

2015

oekotoxzentrum
centre ecotox



Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie
Centre Suisse d'écotoxicologie appliquée
Eawag-EPFL

EQS - Vorschlag des Oekotoxentrums für: *Benzotriazol*

Ersterstellung: 12.03.2010 (Stand der Datenrecherche),
10.05.2010 (Einarbeitung des Gutachtens)

1. Aktualisierung: 04.12.2015 (Stand der Datenrecherche)
23.11.2016 (Einarbeitung des Gutachtens)

1. Qualitätskriterien-Vorschläge

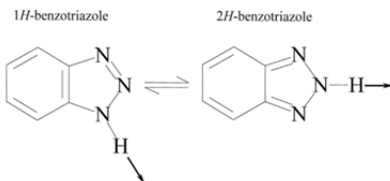
CQK (AA-EQS): 19 µg/L (vor Aktualisierung 30 µg/L)

AQK (MAC-EQS): 158 µg/L (vor Aktualisierung 120 µg/L)

Das chronische Qualitätskriterium (CQK \triangleq AA-EQS) und das akute Qualitätskriterium (AQK \triangleq MAC-EQS) wurden nach dem TGD for EQS der Europäischen Kommission (EC, 2011) hergeleitet. Damit die Dossiers international vergleichbar sind, wird im Weiteren die Terminologie des TGD verwendet.

2. Physikochemische Parameter

Tab. 1: Geforderte Identitäts- und physikochemische Parameter nach dem TGD for EQS für Benzotriazol. Zusätzliche Eigenschaften wurden kursiv angegeben. Die angegebenen Werte wurden zwischen experimentellen Werten (exp) und abgeschätzten, modellierten Werten (est) unterschieden.

Eigenschaften	Wert	Referenz
IUPAC Name	1H-Benzotriazol	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008)
<i>Produktgruppe</i>	Industrie- und Haushaltschemikalien	
Strukturformel		Roth <i>et al.</i> 1999
1H-Benzotriazol (CAS: 95-14-7)		
2H-Benzotriazol (CAS: 273-02-9)		
CAS-Nummer	95-14-7 für 1H-Benzotriazol	ECHA Website
EINECS-Nummer	202-394-1	ECHA Website
Summenformel	C ₆ H ₅ N ₃	ECHA Website
SMILES-code	c1ccc2nnnc2c1	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008)
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	119.13	ECHA Website
Schmelzpunkt (°C)	100 (exp)	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008), SRC PhysProp Database
Siedepunkt (°C)	350 (exp)	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008), SRC PhysProp Database
Dampfdruck (Pa)	0.00328(est)	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008), SRC PhysProp Database
Henry's-Konstante (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	0.0149 (est)	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008), SRC PhysProp Database
Wasserlöslichkeit (mg·L ⁻¹)	19800 (exp); 5957-30294(est)	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008), SRC PhysProp Database
pK _a	8.37 (exp) 8.2 (exp – mittels potentiometrischer Titrationsmethode)	SRC PhysProp Database Hart <i>et al.</i> 2004
<i>n</i> -Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient(log K _{ow})	1.44 (exp); 1.17 (KOWWIN, est) 1.23 (exp – mittels Schüttelmethode)	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008), SRC PhysProp Database Hart <i>et al.</i> 2004
Boden/Wasser Verteilungskoeffizient (K _d)	0.086 – 0.782 für verschiedene Böden	Hart <i>et al.</i> 2004

Eigenschaften	Wert	Referenz
Verteilungskoeffizient zwischen dem organischen Kohlenstoff im Boden/Sediment und Wasser ($\log K_{oc}$)	1.72 (MCI, est); 1.69 (exp) 1.5-1.9 für verschiedene Böden	EPI Suite 4.0 (US EPA 2008) Hart <i>et al.</i> 2004
Verteilungskoeffizient zwischen suspendierter Materie und Wasser ($K_{susp-water}$)	Es konnten keine Werte recherchiert werden	-
Biologische Abbaubarkeit	Kein biologischer Abbau in OECD 302A Test nach GLP (20- 20.5 °C, pH 7.7-8.8) Halbwertszeiten von 29-315 Tagen je nach experimentellen Bedingungen	Report datiert 1994, zitiert auf der ECHA Website Alotaibi <i>et al.</i> 2015 und Referenzen darin
Hydrolysestabilität	Nach 5 Tagen bei 50°C fand bei pH 4,7, und 9 keine Hydrolyse statt (Test nach OECD TG 111 und GLP)	Report datiert 2013, zitiert auf der ECHA Website
Photolysestabilität	Halbwertszeit = 9 Tage unter simuliertem Sonnenlicht (783.73 W/m ²) bei pH 6.7 und 32°C. Halbwertszeit = 2.6 h unter UV-Bestrahlung, aber weniger als 5% Verlust nach 10 Tagen unter simuliertem Sonnenlicht (ohne UV) bei pH 3, 7 und 10.	Weidauer <i>et al.</i> 2016 Liu <i>et al.</i> 2011

