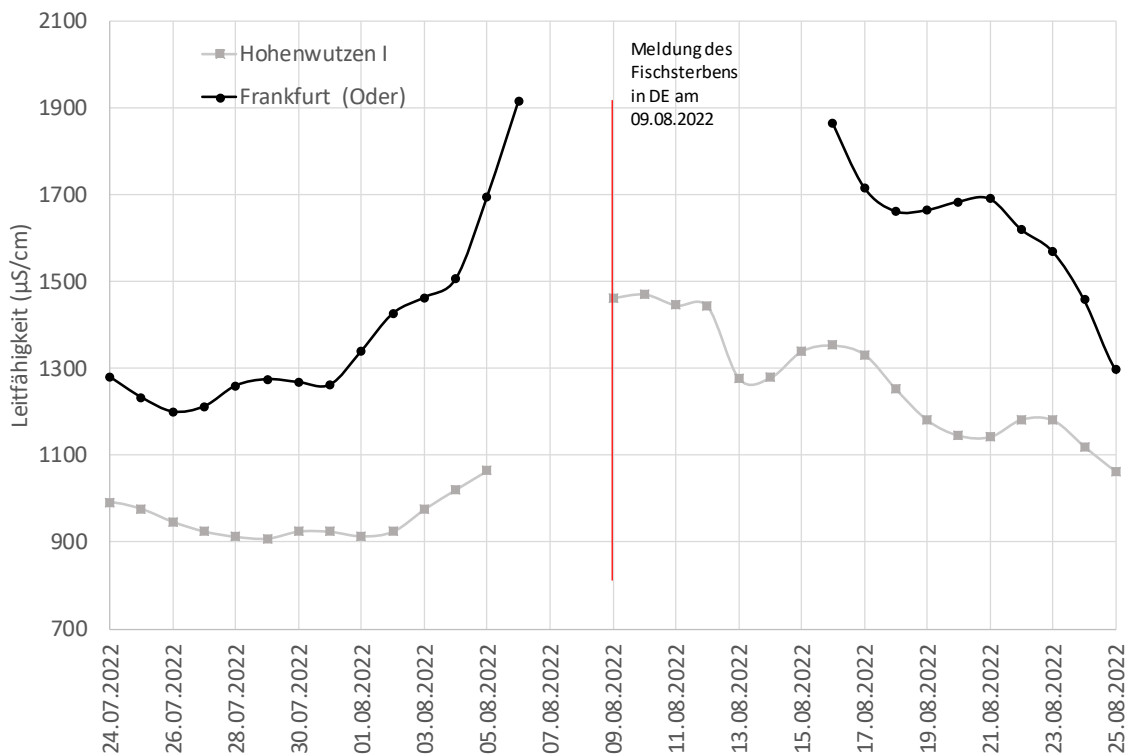
Auffällig war eine Verringerung der Nitratkonzentrationen von vorher 1,5 mg/l auf 0,6 mg/l am 07.08.2022 (gemessen mit einer Messsonde an der Messstation Frankfurt (Oder)).

Die Messwerte bezüglich Gesamt-Phosphor und Orthophosphat-Phosphor zeigten im Betrachtungszeitraum die für die Oder seit Jahren üblichen Konzentrationen im polytrophen Bereich, sie waren also vergleichbar hoch wie in den Vorjahren (Tabelle 3).

### 2.2.3 Salzgehalt

Die Leitfähigkeit im Gewässer ist ein Maß für die im Wasser gelösten Salze. Die **Leitfähigkeit** an der Messstation Frankfurt (Oder) stieg zunächst am 01.08.2022 und 02.08.2022 von etwa 1.200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf ca. 1.500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  an. Dann setzte am 04.08.2022 ein weiterer ungewöhnlich starker Anstieg ein, der am 06.08.2022 Werte über 1.900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  erreichte. Erst ab dem 16.08.2022 konnte ein Rückgang dieser Werte auf unter 1.900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  beobachtet werden. An der Messstation Hohenwutzen I erfolgte ein Anstieg der Leitfähigkeit von vorher 900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  auf dann nahezu 1.500  $\mu\text{S}/\text{cm}$  mit einer zeitlichen Verzögerung gegenüber Frankfurt (Oder) um ca. einen Tag (Abbildung 5).

**Abbildung 5 Leitfähigkeit an den beiden Messstationen Frankfurt (Oder) und Hohenwutzen I im Zeitraum 31.07.2022 bis 25.08.2022<sup>3</sup>, (Tagesmittelwerte)**



Von der Messstelle Hohenwutzen II wurden zudem filtrierte Tagesmischproben im Zeitraum 25.07.2022 bis 15.08.2022 analysiert, um die Zusammensetzung der Salze, die zu dem Anstieg der Leitfähigkeit geführt haben, zu bestimmen.

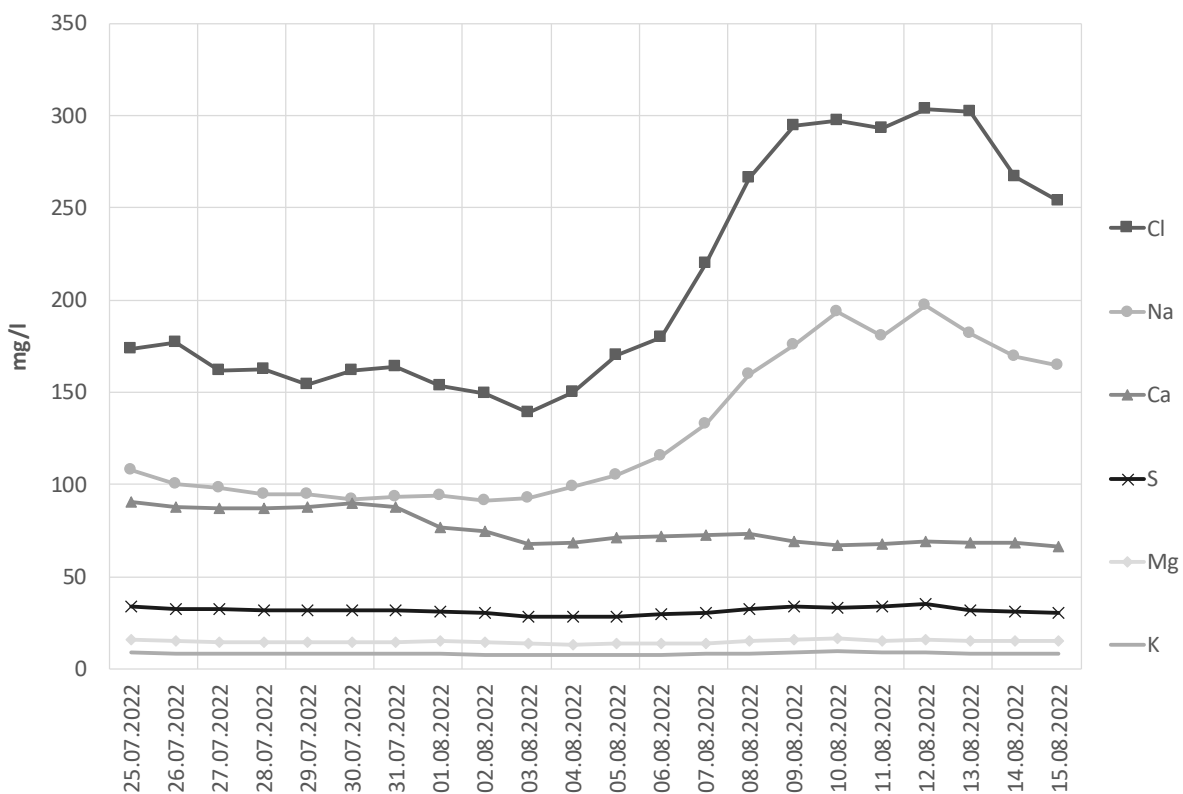
<sup>3</sup> Sowohl an der Messstation Frankfurt (Oder) als auch an der Messstation Hohenwutzen I sind aufgrund einer Messbereichsüberschreitung bzw. eines Stromausfalls partiell keine Daten vorhanden. Das Peak-Maximum wurde in Frankfurt (Oder) zwischen dem 07.08.2022 und dem 12.08.2022 erreicht.

Im Ergebnis konnten als Hauptbestandteile Chlorid und Natrium ermittelt werden (Abbildung 6). Im Zeitraum zwischen dem 05.08.2022 bis zum 15.08.2022 wurden in Hohenwutzen in der Oder im Vergleich zum 04.08.2022 zusätzlich rund 23.500 Tonnen Natriumchlorid transportiert. Kalzium (Ca) wies im Zeitraum der hohen Salzkonzentrationen eine Konzentrationsabnahme um ca. 25 % auf, was möglicherweise durch den Prozess der biogenen Entkalkung<sup>4</sup> im Gewässer hervorgerufen wurde.

Zusammen mit Natrium und Chlorid sind auch für die Elemente Brom (Br), Lithium (Li), Molybdän (Mo), Cäsium (Cs) und Thallium (Tl) in diesem Zeitraum Konzentrationsanstiege von ca. 50-100 % gegenüber dem Mittelwert der letzten Juliwoche (25.07.2022 bis 31.07.2022) erkennbar (Abbildung 7). Diese Elemente lagen damit im Oderwasser in höheren Konzentrationsbereichen vor, als sie typischerweise in deutschen Flüssen gemessen werden.

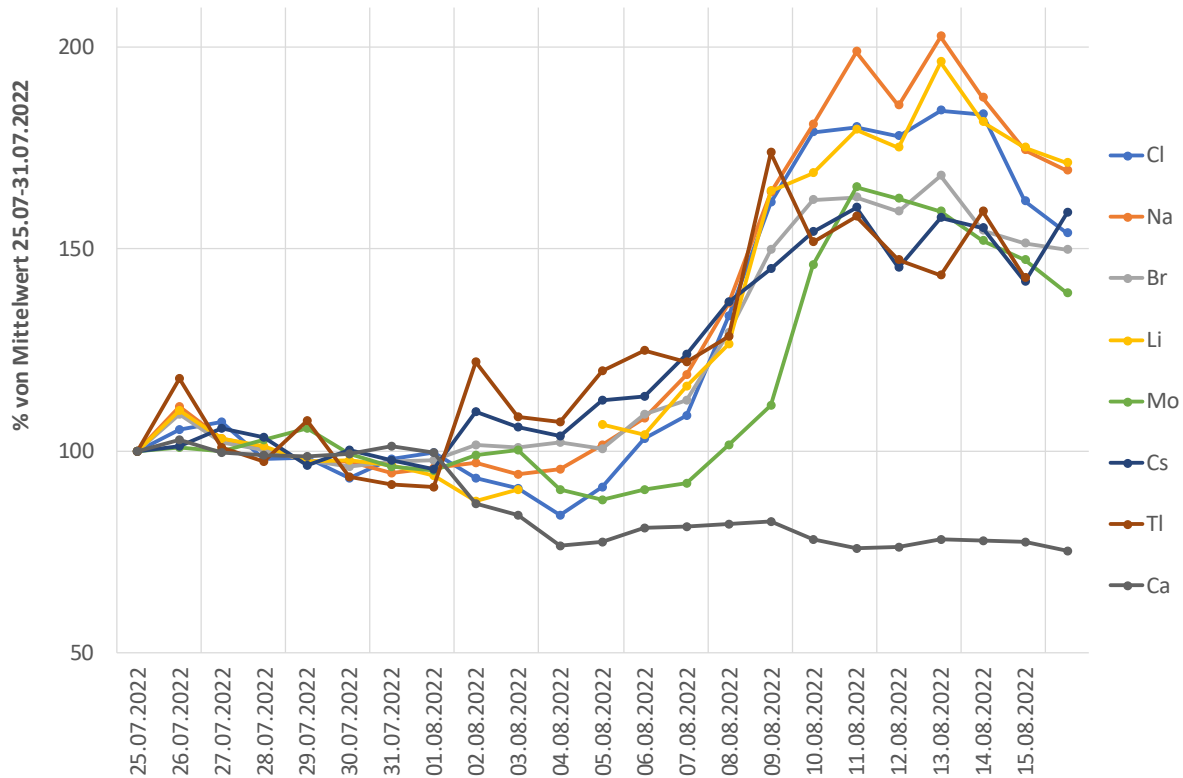
Im Gegensatz dazu zeigten andere Elemente wie Magnesium (Mg), Kalium (K) und Schwefel (S) keine entsprechende Konzentrationsänderung (Abbildung 6).

**Abbildung 6 Konzentrationsverlauf von Chlorid (Cl), Natrium (Na), Kalzium (Ca), Schwefel (S), Magnesium (Mg) und Kalium (K) an der Messstelle Hohenwutzen II im Zeitraum 25.07.2022-15.08.2022**



<sup>4</sup> Unter biogener Entkalkung versteht man die Bildung von Kalzium-Carbonat-Mineralen unter dem Einfluss photosynthetisch aktiver Wasserorganismen (z.B. Algen). Die Bindung von Kohlendioxid aus im Wasser gelöstem Hydrogencarbonat führt zur Freisetzung von OH-Ionen und damit einem pH-Wert-Anstieg, der wiederum durch die Verschiebung von Löslichkeitsgleichgewichten die Ausfällung von Kalzium-Carbonat-Mineralen bewirkt. Dies führt somit zu der beobachteten Abnahme der Kalzium-Konzentration im Wasser.

**Abbildung 7 Relativer Konzentrationsverlauf ausgewählter Elemente (gelöst) an der Messstelle Hohenwutzen II im Zeitraum 25.07.2022-15.08.2022 <sup>5</sup>**

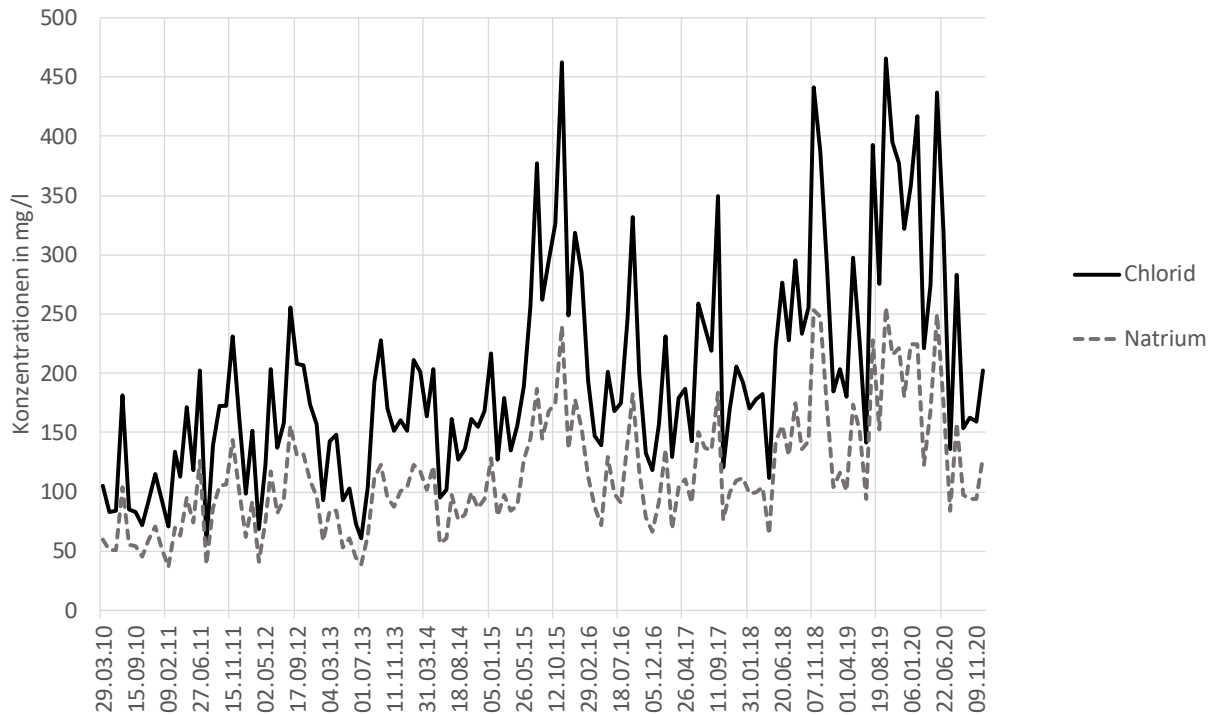


Erhöhte Chloridkonzentrationen, welche den Wert der Oberflächengewässerverordnung (OGewV) von 200 mg/l übersteigen, treten seit vielen Jahren in der Mittleren Oder auf. Langzeitdaten der Oder zeigen in den vergangenen 10 Jahren einen deutlichen Anstieg der durchschnittlichen Jahresmittelwerte für Chlorid und Natrium, während andere Parameter unverändert blieben (z.B. Mg und Ca) oder in ihren Konzentrationen abnahmen (z.B. Pb und Fe) (Tabelle 3). Die zeitliche Darstellung der wichtigsten Salzionen (Abbildung 8) weist auf eine Zunahme der Salzsitzen in den vergangenen fünf Jahren hin.

<sup>5</sup> Die dargestellten Werte sind jeweils auf den Mittelwert der letzten Juliwoche (25.07.2022-31.07.2022) als 100 % normalisiert. Messungen erfolgten durch die BfG



**Abbildung 8 Konzentrationen von Natrium und Chlorid an der Messstelle Frankfurt (Oder) in den Jahren 2010 bis 2020**



Quelle: Umweltbundesamt nach Angaben des Landesamtes für Umwelt Brandenburg, August 2022

Tabelle 3 zeigt die Jahresmittelwerte der physikalisch-chemischen Parameter im Zeitraum 2011 bis 2020 an der Messstelle Frankfurt (Oder) als auch der Elemente und Stoffe, die in den folgenden Kapiteln weiter erläutert werden.

**Tabelle 3 Jahresmittelwerte verschiedener physikalisch-chemischer Parameter an der Messstelle Frankfurt (Oder); Quelle: Umweltbundesamt nach Angaben des Landesamtes für Umwelt Brandenburg, August 2022**

Parameter	Einheit	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Wassertemperatur	° C	12,3	13,4		13,9	13,3	12,7	13,2	13,6	13,8	13,5
pH-Wert		7,99	8,1		8,04	8,17	8,02	8,25	8,28	8,25	7,92
Elektrische Leitfähigkeit	mS/m	88	93	84	94	124	108	105	125	135	127
Stickstoff, gesamt	mg/l	2,68	2,5	3,03	2,63	2,21	2,86	2,98	2,43	2,4	2,58
Nitrat-Stickstoff	mg/l	1,13	1,03	1,55	1,55	1,0	1,67	1,66	1,59	1,32	2,21
Nitrit-Stickstoff	mg/l	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,01
Ammonium-Stickstoff	mg/l	0,088	0,101	0,1	0,064	0,085	0,084	0,102	0,096	0,075	0,063
Phosphor, gesamt	mg/l	0,114	0,124	0,136	0,109	0,13	0,13	0,131	0,12	0,121	0,105
Orthophosphat-Phosphor	mg/l	0,022	0,031	0,019	0,027	0,015	0,024	0,024	0,023	0,028	0,044
Sauerstoff	mg/l	11,2	11,1	10,4	10,4	10,6	10,7	11,3	11,1	11,5	10,1
Sauerstoffsättigungsindex	%					102	99	107	105	110	96
Sulfat	mg/l	101	90	87	88	106	98	93	102	100	92