3. Allgemeines

Benzotriazol kommt in zwei tautomeren Formen vor, als 1H-Benzotriazol und als 2H-Benzotriazol (CAS: 273-02-9). Unter umweltrelevanten Bedingungen ist der 1H-Zustand allerdings energetisch bevorzugt, so dass nur 1H-Benzotriazol relevant ist (US-EPA 1977).

Anwendung: Benzotriazol wird als Korrosionsschutz in Spülmittel, Kühlflüssigkeiten, Frostschutzmitteln und Enteisungsmitteln eingesetzt (Hinterbuchner 2006).

Wirkungsweise: Seeland *et al.* (2012) vermuten, dass Benzotriazol aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu den Auxinen und Cytokininen (Pflanzenhormone) mit der hormonellen Regulation interferiert, was zu Wachstumsinhibition führen und Wurzelschäden verursachen könnte (siehe auch Davis 1954, Wu *et al.* 1998). Hinweise auf eine hormonelle Wirkung in Fischen existieren ebenfalls (Tangtian *et al.* 2012).

Analytik: In der Schweiz wurden für einer Studie 12 Flüsse in den Jahren 2003-2004 beprobt und eine mediane Konzentration von 1 µg/L für Benzotriazol gemessen. Die Bestimmungsgrenze lag bei 25 ng/L (Giger *et al.* 2006). Mittlerweile liegen die Bestimmungsgrenzen nach Festphasen-Extraktion und nachgeschalteter Analyse mittels Massenspektrometrie im Bereich von 10 ng/L für Grundwasser,

25 ng/L für Rohabwasser (Weber *et al.* 2009) und 11 ng/L für Oberflächengewässer (van Leerdam *et al.* 2009).

Stabilität:

Photolyse scheint im Vergleich zur Hydrolyse und dem biologischen Abbau ein relevanter Abbaupfad von Benzotriazol zu sein (vgl. Tab. 1). Weidauer *et al.* (2016) bestimmten eine Halbwertszeit von 9 Tagen unter simuliertem Sonnenlicht (783.73 W/m²) bei pH 6.7 und 32°C. Die gebildeten Photoprodukte zeichnen sich laut Autoren durch eine geringe Persistenz in der Umwelt aus. Liu *et al.* 2011 bestimmten unter künstlicher UV-Einstrahlung eine Halbwertszeit von 2.6 Stunden. Unter Verwendung von simuliertem Sonnenlicht ohne UV-Anteil bauten sich innerhalb von 10 Tagen aber weniger als 5% ab. Der Abbau scheint also vor allem von der UV-Absorption abzuhängen. So zeigte sich auch ein verringerter photolytische Abbau von Benzotriazol mit steigenden pH-Werten aufgrund der zunehmenden Ionisierung ($pK_s \approx 8.2$) und einer damit einhergehenden geringeren UV-Absorption (Hem *et al.* 2003). Die Strahlungsintensität und der UV-Anteil in typischen Biotests ist für gewöhnlich aber weitaus geringer als in Sonnenlicht oder Versuchen mit simuliertem Sonnenlicht. Unter den Bedingungen typischer Biotests und unter Verwendung moderater Lichtbestrahlung, kann daher auch bei längerfristigen Untersuchungen ohne Erneuerung der Testsubstanz (statischer Ansatz), davon ausgegangen werden, dass die Testkonzentrationen stabil bleiben. Eine analytische Verifizierung der Testkonzentration ist somit nicht für die Validität eines statischen Tests bis zu einer Dauer von 7 Tagen, oder bei Tests in denen die Testsubstanz kontinuierlich oder periodisch (durchfluss oder semi-statisch) erneuert wurde, erforderlich. Bei grösseren Abweichungen von Effektkonzentrationen basierend auf nominalen oder gemessene Konzentrationen, sollten die analytisch geprüften Werte allerdings bevorzugt werden.

Existierende EQS: Es liegt derzeit lediglich ein PNEC-Vorschlag von 380 µg/L vom Bayerischen Landesamt für Umwelt vor (Baumann *et al.* 2013).

4. Ökotoxikologische Parameter

Tab.2: Effektdatensammlung für Benzotriazol. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden erfüllen nicht die Datenanforderungen nach dem TGD for EQS, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Eine Bewertung der Validität¹ wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch *et al.* 1997) durchgeführt, bzw. nach den CRED-Kriterien für Studien die im Zuge der EQS-Aktualisierung herangezogen wurden (Moermond *et al.* 2016). Eine Neubewertung der vor der Aktualisierung aufgeführten Studien fand nur in Ausnahmefällen statt (e.g. für EQS relevante Studien). Eine Unterscheidung in nominale und tatsächliche Testkonzentration wurde in der Tabelle nur für verlässliche und relevante Studien vollzogen. Unterstrichene Effektwerte sind in der grafischen Darstellung der Effektdaten (Abb. 1) berücksichtigt wurden. Zurzeit anerkannte Speziesnamen wurden verwendet und die in der entsprechenden Literatur aufgeführten Namen in Klammern angegeben.

EFFEKTDATENTABELLE BENZOTRIAZOL										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/l]	Notiz	Validität	Literaturquelle
akute Effektdaten - limnisch										
Bakterien	Bakterielle Lebensgemeinschaft	Sauerstoffbedarf	3	h	EC50	=	1060		4	IUCLID 2001
Algen	nicht spezifiziert	Wachstum	k. A.	k. A:	EC50	=	70		3	Glommes 1997
Algen	nicht spezifiziert	Wachstum	96	h	EC50	=	15.4		4	IUCLID 2001
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i> (<i>Scenedesmus subspicatus</i>)	Wachstum	72	h	EC50	=	<u>231</u>		4	Study Report (1992), zitiert in ECHA 2015
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	102		4	IUCLID 2001
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	<u>189</u>	D, S	1 ²	Baumann <i>et al.</i> 2013
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	231		3	Sicherheitsdatenblatt Sur Tec 2009
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	Wachstumsrate	72	h	EC50	=	<u>75</u>		4	Study report (1994), zitiert in ECHA 2015
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC50	=	29		4	Study report (1994), zitiert in ECHA 2015
Algen	<i>Selenastrum capricornutum</i>	Wachstum	48	h	EC50	=	42.1		4	DK-EPA - Danish Technical University (DTU) aus OECD Tool Box 1.1
Protozoa	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	Wachstum	60	h	EC50	=	<u>258.5</u>	C, S	2	Schultz 1983
Protozoa	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	Zellteilung	46	h	EC50	=	614		4	Univ. Tennessee (confidential data set) aus OECD Tool Box 1.1
Krebstiere	Pelagische Krebstiere	Mortalität	k. A.	k. A:	LC50	=	20		4	Sweda Kjemi 1998
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	k. A.	k. A:	EC50	=	20		3	GSBL-Datenbank
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	141.6		3	GSBL-Datenbank

¹ Für Validität wird nach der CRED-Methode Verlässlichkeit (Engl. *Reliability*) und Relevanz (Engl. *Relevance*) bewertet. Verlässlichkeit (R) und Relevanz (C) werden in Übereinstimmung mit der Klimisch Methode in folgende Kategorien eingeteilt: R1/C1= Zuverlässig/Relevant ohne Einschränkung; R2/C2 = Zuverlässig/Relevant mit Einschränkung; R3/C3 = nicht Zuverlässig/Relevant; R4/C4 = nicht bewertbar

² Aus der ETOX Datenbank und vom Umweltbundesamt (UBA) als valide eingestuft.