Parameter	Einheit	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020
Chlorid	mg/l	141	162	132	157	249	204	199	244	289	260
Abfiltrierbare Stoffe	mg/l	12,3	15,1	13,1	11,4	16,3	12,1	19,3	16,1	15,4	9,4
Organischer Kohlenstoff gesamt	mg/l	7,08	7,3	8,22	5,98	6,4	6,45	7,82	7,55	7,08	6,42
Biochemischer Sauerstoffbedarf	mg/l	2,18	2,58	2,35	1,5	1,95	1,72	2,92	2,72	2,46	1,49
Natrium	mg/l	85	99	77	94	139	116	115	143	167	152
Kalium	mg/l	7,06	7,24	6,99	6,93	7,83	7,19	7,43	8,11	8,98	8,32
Magnesium	mg/l	14,2	14,0	14,0	13,7	15,3	12,8	13,3	14,9	15,4	14,2
Kalzium	mg/l	68,9	67,7	65,6	69,9	76,0	71,6	72,6	81,2	75,7	71,1
Mangan	µg/l		148	125	98	127	137	155	132	175	119
Eisen	µg/l	958	831	790	536	622	688	648	507	575	447
Arsen	µg/l	2,48	2,52	2,31	2,41	2,13	2,48	2,49	2,12	2,32	2,54
Blei	µg/l	1,62	1,57	1,46	1,1	1,18	1,67	1,42	1,05	1,43	1,06
Cadmium	µg/l	0,13	0,104	0,091	0,079	0,11	0,071	0,084	0,062	0,072	0,048
Chrom	µg/l	1,22	1,19	0,89	0,77	0,78	1,14	0,73	1,19	0,71	0,445
Kupfer	µg/l	4,51	5,47	4,21	3,5	3,22	3,33	3,55	3,15	3,58	3,49
Nickel	µg/l	3,79	3,26	3,22	2,81	2,92	2,97	3,48	2,87	3,22	3,03
Quecksilber	µg/l	0,03	0,02	0,016	0,012	0,014	0,015	0,011	< 0,01	0,01	< 0,01
Zink	µg/l	22	16	15	11	13	13	13	10	12	9,5

Im **Kleinen Haff** wurden Einzelmessungen der physikalisch-chemischen Parameter an den drei Monitoring-Messtellen (Abbildung 2) und im weiteren zeitlichen Verlauf an vier weiteren, ufernahen Messstellen durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigten, dass im Kleinen Haff die beobachteten Werte nicht auffällig waren. Die Werte für Leitfähigkeit, Sauerstoff und Temperatur zeigten keine deutlichen Erhöhungen. Der pH-Wert war gegenüber dem Jahresmittelwert leicht erhöht, lag jedoch in den für die Sommermonate typischen Spannen während hoher Biomasseproduktion.

**Fazit:** Sowohl die Sauerstoffgehalte mit den deutlich ausgeprägten Tag-Nacht Schwankungen als auch die Erhöhung des pH-Wertes mit den entsprechenden Tag-Nacht-Schwankungen weisen ab dem 07.08.2022 auf eine hohe Produktion von Algen in der Oder hin. Die Sauerstoffminima weisen zu keinem Zeitpunkt eine für Fische schädliche Konzentration auf (OGewV)

Der pH-Wert überstieg an mehreren Tagen im Maximum einen Wert von 9 und damit die Vorgaben der OGewV. Eine daraus resultierende Fischtoxizität durch eine Verschiebung des Dissoziationsgrads des Ammoniums zum fischtoxischen Ammoniak ist unwahrscheinlich, da die gemessenen Ammonium-Stickstoffkonzentrationen in den meisten Fällen Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze aufwiesen.

Ebenso können die während des Fischsterbens gemessenen Salzkonzentrationen und die daraus resultierende hohe Leitfähigkeit nicht unmittelbar ursächlich für das Sterben der Fische eingestuft werden. Die Werte aller relevanten Salzionen wiesen Konzentrationen auf, die als nicht unmittelbar toxisch für Süßwasserfische zu bewerten sind.

## 2.3 Schadstoffe

### 2.3.1 Elemente

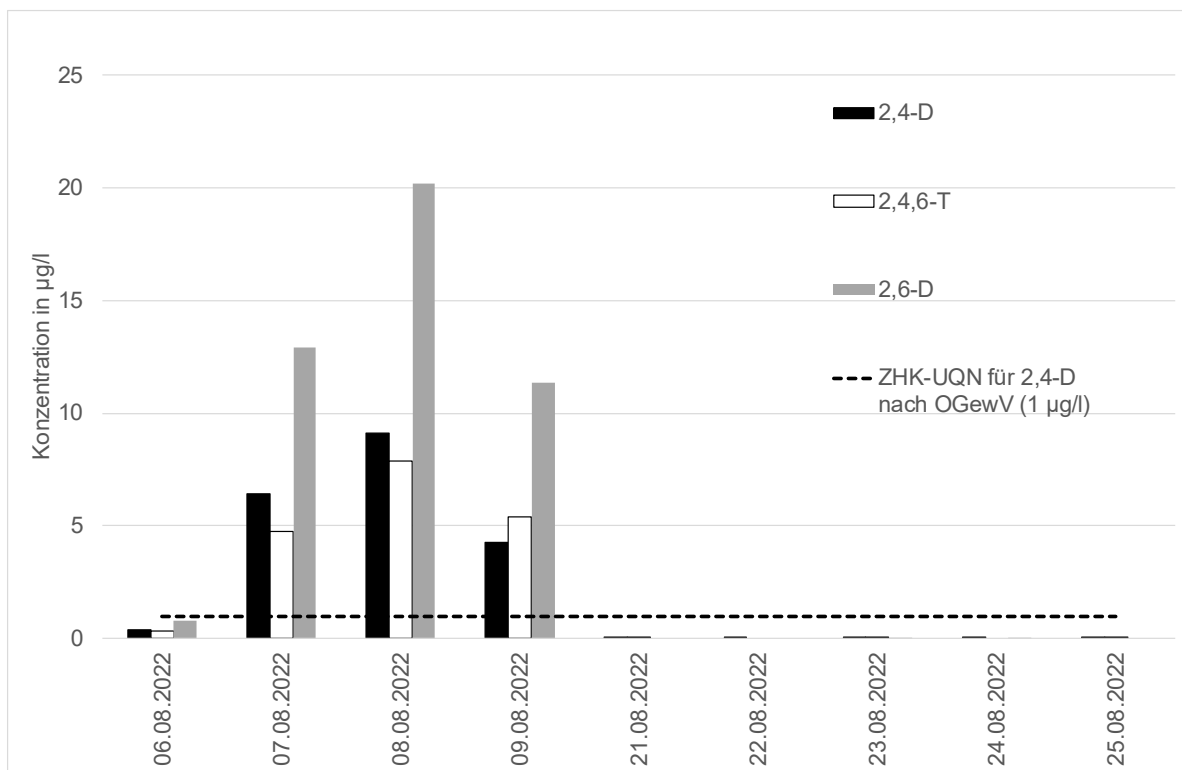
An den Messstellen Hohenwutzen II und Frankfurt (Oder) wurden neben den bereits in Abschnitt 2.2.3 auch weitere Elemente analysiert. Es zeigten sich in Einzelproben erhöhte Konzentrationen von Mangan. Die Konzentration des Metalls Rhenium war im gesamten betrachteten Zeitraum höher als in anderen Flüssen. Alle anderen anorganischen Verbindungen einschließlich Quecksilber waren unauffällig.

### 2.3.2 Organische Verbindungen

In Tagesmischproben an den Messstationen Frankfurt (Oder) und Hohenwutzen I vom 07.08.2022, 08.08.2022 und 09.08.2022 wurden erhöhte Konzentrationen der organischen Verbindungen 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), 2,6-Dichlorphenoxyessigsäure (2,6-D) und 2,4,6-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,6-T) festgestellt (Abbildung 9). Für das Herbizid 2,4-D wurde die in der Oberflächengewässerverordnung festgelegte Umweltqualitätsnorm von 1 µg/l um den Faktor 9 überschritten. Überschreitungen dieser Verbindungen traten auch in den Jahren 2011 bis 2020 in der Oder im Winter mit Maximalwerten von 2,4-D bis 10,4 µg/l, 2,6-D bis 10,8 µg/l und 2,4,6-T bis 2,5 µg/l auf.

Alle drei genannten organischen Substanzen haben eine auxinartige Wirkung, die das Wachstum von zweikeimblättrigen Pflanzen so fördert, dass diese ungesteuert wachsen. Auch aquatische zweikeimblättrige Wasserpflanzen sind sensitiv gegenüber 2,4-D, 2,6-D und 2,4,6-T (Efsa 2014), während Grünalgen unterschiedlich darauf zu reagieren scheinen (Boyle 1980, Wong 2000, Sura 2012). In den Standardtests zur aquatischen Toxizität treten akut toxische Wirkungen auf Fische und Invertebraten erst im mg/l-Bereich auf (Efsa 2014), so dass die erhöhten Konzentrationen als Ursache für das Fischsterben ausgeschlossen werden können.

**Abbildung 9 Übersicht über den zeitlichen Verlauf der gemessenen Konzentrationen von 2,4-D, 2,4,6-T und 2,6-D an der Messstelle Frankfurt (Oder)**



Auch für das Herbizid Bentazon wurde am 06.08.2022 in Frankfurt (Oder) eine gegenüber den bisherigen Spitzenwerten doppelt so hohe und am 08.08.2022 eine vergleichbare Konzentration bestimmt. Beide Werte lagen unter der Umweltqualitätsnorm für den Jahresmittelwert von 0,1 µg/l.

Analysen von Wasserproben aus Frankfurt (Oder) und Hohenwutzen I auf die Parametergruppen leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (z.B. Mesitylen), polyfluorierte Alkylsubstanzen (PFAS) und organische Verbindungen zeigten keine Auffälligkeiten. Für einige Substanzen wurden Konzentrationen über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen, jedoch vergleichbar mit den Konzentrationen in anderen deutschen Fließgewässern (die Pestizide Dichlorprop, Metolachlor und Terbutylazin, die Arzneimittelwirkstoffe Gabapentin, Oxipurinol und der Arzneimittelmetabolit Valsartansäure sowie das Lösungsmittel 1,4-Dioxan). Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) und Cyanid (frei und gesamt) wurden in keiner Probe über den Bestimmungsgrenzen von 0,1 µg/l bzw. 3 µg/l nachgewiesen.