EFFEKTDATENTABELLE BENZOTRIAZOL										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/l]	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	63		3	Sicherheitsdatenblatt Combi GmbH 2008
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	91	F, S	4	IUCLID 2001
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	141.6		4	IUCLID 2001
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Schwimmfähigkeit	24	h	EC50	=	180		3	Studien Report (1991), zitiert in ECHA 2015
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	91		3	Studien Report (1991), zitiert in ECHA 2015
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	50	D, S	1 ²	Baumann <i>et al.</i> 2013
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	107	E, S	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Krebstiere	<i>Daphnia galeata</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	15.8	E, S	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Krebstiere	<i>Daphnia sp.</i>	Immobilisation	24	h	EC50	=	221		4	Studien Report (1994), zitiert in ECHA 2015
Krebstiere	<i>Daphnia sp.</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	137		4	Studien Report (1991), zitiert in ECHA 2015
Krebstiere	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Immobilisation	48	h	EC50	=	102		3	Pillard <i>et al.</i> 2001
Krebstiere	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Immobilisation	48	h	NOEC	=	92		3	Pillard <i>et al.</i> 2001
Krebstiere	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Immobilisation	48	h	LOEC	=	184		3	Pillard <i>et al.</i> 2001
Fische	nicht angegeben	Mortalität	k. A.	k. A.	LC50	=	130		4	Sweda Kjami 1998
Fische	nicht angegeben	Mortalität	4	d	LC50	=	39		3	GSBL-Datenbank
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	100		3	Sicherheitsdatenblatt Combi GmbH 2008
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	240		4	Studien Report (1993), zitiert in ECHA 2015
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	240		4	Studien Report (1993), zitiert in ECHA 2015
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	72	h	LC50	=	180		4	Studien Report (1993), zitiert in ECHA 2015
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	180		4	Studien Report (1993), zitiert in ECHA 2015
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	96	h	LC50	>	100	F, S	4	IUCLID 2001
Fische	<i>Lebistes reticulatus</i>	Mortalität	96	h	EC50	=	28	F, T	4	IUCLID 2001
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	EC50	=	25	F, S	4	IUCLID 2001
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	1	d	NOEC	=	5		3	Applegate <i>et al.</i> 1957
Fische	<i>Leuciscus idus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	25		3	Sicherheitsdatenblatt Sur Tec 2009
Fische	<i>Oncorhynchus kisutch</i>	Mortalität	1	d	NOEC	≥	10		2	Mac Phee & Ruelle 1969
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	1	d	NOEC	=	5		3	Applegate <i>et al.</i> 1957
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)</i>	Mortalität	96	h	EC50	=	24.4	F	4	IUCLID 2001
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	39	F	4	IUCLID 2001
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss (Salmo gairdneri)</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	12	F, T	4	IUCLID 2001
		Geometrischer Mittelwert	96	h	LC50	=	21.6			
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss (Zellinien)</i>	Zellviabilität	24	h	EC50	=	360-566		C3	Zeng <i>et al.</i> 2016
Fische	<i>Oncorhynchus tshawytscha</i>	Mortalität	1	d	NOEC	≥	10		2	Mac Phee & Ruelle 1969

EFFEKTDATENTABELLE BENZOTRIAZOL										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/l]	Notiz	Validität	Literaturquelle
Fische	<i>Petromyzon marinus</i>	Mortalität	1	d	NOEC	=	5		3	Applegate <i>et al.</i> 1957
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	25	F, S	4	IUCLID 2001
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	28	F, T	4	IUCLID 2001
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	47.4		4	Center for Lake Superior Environm. Studies, Univ. of Wisconsin, Superior 1988, aus OECD Tool Box 1.1
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Mortalität	96	h	EC50	=	65		3	Pillard <i>et al.</i> 2001
Fische	<i>Ptychocheilus oregonensis</i>	Mortalität	1	d		≥	10		2	MacPhee & Ruelle 1969
akute Effektdaten – marin										
Bakterien	Aliivibrio fischeri (<i>Vibrio fischeri</i>)	Lumineszenzinhibition	5	min	EC50	=	41.13	C, S	2	Cancilla <i>et al.</i> 1997
Bakterien	Aliivibrio fischeri (<i>Vibrio fischeri</i>)	Lumineszenzinhibition	15	min	EC50	=	41.65	C, S	2	Cancilla <i>et al.</i> 1997
Urochordata	<i>Ciona intestinalis</i>	Larvalentwicklung	48	h	NOEC	=	10		2	Kadar <i>et al.</i> 2010
Urochordata	<i>Ciona intestinalis</i>	Larvalentwicklung	48	h	LOEC	=	32		2	Kadar <i>et al.</i> 2010
Fische	Leberzell-Extrakt verschiedener Wildfische	Carboxylesterase Aktivität	30	min	NOEC	≥	10.9		C3	Solé and Sanchez-Hernandez 2015
subchronische und chronische Daten - limnisch										
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i> (<i>Scenedesmus</i> aufgeführt)	Wachstum	72	h	EC10	=	58		4	Study Report (1992), zitiert in ECHA 2015
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i> (<i>Scenedesmus</i> aufgeführt)	Wachstum	72	h	EC10	=	20		4	IUCLID 2001
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	EC10	=	1.18	E, S	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	1.2	E, S	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstumsrate	72	h	NOEC	=	18.9	D, S	1²	Baumann <i>et al.</i> 2013
		Geometrischer Mittelwert	72	h	NOEC	=	4.76			
Algen	nicht angegeben	Wachstum	96	h	NOEC	=	4.1		4	IUCLID 2001
Algen	nicht angegeben	Wachstum	96	h	LOEC	=	8		4	IUCLID 2001
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	Wachstum (Biomasse)	72	h	EC10	=	6		4	Studien Report (1994), zitiert in ECHA 2015
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Selenastrum capricornutum</i>)	Wachstumsrate	72	h	EC10	=	10.5		4	Studien Report (1994), zitiert in ECHA 2015
Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstumsrate	7	d	EC10	=	3.94	E, S	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum	7	d	NOEC	=	5	E, S	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Krebstiere	<i>Daphnia</i> sp.	Immobilisation	48	h	NOEC	=	32		4	Studien Report (1991), zitiert in ECHA 2015
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	3		R4, C1	Hem <i>et al.</i> 2000, nachbewertet.
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	h	NOEC	≥	20		1 ²	Baumann <i>et al.</i> 2013
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	25.9		4	Study Report (1995), zitiert in ECHA 2015
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	LOEC	=	76.9		1	Study Report (1995), zitiert in ECHA 2015
Krebstiere	<i>Daphnia galeata</i>	Reproduktion	21	d	EC10	=	0.97	E, R	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Krebstiere	<i>Daphnia galeata</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	1	E, R	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012

EFFEKTDATENTABELLE BENZOTRIAZOL										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert [mg/l]	Notiz	Validität	Literaturquelle
Krebstiere	<i>Daphnia galeata</i>	Reproduktion	21	d	LOEC	=	2	E, R	R2, C1	Seeland <i>et al.</i> 2012
Fische	<i>Gobiocypris rarus</i>	Organdegenerationr	28	d	LOEC	=	5		R4, C4	Liang <i>et al.</i> 2014
Fische	<i>Gobiocypris rarus</i>	Organdegenerationr	28	d	NOEC	=	0.55		R4, C4	Liang <i>et al.</i> 2014
Fische	<i>Gobiocypris rarus</i>	E2 Plasmalevel	28	d	NOEC	=	0.5		R4, C3	Liang <i>et al.</i> 2014
Fische	<i>Gobiocypris rarus</i>	Wachstum (Länge, Gewicht)	28	d	NOEC	≥	5		R4, C3	Liang <i>et al.</i> 2014
subchronische und chronische Daten - marin										
Fische	<i>Oryzias melastigma</i>	Geninduktion (VTG, CYP)	35	d	LOEC	=	0.01	R	C3	Tangtian <i>et al.</i> 2012
Micro- und Mesokosmen Daten										
Keine Daten										

Notizen

- A** Basierend auf der gemessenen Konzentration
B Basierend auf der nominalen Konzentration – gemessene Konzentration lag bei 80-120% der nominalen Konzentration
C: Basierend auf der nominalen Konzentration – es fand keine Nachmessung statt
D Eine begleitende chemische Analyse hat stattgefunden, es ist aber nicht angegeben, ob sich das Ergebnis auf nominale oder die gemessene Konzentration bezieht.
E Abbau der Testsubstanz über 4 Tage unter Testbedingungen (ohne Testorgansimen) von lediglich 6.3%.
F nominale Konzentration wird angenommen, da keine Angaben zum analytischen Monitoring vorliegen.
- R** semi-statisch
S statisch
T durchfluss