An den drei Messstellen im Kleinen Haff wurden keine Auffälligkeiten in den Analysen und Ergebnissen der Chemikalien festgestellt.

### 2.3.3 Ergebnisse Non-Target Screening (NTS)

Non-Target Screening ist eine neue Analysenmethode, mit deren Hilfe eine große Anzahl (> 1.000) an bekannten und unbekannt Substanzen aufgrund der Messung ihrer hochauflösenden Masse beobachtet werden kann. Sie dient insbesondere der Identifizierung unbekannter Substanzen. Eine Quantifizierung (z.B. Konzentrationen) der identifizierten Substanzen kann nachträglich erfolgen, wenn entsprechende Referenzstandards vorliegen.

Das Non-Target Screening von Tagesmischproben im Zeitraum 01.07.2022 bis 15.08.2022 aus Hohenwutzen II führte durch den Abgleich mit einer 1.200 Substanzen umfassenden Spektrendatenbank (Jewell et al., 2020) zum Nachweis von 70 bekannten organischen Stoffen. Etwa die Hälfte dieser Substanzen konnte nachträglich auch quantifiziert werden. Bis auf die oben erwähnten Substanzen 2,4-D, 2,6-D und 2,4,6-T sowie Bentazon zeigten sich keine weiteren auffällig hohen Konzentrationen.

Ein zusätzliches sogenanntes „Suspect-Screening“ auf bekannte fischtoxische Substanzen (90 Substanzen mit EC50 < 1 mg/l (Finckh et al., 2022) ergab ebenso keine auffälligen Befunde.

Die Analyse zweier Schwebstoffmischproben von der Messstation Hohenwutzen II aus den Zeiträumen 01.07.2022 bis 31.07.2022 und 01.08.2022 bis 15.08.2022 zeigten ca. 60 Substanzen, von denen sieben Verbindungen ausschließlich im August detektiert wurden. Zu diesen sieben Verbindungen gehören beispielsweise das Biozid Didecyldimethylammonium, die Industriechemikalie Methyltriphenylphosphonium, der Weichmacher Benzylbutylphthalat sowie die Cyanobakterien-Toxine Microcystin LR und Microcystin YR (Tabelle 4).

Mittels NTS wurden zudem weitere, zunächst unbekannte Stoffe detektiert. Über verschiedene statistische Verfahren wurden bisher 69 Verbindungen priorisiert. Für fünf der bisher priorisierten Verbindungen wurden dadurch bereits konkrete Substanzvorschläge abgeleitet (Tabelle 4), darunter beispielsweise die Substanz Hexamethoxymethylmelamin, die bei Lacken verwendet wird (Alhelou et al., 2019). Bei zwei weiteren Verbindungen handelt es sich vermutlich um Dichlor- und Trichlorphenolsulfonsäuren, die basierend auf einer guten Korrelation mit dem Intensitätsverlauf von 2,4-D, ebenso wie die bereits identifizierten 2,6-D und 2,4,6-T mit der Einleitung von 2,4-D in Verbindungen stehen könnten.

Aufgrund der hohen Sauerstoffgehalte wurden die Wasserproben auch auf Rückstände von Oxidationsmitteln (sog. Oxohalogenide und Halogenessigsäuren) analysiert. Die Ergebnisse waren mit Ausnahme von Perchlorat unauffällig. Am Standort Hohenwutzen verdoppelten sich die Konzentrationen von Perchlorat zwischen dem 05.08.2022 und dem 10.08.2022 analog zur Erhöhung der Leitfähigkeit bzw. der Salzkonzentration.

Perchlorat wird als Oxidationsmitteln u.a. in Feuerwerkskörpern, Raketen, Munition, Fackeln und Airbags eingesetzt (Trumpolt et al., 2005). Zudem kommt Perchlorat auch in einigen Düngern in erhöhten Konzentrationen vor und kann in geringen Mengen bei Desinfektionsprozessen gebildet werden. Perchlorat wird allerdings auch atmosphärisch gebildet und lagert sich als Salz ab, sodass die Konzentrationserhöhung wahrscheinlich auf die verstärkten Salzeinträge zurückzuführen ist.

**Tabelle 4 Auswahl von mittels Non-Target-Screening detektierten Substanzen, die im Ereigniszeitraum Auffälligkeiten aufwiesen. Quelle: BfG**

Substanz	Verwendung/Herkunft	detektiert in	Substanzuordnung durch
Didecyldimethylammonium	Biozid	Schwebstoff	Spektrendatenbank der BfG
2-Oxaspiro[4.5]decan-3-one	unbekannt	Schwebstoff	Spektrendatenbank der BfG
Methyltriphenylphosphonium	Industriechemikalie	Schwebstoff	Spektrendatenbank der BfG
Benzylbutylphthalat	Weichmacher	Schwebstoff	Spektrendatenbank der BfG
Tryptamin	natürliches Stoffwechselprodukt, Ausgangsstoff chem. Synthesen	Schwebstoff	Spektrendatenbank der BfG

Substanz	Verwendung/Herkunft	detektiert in	Substanzzuordnung durch
Microcystin LR und YR	Toxine aus Cyanobakterien	Schwebstoff	Spektraldatenbank der BfG
o,o'-Diethylthiophosphat*	Synthesenebenprodukt und Abbauprodukt bestimmter Insektiziden	Wasser	Online-Datenbank
Hexamethoxymethylmelamin*	Herstellung von Lacken	Wasser	Online-Datenbank
Dichlorphenolsulfonsäure*	unbekannt	Wasser	manuelle Dateninterpretation
Trichlorphenolsulfonsäure*	unbekannt	Wasser	manuelle Dateninterpretation

\* Substanzvorschläge, die noch abschließend verifiziert werden müssen.

### 2.3.4 Rückstände in aquatischen Organismen

Fische, Schnecken und Muscheln aus Brandenburg wurden auf über 500 Stoffe und Stoffgruppen untersucht, sowie einem Screening auf über 1.000 Stoffe im Labor des Landesamtes für Landwirtschaft, Lebensmittelsicherheit und Fischerei Mecklenburg-Vorpommern (LALLF) unterzogen. In Fischen wurden nur für Quecksilber Werte über der Bestimmungsgrenze festgestellt, die dann auch die Umweltqualitätsnorm von 20 µg/kg überschritten. Diese Überschreitungen traten auch im Zeitraum 2016 bis 2019 in der Oder und vielen anderen Flusseinzugsgebieten auf und sind der Hauptgrund für das Verfehlen des guten chemischen Zustands gemäß EG-Wasserrahmenrichtlinie für alle Fließgewässer in Deutschland. Eine akut toxische Wirkung von Quecksilber für die Fischfauna und andere aquatische Organismen war im Untersuchungszeitraum auszuschließen.

**Fazit:** Auf Basis der Analysen von bisher mehr als 1.200 bekannten organischen Stoffen und Elementen wurde bisher keine Verursachersubstanz für eine akute Fischtoxizität gefunden. Die nachgewiesenen Stoffe stammen typischerweise aus Einleitungen von industriellen oder kommunalen Kläranlagen. Auch sind direkte toxische Effekte von 2,4-D, 2,4,6-T, 2,6-D und den Dichlor- und Trichlorphenolsulfonsäuren auf die Fischfauna und die Invertebraten eher unwahrscheinlich.

Inwieweit die Summe dieser chlorierten Verbindungen ökotoxikologische Effekte auf spezielle aquatische Organismen ausüben kann, ist weiter zu klären. Synthetische Auxine wie 2,4-D können das Wachstum von Algen verstärken (Wong 2000, Sura 2012). Im Rahmen erster Versuche mit einer *Prymnesium parvum* enthaltenden Wasserprobe ergaben sich diesbezüglich keine weiteren Anhaltspunkte.

Eine akute Fischtoxizität von Bentazon wird auf Basis der Umweltqualitätsnorm für den Jahresmittelwert von 0,1 µg/l ausgeschlossen.

Die Konzentrationen des Oxidationsmittels Perchlorat lagen in deutlich geringeren Konzentrationen als für eine akute Toxizität für Fische nötig (Theodorakis et al., 2006). Insgesamt liefern die Ergebnisse keine Hinweise, dass die erhöhten Sauerstoffgehalte auf den verstärkten Eintrag von Oxidationsmitteln zurückzuführen sind.

Schadstoffuntersuchungen in Biota lieferten bislang keine Hinweise auf die Ursache des Fischsterbens.

## 2.4 Ökotoxikologische Untersuchungen

Um Belastungen und vorhandene Giftwirkungen in den Wasserproben der Oder zu erfassen, wurden biologische Testverfahren durchgeführt. Biotests erfassen die Summenwirkung aller bioverfügbaren Stoffe mit toxischem Potenzial und liefern damit komplementäre Informationen zur chemischen Analytik. Bei diesen Biotests wurden sowohl Daphnien (Wasserflöhe) als auch Grünalgen und Leuchtbakterien eingesetzt.

Ein ökotoxikologisches Testverfahren mit Daphnien (*Daphnia magna*) ist als Biomonitor dauerhaft an der Messstation Hohenwutzen I integriert. Bei diesem Verfahren werden verschiedene Vitalparameter der Wasserflöhe mit einer automatisierten Bildauswertung erfasst. Zur Beurteilung möglicher Effekte dient der Alarmindex  $TI_{ges}$ . Berechnet wird dieser über die aufgenommenen Schwimmparameter. Eine Daphnientoxizität von 10 weist auf ein erhöhtes toxisches Potenzial der Wasserproben hin. Dieses Kriterium wurde vom 12.08.2022 bis 24.08.2022 mit einem Maximum von 33 am 21.08.2022 überschritten (Abbildung 10).