5. Graphische Darstellung der Toxizitätsdaten

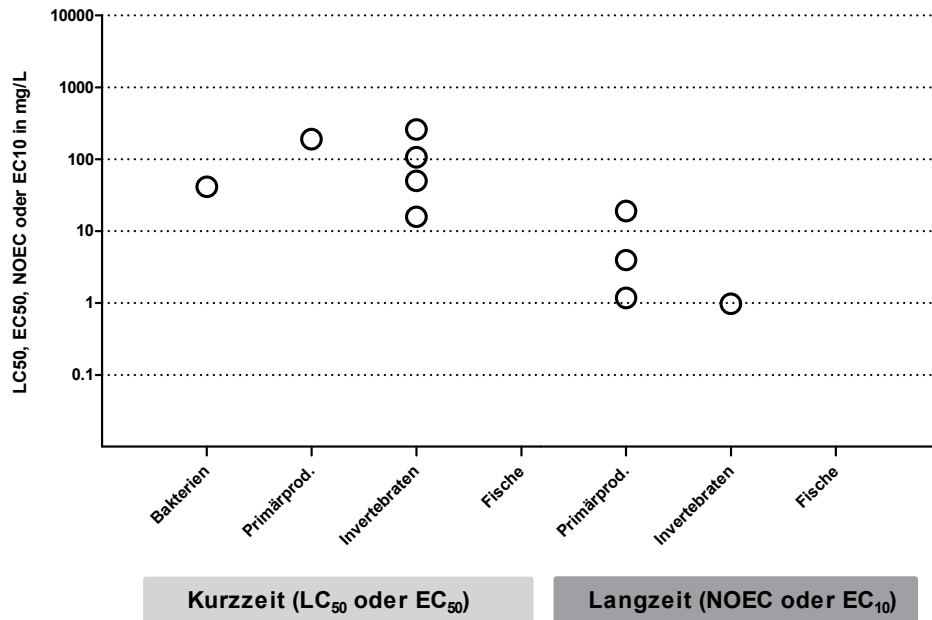


Abb.1: Kurzzeit- und Langzeit-Effektdaten von Benzotriazol für aquatische Organismen.

Abbildung 1 gibt einen Überblick über die validen und exakten Kurzzeit- und Langzeit-Effektdaten von Benzotriazol. Es liegen keine verlässlichen bzw. bewertbaren Effektdate für Fische vor. Das akute Effektdate für Bakterien stammt aus einem Standard Biolumineszenz-Test mit dem marinen Bakterium *Aliivibrio fischeri*. Ein Vergleich mariner und limnischer Spezies kann aufgrund wenigen Datenpunkte nicht durchgeführt werden.

6. Herleitung der EQS

EQS Vorschläge werden gemäss dem TGD für EQS hergeleitet (EC 2011). Um chronische und akute Qualitätsziele herzuleiten, kann die Sicherheitsfaktormethode (AF-Methode) auf der Datenbasis von akuten und chronischen Toxizitätsdaten verwendet werden. Dabei wird mit dem tiefsten chronischen Datenpunkt ein AA-EQS (Annual-Average-Environmental-Quality-Standard) und mit dem tiefsten akuten Datenpunkt ein MAC-EQS (Maximum-Acceptable-Concentration-Environmental-Quality-Standard) abgeleitet. Wenn der Datensatz umfassend genug ist (hier nicht der Fall), können diese EQS zusätzlich mittels einer Speziessensitivitätsverteilung (SSD) bestimmt werden. Valide Mikro-/Mesokosmosstudien dienen einerseits zur Verfeinerung des AF, der durch eine SSD hergeleitet wurde, andererseits können sie auch direkt zur Bestimmung eines EQS verwendet werden.

7. Chronische Toxizität

7.1. AA-EQS Herleitung mit der AF-Methode

Tab.3: Übersicht der kritischen Toxizitätswerte für Wasserorganismen aus längerfristigen Untersuchungen für Benzotriazol.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in mg/L	Literatur
Basisdatensatz				
Primärproduzenten	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	NOEC	4.76	Geom. Mittelwert aus Seeland <i>et al.</i> 2012 und Baumann <i>et al.</i> 2013
Krebstiere	<i>Daphnia galeata</i>	EC10	0.97	Seeland <i>et al.</i> 2012
Fisch	-	-	-	

Es liegen belastbare NOEC/EC10-Werte für die Organismengruppen der Primärproduzenten und Kleinkrebse vor. Es fehlen allerdings valide bzw. überprüfbare chronische Effektdaten für Fische. In der Studie von Liang *et al.* 2014 wurde keine Mortalität bis zur höchsten Konzentration von 5 mg/L festgestellt. Histopathologische Untersuchungen zeigten allerdings Degenerationen in Ovarien der weiblichen Fische und den Testis männlicher Fische bei 5 mg/L (NOEC 0.5 mg/L), welche sich möglicherweise auf den Reproduktionserfolg auswirken. Die Studie wurde aber aufgrund unzureichender Dokumentation als nicht bewertbar (R4) eingestuft. Neben der möglichen Reproduktionstoxizität bei Fischen wird bei Benzotriazol von einer spezifischen Wurzelwachstumstoxizität bei diversen Pflanzen berichtet (Wu *et al.* 1998), die vermutlich auf Struktur analogien mit dem Pflanzenhormon Auxin zurückzuführen ist (Davis 1954). Daher sollten weitere Toxizitätsdaten mit aquatischen Pflanzen (z.B. *Myriophyllum spec.*) erhoben werden, insbesondere für Arten bei denen ein Wurzelwachstum gut zu beobachten ist.

Der empfindlichste belastbare Endpunkt liegt bei der Reproduktion von *Daphnia galeata* mit einem EC10 von 0.97 mg/L (Seeland *et al.* 2012). Aufgrund des Fehlens valider bzw. überprüfbarer Daten für Fische, wird daher ein Sicherheitsfaktor (AF) von 50 vorgeschlagen. Für eine Reduzierung des AF sollten Zweifel zur Reproduktionstoxizität bei Fischen und zur Wurzelwachstumstoxizität bei Wasserpflanzen ausgeräumt sein. Nach der AF-Methode ergibt sich daraus ein Langzeit-Qualitätskriterium von:

$$\text{AA-EQS} = 970 \mu\text{g/L} / 50 = 19.4 \mu\text{g/L} \approx 19 \mu\text{g/L}$$

8. Akute Toxizität

8.1. MAC-EQS Herleitung mit der AF-Methode

Tab. 4: Übersicht der kritischen akuten Toxizitätswerte für Wasserorganismen für Benzotriazol.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in mg/L	Literatur
Basisdatensatz				
Primärproduzenten	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	EC50	186	Baumann <i>et al.</i> 2013
Kleinkrebse	<i>Daphnia galeata</i>	EC50	15.8	Seeland <i>et al.</i> 2012
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	21.6*	IUCLID 2001
Weitere				
Bakterien	<i>Vibrio fischeri</i>	EC50	41.1	Cancilla <i>et al.</i> 1997
Protozoa	<i>Tetrahymena pyriformis</i>	EC50	259	Schultz 1983

*es liegt kein belastbarer akuter Endpunkt für Fische vor. Der hier angegebene Wert ist der geometrische Mittelwert aus zwei LC50 Werten

Tab. 5: Gefährlichkeitsklassierung anhand der niedrigsten gemessenen EC50-Werte (UN 2015).

Risikoklasse	niedrigster EC50-Wert	erreichter Wert
nicht eingestuft	>100 mg/L	
3	>10 mg/L; <100mg/L	X
2	<10 mg/L;>1mg/L	
1	< 1mg/L	

Es liegen valide EC50-Werte für die Organismengruppen der Primärproduzenten und Kleinkrebse, sowie für ein marines Bakterium und eine Protozoenart. vor. Belastbare Daten für Fische fehlen. Nach dem TGD for EQS dürfte bei einem nicht kompletten Basisdatensatz eigentlich kein MAC-EQS bestimmt werden. Allerdings liegen für Fische eine Vielzahl von Endpunkten aus Datenzusammenstellung für die Zulassung vor (e.g. auf der Seite der Europäische Chemikalienagentur (ECHA) und im IUCLID Datensatz). Für diese ist teils eine Validitätsbewertungen angegeben, aber lediglich von seitens der Hersteller. Daten können nicht als unabhängig geprüft gelten und wurden daher als nicht bewertbar (Klimisch 4) eingestuft. Dennoch deuteten die Daten darauf hin, dass Fische nicht sensitiver sind als die sensitivste Art im akuten Datensatz. Es wird daher die Anwendung der AF-Methode mit dem Standard-AF von 100 vorgeschlagen, woraus sich folgendes Kurzzeit-Qualitätskriterium ableitet:

$$\text{MAC-EQS} = 15.8 \text{ mg/L} / 100 = 158 \text{ } \mu\text{g/L}$$

9. Bewertung des Bioakkumulationspotentials und der sekundären Intoxikation

Nach dem TGD for EQS (EC, 2011) soll zur Abschätzung des Risikos einer sekundären Intoxikation zunächst das Bioakkumulationspotential einer Substanz bestimmt werden. Dabei liefert ein gemessener Biomagnifikationsfaktor (BMF) von >1 oder ein Biokonzentrationsfaktor (BCF) >100 einen Hinweis auf ein Bioakkumulationspotential. Liegen keine verlässlichen BMF oder BCF Daten vor, kann stattdessen der $\log K_{OW}$ zur Abschätzung verwendet werden, welcher ab einem Wert von >3 auf ein Bioakkumulationspotential hinweist.

Der $\log K_{OW}$ von 1.44 liegt unter 3 und es liegen keine Bioakkumulationsstudien oder besondere Hinweise für Säugertoxizität vor. Damit ist eine Bioakkumulationsabschätzung nicht erforderlich (EC 2011).