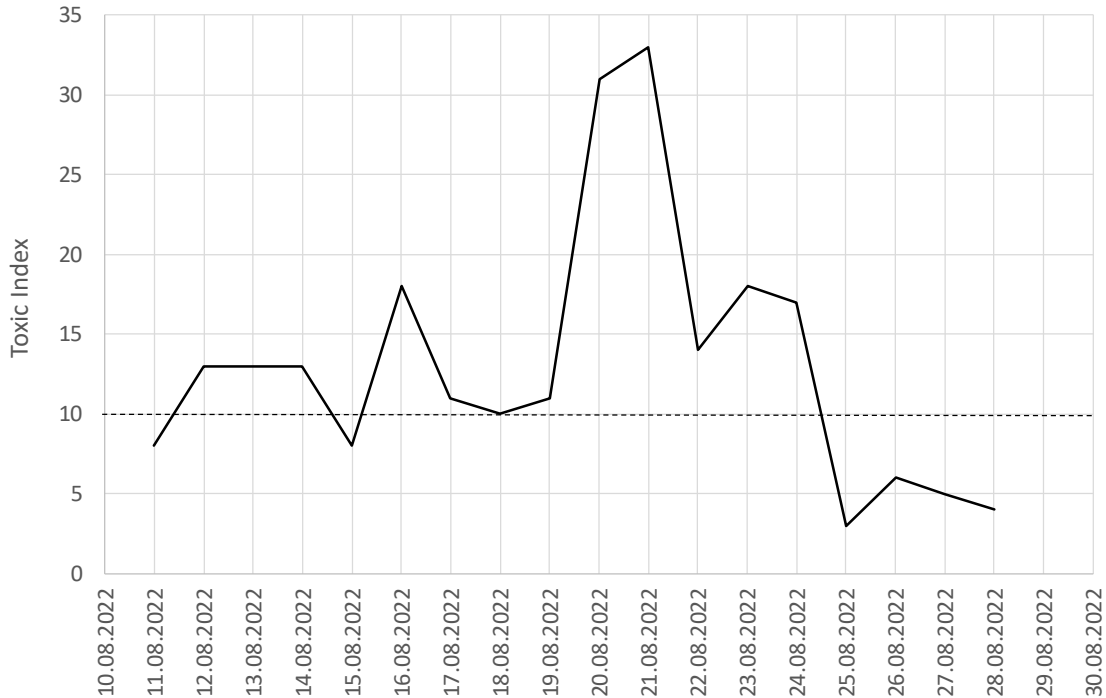
Die im Labor der BfG mit dem Test nach DIN 38412-30 untersuchte Tagesmischprobe der Messstelle Frankfurt (Oder) vom 09.08.2022 / 10.08.2022 zeigte eine Daphnientoxizität von  $G_D$  16 (Toxizität bis zu einer 16-fachen Verdünnung) und in der Probe vom 11.08.2022 / 12.08.2022 einen  $G_D$ -Wert von 32.

Eine am 06.09.2022 aus dem Oder-Spree-Kanal entnommene Probe, in der die Brackwasseralge *Prymnesium parvum* in hohen Abundanzen enthalten war, zeigte eine Daphnientoxizität mit einem  $G_D$ -Wert von 8. In der filtrierten Probe wurde mit einem  $G_D$ -Wert von 4 eine reduzierte Toxizität gemessen. Dies könnte darauf hindeuten, dass toxische Stoffe zu einem Teil partikulär gebunden vorlagen, d. h. entweder assoziiert an Schwebstoffen oder in der Biomasse der Proben enthalten waren (u. a. Algen).

In den parallel aufgenommenen Begleitparametern (pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Leitfähigkeit/Salinität, Ammoniumkonzentration) wurden mit Ausnahme der hohen Leitfähigkeit von 2.100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  keine Auffälligkeiten festgestellt, die für das Fischsterben als ursächlich angesehen werden.

In allen mit dem Grünalgen- und Leuchtbakterientest untersuchten Wasserproben wurden keine hemmenden Wirkungen ermittelt.

**Abbildung 10 Daphnientoxizität im Daphnientoximeter an der Messstation Hohenwutzen I im Zeitraum 05.08.2022 bis 30.08.2022. Die Alarmschwelle des Toxizitätsindex  $TI_{\max}$  (Toxic Index) liegt bei 10**



**Fazit:** In den eingesetzten Biotesten wurden nur gegenüber den Wasserflöhen adverse bis letale Effekte verzeichnet; diese traten sowohl im Daphnienmonitor, als auch in den Untersuchungen mit dem genormten Biotest auf. Gegenüber den Leuchtbakterien und Grünalgen gab es keine Hemmwirkungen. Die toxischen Stoffe scheinen sowohl gelöst vorzuliegen, als auch an Schwebstoffen/Biomasse assoziiert. Die gemessenen Begleitparameter scheiden als Ursache aus. Die festgestellten Wirkungen gegenüber den Daphnien (Wasserproben Frankfurt (Oder) und Daphnienmonitor Hohenwutzen I) traten komplementär zum auftretenden Fischsterben auf, hielten aber zeitlich länger an.

## 2.5 Phytoplankton

### 2.5.1 Häufigkeit und Ausbreitung des Phytoplanktons und *Prymnesium parvum*

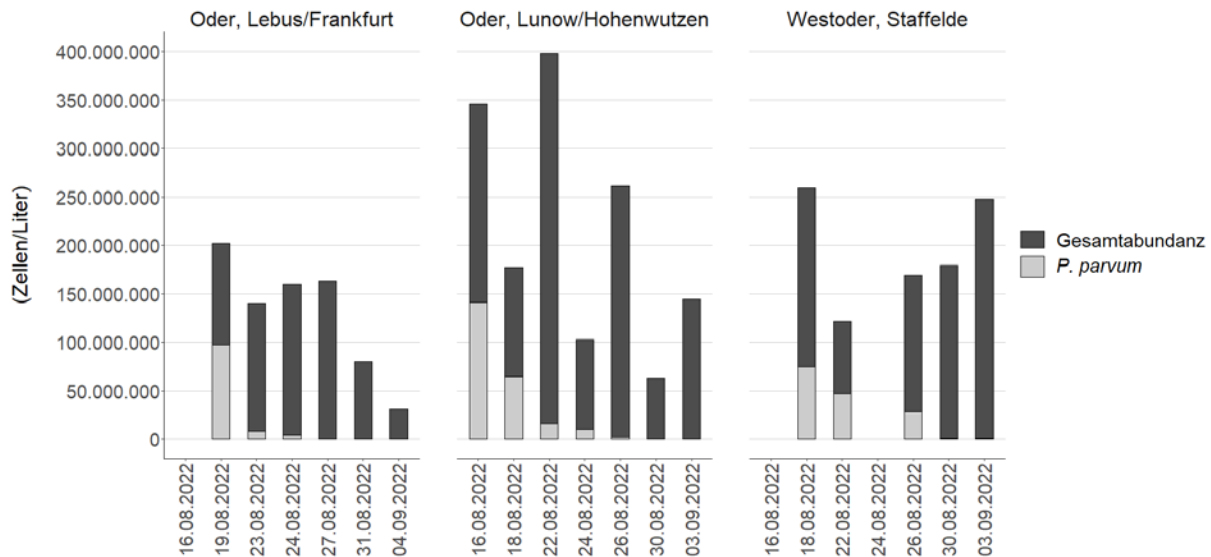
Die Zusammensetzung und Abundanz (Häufigkeit) des Phytoplanktons (frei im Wasser schwebende Algen) in der Oder wurde im Zeitraum vom 16.08.2022 bis 04.09.2022 an drei Probestellen systematisch erfasst: Frankfurt bei Lebus, Lunow und in der Westoder bei Staffelde. Zusätzlich wurden Proben von der Messstation Hohenwutzen II (nahe Lunow) genommen.

Die Ergebnisse zeigen an der Probestelle Frankfurt (Oder) ein Maximum der Abundanzen des Phytoplanktons am 19.08.2022 mit 203 Mio. Zellen pro Liter. Davon entfielen 97 Mio. Zellen pro Liter auf *Prymnesium parvum* (Abbildung 11). In Hohenwutzen wurde am 16.08.2022 eine



maximale Zellzahl von *Prymnesium parvum* von 141 Mio. Zellen pro Liter festgestellt. Dies war der im o.g. Zeitraum an den drei Probestellen maximal gemessene Wert auf dem Höhepunkt der Algenblüte. Nach dem 19.08.2022 sanken die Abundanzen von *Prymnesium parvum* an allen drei Probestellen kontinuierlich ab.

**Abbildung 11 Gesamtabundanz des Phytoplanktons und Abundanz von *Prymnesium parvum* in der Oder**



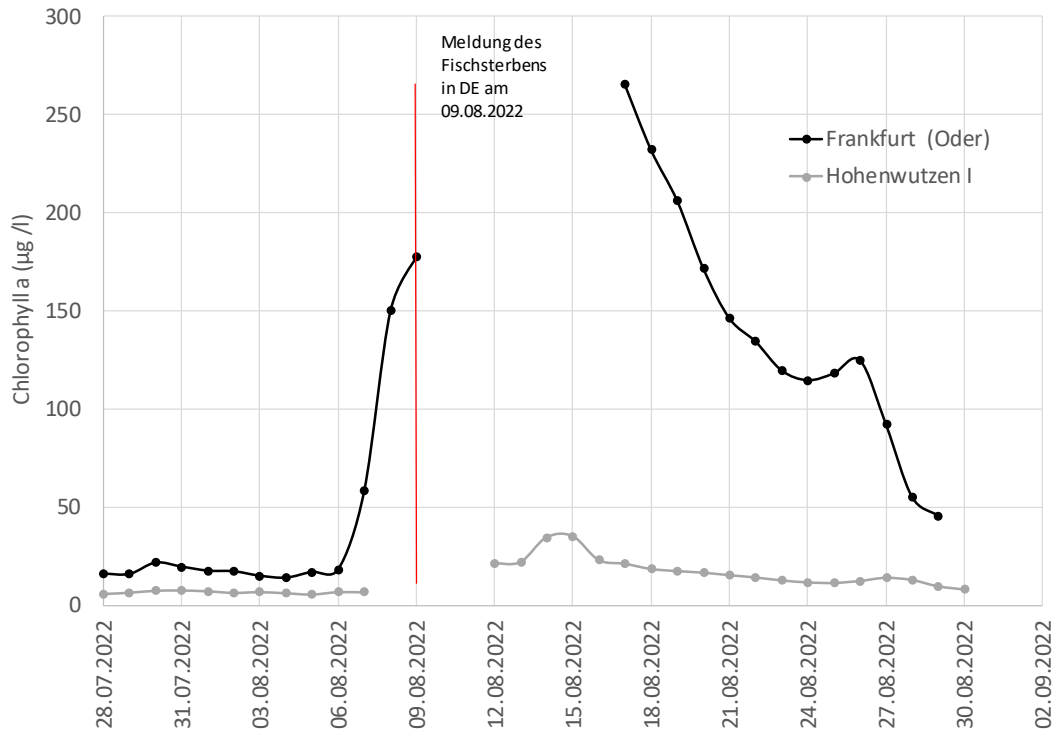
Durch Schleusungen und Ausleitungen sind die *Prymnesium*zellen auch in Nebengewässer der Oder gelangt und teilweise dort mangels Strömung verblieben. So fanden sich über einen Zeitraum mindestens ab 27.08.2022 bis 04.09.2022 über 50 Mio. Zellen pro Liter im Oder-Spree-Kanal in Eisenhüttenstadt. In die Wriezener Alte Oder im Oderbruch ist die *Prymnesium*blüte vermutlich über die Überleitung Reitwein, den Förstersee und den Quappendorfer Kanal gelangt, von wo ebenfalls Fischsterben berichtet wurden.

Eine dezidierte Bestandsaufnahme der Algenzusammensetzung und -biomasse vor dem 16.08.2022 liegt nicht vor. Ein Indikator für das Vorkommen von Algen ist das Chlorophyll a. Dieses wird an den Messstationen Frankfurt (Oder) und Hohenwutzen I kontinuierlich gemessen (Abbildung 12).

An der Messstation Frankfurt (Oder) zeigte sich ein deutlicher Anstieg der Chlorophyll a Konzentration beginnend am 07.08.2022 von 70 µg/l auf mehr als 300 µg/l. Das Anfangsniveau vor dem 07.08.2022 wurde im Betrachtungszeitraum nicht wieder erreicht.

An der Messstation Hohenwutzen I lässt sich im gleichen Zeitraum ebenfalls ein Anstieg der Chlorophyll a Konzentration verzeichnen, welcher allerdings deutlich geringeren Umfang hatte. Die Verdünnung des Chlorophyll a im Oder-Wasser durch die oberhalb einmündende Warthe dürfte hierfür mitverantwortlich sein.

**Abbildung 12 Chlorophyll a Konzentrationen an den Messtationen Frankfurt (Oder) und Hohenwutzen I im Zeitraum 28.07.2022 bis 30.08.2022**



Anhand hoch aufgelöster Satellitenbilder lässt sich die zeitliche und räumliche Ausdehnung von Algenblüten im Gewässerverlauf nachvollziehen. Satellitenbilder ermöglichen auch retrospektiv die Algenausbreitung in der Oder zu betrachten. Hierzu sind Auswertungen in Vorbereitung, die nicht Teil dieses Berichtes sind.

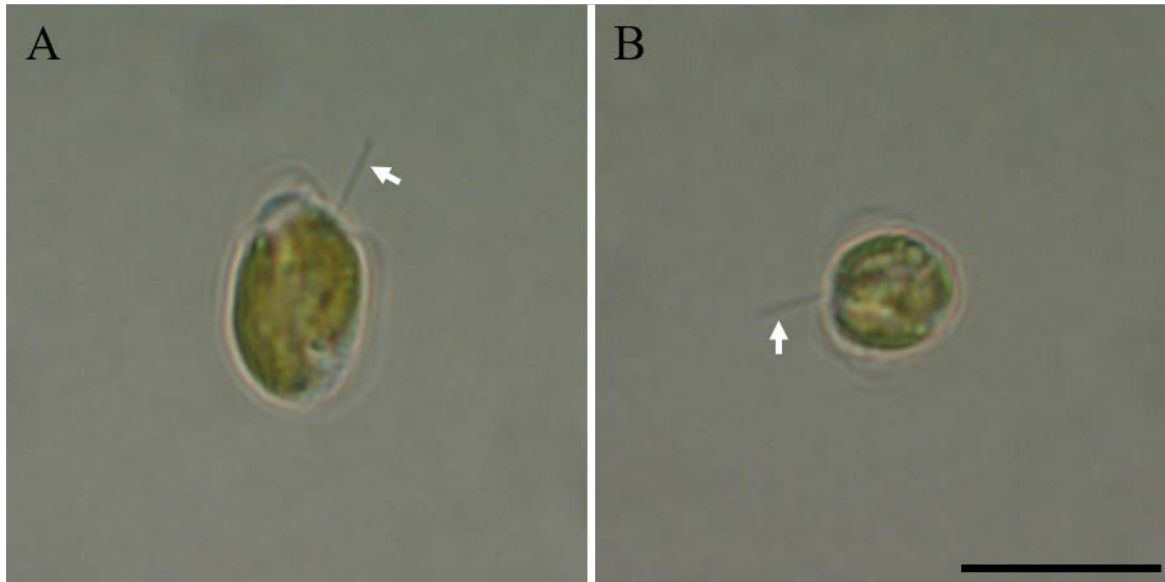
### 2.5.2 Brackwasseralge *Prymnesium parvum*

In der taxonomischen Zusammensetzung des Phytoplanktons konnten Individuen der Art *Prymnesium parvum* identifiziert werden. Diese Art wurde in Deutschland von drei unabhängigen Institutionen lichtmikroskopisch bestimmt und später durch die BfG auch molekularbiologisch eindeutig nachgewiesen. Hierfür wurden Einzelorganismen aus Anreicherungskulturen entnommen und ihre DNA extrahiert. Die nachfolgende Sequenzierung der DNA gemäß Sanger-Sequenzierung ergab den eindeutigen molekularbiologischen Nachweis. Es steht somit eine Methodik zur Verfügung, mit der auch ohne mikroskopischen Nachweis *Prymnesium parvum* in Umweltproben innerhalb eines Tages detektiert werden kann.

*Prymnesium parvum* ist ein planktischer, salzliebender, einzelliger, ellipsoider Flagellat (Abbildung 13), der insbesondere unter Brackwasserbedingungen vorkommt, sich aber unter geeigneten Bedingungen (insbes. hoher Salzgehalt) auch in Binnengewässern vermehren kann. Einige von *Prymnesium parvum* produzierte chemische Verbindungen (Prymnesine) sind vor allem für Fische aber auch für andere Wasserbewohner wie Amphibien, Schnecken etc. giftig. Bei Fischen zerstören

Prymnesine die Funktion des Kiemengewebes. Das Massenaufreten dieser Alge führte bereits weltweit zur Zerstörung lokaler Fisch- und Schalentierpopulationen (z.B. Roelke et al. 2016).

**Abbildung 13** Lichtmikroskopische Aufnahmen zweier Zellen von *Prymnesium parvum*. Beide Zellen zeigen die Geißeln (um den Zellkörper anliegend) und das für die *Haptophyceae* charakteristische, stilettartig gestreckte Haptonema (Pfeil). A = Ovale Form. B = Runde Form. Messbalken = 10 µm. Foto: D. Mora, BfG.



In Deutschland konnte *Prymnesium parvum* gemäß den Monitoringdaten zur Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie in Schleswig-Holstein im Bereich zweier Strandseen (1977 und 2004), in Sachsen-Anhalt in einem Tagebaurestsee (2020) und in Mecklenburg-Vorpommern (2009 und 2021) nachgewiesen werden. In den Küstengewässern der Ostsee von Mecklenburg-Vorpommern wurde *Prymnesium parvum* in den Jahren 2008 bis 2015 nachgewiesen. Diese Vorkommen haben nicht zu einer Algenblüte beigetragen und kein Fischsterben ausgelöst.

### 2.5.3 Algentoxine

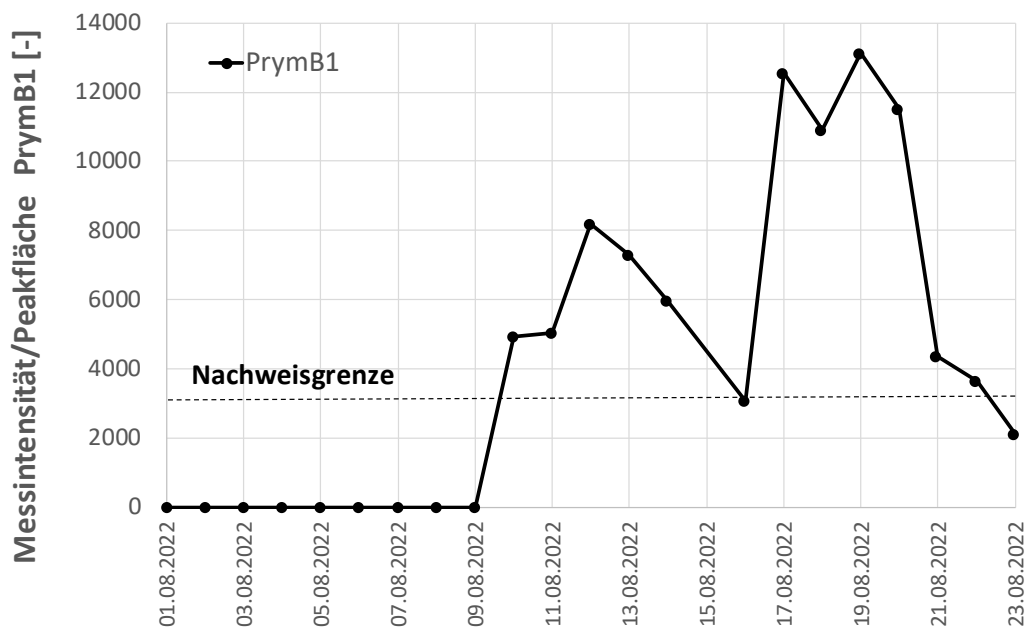
Die Analysen der Algenzusammensetzung in den Oderproben weisen eine vergleichsweise hohe Abundanz der Brackwasser­alge *Prymnesium parvum* auf (siehe Kapitel 2.5.2). Die toxische Wirkung von *Prymnesium parvum* auf Fische, aber auch auf verschiedene andere Organismen, wird auf eine Gruppe chemischer Verbindungen zurückgeführt, die Prymnesine genannt werden (Svenssen et al., 2019). Die ökotoxikologische Wirkung der einzelnen Toxine auf verschiedene Organismen ist bislang nicht genau bekannt. So kann die Toxinproduktion durch die Wachstumsphasen der Algen und Umweltbedingungen stark beeinflusst werden (Binzer et al., 2019; Svenssen et al., 2019). Für die Prymnesin-Toxine sind keine Bewertungskriterien bekannt.

Während in den gefilterten Wasserproben keine gelöst vorliegenden Prymnesine detektierbar waren, konnten im Ereigniszeitraum in den untersuchten Filtrerrückständen mit der Algenbiomasse

eindeutig zwei Prymnesine vom Typ B als auch Microcystine nachgewiesen werden. Da für Prymnesine keine Referenzstandards verfügbar sind, konnten für die detektierten Prymnesine nur die Messintensitäten (Peakflächen) bestimmt werden, die keine Aussagen über die absoluten Konzentrationen, aber über die relativen Unterschiede der Prymnesin Konzentrationen zulassen. In Abbildung 13 sind die gemessenen Intensitäten eines der detektierten Prymnesine (Prymnesin B1) in der Algenbiomasse aus den Tagesmischproben der Messstation Hohenwutzen II im Zeitraum 01.08.2022 bis 23.08.2022 dargestellt. Auffällig ist, dass erst ab dem 10.08.2022 Positivbefunde vorliegen und der Intensitätsverlauf Ähnlichkeiten mit dem Verlauf der Daphnientoxizität (Abbildung 10) aufweist.

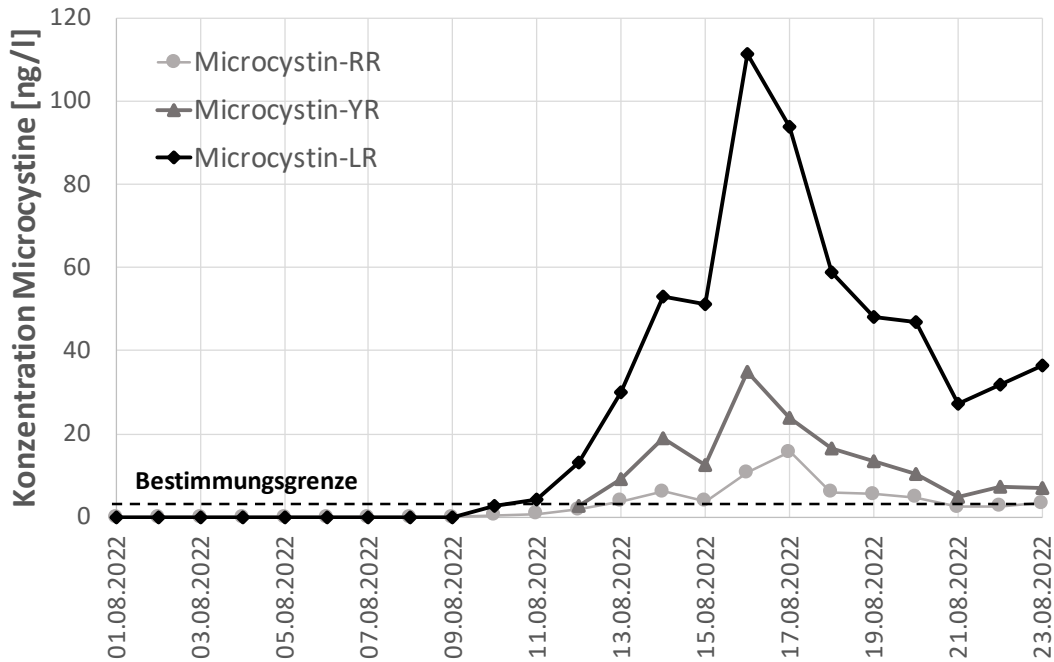
Die Analyse der Algentoxine nach Binzer et al., 2019 umfasste neben den Prymnesinen auch Microcystine, die durch Blaualgen (Cyanobakterien) gebildet werden. Auch die Microcystine waren ab dem 10.08.2022. nachweisbar (Abbildung 14). Das Konzentrationsmaximum wurde um den 16.08.2022 erreicht.

**Abbildung 13** Zeitlicher Verlauf der Messintensität der von *Prymnesium parvum* gebildeten Algentoxine (Prymnesine Typ B) an der Messstation Hohenwutzen II <sup>6</sup>



<sup>6</sup> Wegen nicht erhältlicher Referenzstandards wird die Messintensität als einheitenlose Peakfläche angegeben.

**Abbildung 14** Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen in Nanogramm pro Liter (ng/l) der von Cyanobakterien gebildeten Microcystine an der Messstation Hohenwutzen II



**Fazit:** Der Nachweis von Pymnesin B1 in den Filterrückständen mit der Algenbiomasse ist ein Beleg für das Auftreten von Algentoxinen in der Oder.

Die festgestellten Microcystin-Konzentrationen (Abbildung 14) waren zu gering (ng/l), um fischtoxische Wirkung entfalten zu können (z.B. Malbrouck & Kestemont (2006)). Auch der Microcystin-Grenzwert für Trinkwasser von 1 µg/l wurde nicht erreicht.

## 3 Hypothesen und Schlussfolgerungen

### 3.1 Ergebnisse zu verschiedenen Hypothesen für das Fischsterben

Es gab aus der Fachwelt und aus der Presse bzw. der Öffentlichkeit unterschiedliche Vermutungen zu den Ursachen für das Fischsterben. Aufgrund der oben dargestellten Fakten und Daten kann auf die wesentlichen Hypothesen wie folgt reagiert werden:

- **Prymnesinvergiftung aufgrund einer Algenblüte**  
Die derzeit wahrscheinlichste Hypothese ist, dass das Fischsterben durch Algentoxine (Prymnesine) der Brackwasserualge *Prymnesium parvum* verursacht wurde. Diese Alge hat sich in der Oder massenhaft vermehrt und die Zellzahlen lagen in einem Bereich, in dem von dieser Art verursachte Fischsterben in der Literatur beschrieben wurden (>20 Mio. Zellen/l). Zudem waren zwischen dem 10.08.2022 und 23.08.2022 Prymnesine in den Algen aller untersuchter Proben aus der Oder bei Hohenwutzen nachweisbar.
- **Hoher osmotischer Druck in den Fischen aufgrund der angestiegenen Leitfähigkeit**  
Die erhöhte Leitfähigkeit von mehr als 1.900  $\mu\text{S}/\text{cm}$  an der Messstation Frankfurt (Oder), die durch die eingetragenen Salze verursacht wurde, ist nicht ausreichend, um ein Fischsterben in diesem Ausmaß auszulösen. Allerdings kann erheblicher Stress für die Fische durch die erhöhte Leitfähigkeit angenommen werden.
- **Einträge von bislang unbekanntem organischen Stoffen**  
Mittels Non-Target-Screening (NTS) wurden unbekannte Stoffe detektiert, deren Intensitäten im Ereigniszeitraum Auffälligkeiten aufwiesen. Für fünf der insgesamt 69 priorisierten Verbindungen wurden konkrete Substanzvorschläge abgeleitet, darunter die Substanzen o,o'-Diethylthiophosphat (Zwischenprodukt bei der Herstellung von Insektiziden) und Hexamethoxymethylmelamin (für die Herstellung von Lacken verwendet) sowie Dichlor- und Trichlorphenolsulfonsäuren, die mit der Herstellung von 2,4-D in Verbindung stehen könnten. Inwieweit diese Substanzen das Fischsterben befördert haben, kann derzeit nicht beurteilt werden. Hierzu sind weitere Untersuchungen erforderlich.
- **Einträge von 2,4-D, 2,6-D und 2,4,6-T**  
Das Herbizid 2,4-D sowie 2,6-D und 2,4,6-T wurden in nennenswerten Mengen Anfang August in der Oder gemessen. Hierbei handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um industrielle Einleitungen, da 2,6-D und 2,4,6-T bekannte technische Nebenprodukte der Herstellung von 2,4-D sind. Aufgrund der in der Literatur vorhandenen Daten zur Toxizität ist eine akute Fischtoxizität nicht ableitbar.
- **Einträge von Oxidationsmitteln**  
Die Messergebnisse lieferten keine Hinweise darauf, dass die erhöhten Sauerstoffgehalte in der Oder auf den Eintrag von Oxidationsmitteln aus dem Bereich der Desinfektion oder Bleiche zurückzuführen sind. Auffällig war lediglich eine leichte Erhöhung der Konzentrationen von Perchlorat parallel zur Erhöhung der Leitfähigkeit bzw. der Salzkonzentration. Die Konzentrationen von Perchlorat lagen jedoch Größenordnungen unterhalb der akuten Toxizität für Fische. Die erhöhten Sauerstoffgehalte und ihre tagesperiodischen Schwankungen lassen sich ebenso wie die erhöhten pH-Werte durch die Algenblüte erklären.

- **Eintrag von bekannten fischtöxischen Stoffen wie Nervengifte/Kampfstoffe**  
Das Verdachtsscreening, ein so genanntes Suspect-Screening der Non Target-Daten auf (ca. 90) fischtöxische Stoffe ergab keine Anhaltspunkte für deren Vorkommen. Daher kann diese Hypothese nicht durch Messdaten belegt werden. Allerdings kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass andere ggfs. auch bisher unbekannte, fischtöxische Substanzen eingetragen wurden, deren Vorkommen nicht überprüft wurde, weil sie messtechnisch nicht erfassbar waren.
- **Erhöhte Ammoniak-Konzentrationen**  
Die in den Proben von Anfang August aus Hohenwutzen I und Frankfurt (Oder) gemessenen Konzentrationen an Ammonium, Nitrit und Nitrat lagen entweder unter den Bestimmungsgrenzen oder knapp darüber. Trotz der gleichzeitig hohen pH-Werte ist es daher höchst unwahrscheinlich, dass erhöhte Ammoniak-Konzentrationen das Fischsterben auslösten.
- **Erhöhte Quecksilber- bzw. Schwermetalleinträge in die Oder**  
Eine Erhöhung der Quecksilberkonzentrationen und auch der anderen Metalle war in den Proben von Hohenwutzen I, II und Frankfurt (Oder) nicht zu beobachten. Alle gemessenen Quecksilberkonzentrationen lagen innerhalb oder nur leicht über der geltenden zulässigen Höchstkonzentration der OGeWV und können daher als direkte Ursache für das Fischsterben ausgeschlossen werden. Auch die in Fischen gemessenen Quecksilberkonzentrationen schließen eine akute Quecksilbertoxizität aus.
- **Eintrag von Natronlauge und Persulfaten**  
Der Anstieg der Natriumkonzentrationen korrelierte mit der Chloridkonzentration. Dies spricht für einen Eintrag von Natriumchlorid und nicht für einen Eintrag von Natronlauge, wie sie z.B. in Papierfabriken anfällt. Im Vergleich zum Juli waren keine erhöhten Sulfatkonzentrationen zu beobachten. Der Anstieg der pH-Werte war, das belegten die ausgeprägten Tag-Nacht-Schwankungen, auf das Algenwachstum und nicht auf den Eintrag von Natronlauge zurückzuführen.
- **Erhöhte Einträge von Mesitylen oder Cyanid**  
Weder Mesitylen noch Cyanid waren oberhalb der Bestimmungsgrenzen nachweisbar. Ein Beitrag zu dem Fischsterben ist daher sehr unwahrscheinlich.

## 3.2 Schlussfolgerungen

Das Fischsterben an der Oder war kein typisches Fischsterben wie es an vielen Gewässern in den häufig trockenen Spätsommerwochen durch Sauerstoffdefizite - auch in Verbindung mit einer Algenvermehrung stattfinden kann. Die vorliegenden Erkenntnisse deuten darauf hin, dass das Oder-Fischsterben durch multikausale Wirkmechanismen ausgelöst wurde. Die hohe Salzkonzentration in der Oder begünstigte das rasante Wachstum der Brackwasseralge *Prymnesium parvum* auf eine sehr hohe Individuendichte. Infolge dieses Wachstums kam es in der Oder temporär zu ungewöhnlich hohem Sauerstoffgehalt, gestiegenem pH-Wert sowie hohen Chlorophyll a-Konzentrationen. Die gefundene Algenart produziert giftige Stoffe, die in der Oder nachgewiesen wurden.

Die auch zukünftig zu erwartenden klimatischen Bedingungen mit intensiver Sonneneinstrahlung, hohen Temperaturen, Verdunstung und geringen Niederschlägen werden weiterhin zu ansteigenden Konzentrationen von im Wasser gelösten Stoffen führen. Technische Lösungen zur Speicherung und Mengenbewirtschaftung können höchstens kurzfristig ausgleichen. Um Belastungen durch Stoffe in hohen Konzentrationen auf ein für das Ökosystem verträgliches Maß zu reduzieren, sollten folgende Fragen intensiver behandelt und folgende Schritte geprüft werden:

- Was sind die wachstumsfördernden Umweltbedingungen für die Brackwasseralge *Prymnesium parvum* und wie kann eine Massenentwicklung mit Toxinbildung vermieden werden?
- Wie können die vorhandenen Warn- und Alarmpläne auf nationaler und internationaler Ebene angepasst werden, um frühzeitige Informationen und Warnungen, auch grenzüberschreitend, zu gewährleisten, Schäden vorzubeugen oder zu minimieren?
- An welchen Stellen sollten Messeinrichtungen ergänzt werden und welche zusätzlichen Untersuchungen könnten dafür sorgen, frühzeitig Anzeichen für eine Gefährdung des Ökosystems zu erkennen und dieser entgegenzuwirken?
- Vorhandene Genehmigungen für Einleitungen von Stoffen in Gewässer sollten hinsichtlich notwendiger Einschränkungen in Hinblick auf die Faktoren, die zu dem Fischsterben führten, überprüft werden.

Um die Resilienz des Ökosystems mit seinen Lebensgemeinschaften wiederherzustellen und dauerhaft zu sichern, sind neben den Einleitungen auch weitere, besonders hydromorphologische Veränderungen an der Oder und die Nutzungen neu zu bewerten.



## 4 Literaturhinweise

Alhelou, R., Seiwert, B., & Reemtsma, T. (2019). Hexamethoxymethylmelamine—a precursor of persistent and mobile contaminants in municipal wastewater and the water cycle. *Water research*, 165, 114973.

BfG – Bundesanstalt für Gewässerkunde (2022). Informationsplattform Undine: Odergebiet. <https://undine.bafg.de/oder/odergebiet.html>

Binzer, S. B., Svenssen, D. K., Daugbjerg, N., Alves-de-Souza, C., Pinto, E., Hansen, P. J., ... & Varga, E. (2019). A-, B- and C-type prymnesins are clade specific compounds and chemotaxonomic markers in *Prymnesium parvum*. *Harmful Algae*, 81, 10-17.

Boyle, T.P. (1980). Effects of the aquatic herbicide 2,4-D DMA on the ecology of experimental ponds. *Environ. Pollut. A* 21, 35–49.

Deutsch-Polnische Grenzgewässerkommission (2021). Bericht über die Beschaffenheit der deutsch - polnischen Grenzgewässer 2019 der Arbeitsgruppe W2 „Gewässerschutz“, 1-72. <https://www.wasserblick.net/servlet/is/214329/>

Efsa (2014). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance 2,4-D. *EFSA Journal* 2014; 12(9), 3812.

Finckh, S., Beckers, L. M., Busch, W., Carmona, E., Dulio, V., Kramer, L., ... & Brack, W. (2022). A risk based assessment approach for chemical mixtures from wastewater treatment plant effluents. *Environment International*, 164, 107234.

IKSO – Internationale Kommission zum Schutz der Oder vor Verunreinigung (2022). Internationaler Warn- und Alarmplan für die Oder. <http://www.mkoo.pl/index.php?mid=4&aid=540&lang=DE>

Jewell, K. S., Kunkel, U., Ehlig, B., Thron, F., Schlüsener, M., Dietrich, C., ... & Ternes, T. A. (2020). Comparing mass, retention time and tandem mass spectra as criteria for the automated screening of small molecules in aqueous environmental samples analyzed by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 34(1), e8541.

LfU – Landesamt für Umwelt Brandenburg (2022). Aktuelle Daten aus den Messstationen des Landes Brandenburg: Hohenwutzen. <https://lfu.brandenburg.de/lfu/de/aufgaben/wasser/fliessgewaesser-und-seen/gewaesserueberwachung/wasserguetemessnetz/hohenwutzen/>

LfU – Landesamt für Umwelt Brandenburg (2022): Aktuelle Daten aus den Messstationen des Landes Brandenburg: Frankfurt/Oder. <https://lfu.brandenburg.de/lfu/de/aufgaben/wasser/fliessgewaesser-und-seen/gewaesserueberwachung/wasserguetemessnetz/frankfurt-oder/>

Malbrouck, C., & Kestemont, P. (2006). Effects of microcystins on fish. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 25(1), 72-86.

- OGewV (2016). Verordnung zum Schutz der Oberflächengewässer. BGBl. I Nr. 28 vom 23.06.2016 S. 1373.
- Roelke, D. L., Barkohh, A., Brooks, B. W., Grover, J. P., Hambright, K. D., LaClaire II, J. W., Moeller, P. D. R., & Patino, R. (2016). A chronicle of a killer alga in the west: ecology, assessment, and management of *Prymnesium parvum* blooms. *Hydrobiologia* 764, 29-50.
- Sura, S., Waiser, M., Tumber, V., Farenhorst, A. (2012). Effects of herbicide mixture on microbial communities in prairie wetland ecosystems: a whole wetland approach. *Sci. Total Environ.* 435–436, 34–43.
- Svenssen, D. K., Binzer, S. B., Medić, N., Hansen, P. J., Larsen, T. O., & Varga, E. (2019). Development of an indirect quantitation method to assess ichthyotoxic b-type prymnesins from *Prymnesium parvum*. *Toxins*, 11(5), 251.
- Theodorakis et al., (2006). Perchlorate effects in fish. In R.J. Kendall and P. Smith (Eds.), Perchlorate Ecotoxicity. SETAC of North America.
- Trumpolt, C. W., Crain, M., Cullison, G. D., Flanagan, S. J., Siegel, L., & Lathrop, S. (2005). Perchlorate: sources, uses, and occurrences in the environment. *Remediation Journal: The Journal of Environmental Cleanup Costs, Technologies & Techniques*, 16(1), 65-89.
- Wong, P.K. (2000). Effects of 2,4-D, glyphosate and paraquat on growth, photosynthesis and chlorophyll-a synthesis of *Scenedesmus quadricauda* Berb 614. *Chemosphere* 41, 177–182.
- World Health Organization. (2020). Cyanobacterial toxins: microcystins. background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality and guidelines for safe recreational water environments. *World Health Organization: Geneva, Switzerland*.