10. Schutz der aquatischen Organismen

Der akuten und chronische Effektdatensatz für Benzotriazol umfasst die trophischen Ebenen der Primärproduzenten und Invertebraten. Für Fische liegen zur Zeit aber keine validen oder überprüfbareren Daten vor. Fische scheinen für den Endpunkt Mortalität aber vermutlich nicht sensitiver zu sein als die Daphnien, welche die empfindlichste Organismengruppe bei den Kurzzeit- und Langzeittoxizitäten darstellt. Die hergeleiteten MAC-EQS von $158 \mu\text{g/L}$ und AA-EQS von $19 \mu\text{g/L}$ sollten vermutlich einen ausreichenden Schutz für aquatische Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen bieten. Es besteht allerdings noch Unsicherheit bezüglich einer möglichen Reproduktionstoxizität bei Fischen, die mit den vorliegenden Daten nicht ausreichend erfasst werden kann. Möglicherweise ist dafür eine hormonaktive Wirkung verantwortlich. In einer Langzeit Fischstudie ergab sich für Benzotriazol schon bei Konzentrationen von $0.01 \mu\text{g/L}$ eine signifikante Induktion von Genen, welche als typische Biomarker für eine Hormonaktivität gelten (Tangtian *et al.* 2012). Für einige Triazol-Fungizide (Benzotriazol gehört ebenfalls zur der Gruppe der Triazole) wurden reproduktionstoxische Effekte nachgewiesen, die vermutlich durch hormonaktive Wirkungen verursacht wurden. Des Weiteren wird bei Benzotriazol von einer spezifischen Wurzelwachstumstoxizität bei diversen Pflanzen berichtet (Wu *et al.* 1998), die vermutlich auf Struktur analogien mit dem Pflanzenhormon Auxin zurückzuführen ist (Davis 1954). Insgesamt wäre aufgrund oben genannten Gründe eine Risikobewertung aufgrund einer breiteren Effektdatenbasis zu empfehlen. Vor allem Test mit einer höheren Wasserpflanze (z.B. *Myriophyllum spec.*) und Langzeitreproduktionstests mit Fischen. Ebenso sollte versucht werden einige der existierenden akuten Fischstudien für eine Bewertung zugänglich zu machen.

11. Änderungen gegenüber der Version vom 10/05/2010

Es konnten eine Vielzahl von neueren Studien recherchiert werden, wovon allerdings nur die Studien von Seeland *et al.* 2012 und Baumann *et al.* 2013 verlässliche und relevante Endpunkte lieferten. Gleichzeitig wurde eine grössere Zahl von Daten aus Datensammlungen für die Zulassung (ECHA, IUCLID) invalidiert bzw. als nicht bewertbar eingestuft. Sowohl der AA-EQS als auch der MAC-EQS beruhen jetzt auf Daten zu *Daphnia galeata* aus der Studie von Seeland *et al.* 2012. Zusätzlich änderte sich der Sicherheitsfaktors für die Herleitung des AA-EQS, welcher sich von 30 auf nun 19 µg/L senkt. Bei unverändertem Sicherheitsfaktor steigerte sich der vorgeschlagenen MAC-EQS hingegen von zuvor 120 µg/L auf nunmehr 158 µg/L.

12. Literatur

- Applegate V C, Howell J H , Hall A E, Smith M A (1957): Toxicity of 4346. Chemicals to Larval Lampreys and Fishes Spec Sci Rep Fish No 207. Fish Wildl Serv, U S D I, Washington DC 157 p.
- Alotaibi M D, McKinley A J, Patterson B M, Reeder A Y (2015): Benzotriazoles in the Aquatic Environment: A Review of Their Occurrence, Toxicity, Degradation and Analysis. *Water, Air, and Soil Pollution* 226.
- Baumann M, Weiß K, Schüssler W, Kopf W (2013): Ökotoxikologische Beurteilung von Benzotriazol, 4-Methyl-1-H-Benzotriazol und 5-Methyl-1-H-Benzotriazol. *Vom Wasser* 111, p 13-17.
- Cancilla D A, Holtkamp A, Matassa L, Fang X (1997): Isolation and Characterisation of Microtox-active components from aircraft de-icing / anti-icing fluids. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, No. 3, 430-434.
- Davis D (1954): Benzotriazole, a plant growth regulator. *Science*, 120:989.
- EC (2011): Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), Guidance Document No. 27. Europäische Kommission (EC).
- ECHA (2015): Benzotriazole registration dossiers submitted to ECHA. Accessed on 01.12.2015 via: <http://echa.europa.eu/information-on-chemicals/registered-substances>
- ETOX (2015): Informationssystem Ökotoxikologie und Umweltqualitätsziele. Umweltbundesamt (Deutschland). <https://webetox.uba.de/webETOX>
- Giger W, Schaffner C, Kohler H-P E (2006): Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes. *Environmental science & technology* 40, 7186-7192.
- Glommes R (1997): Assessment of aerobic biodegradability in sea water of additive S8. Terra Environment Test Report 60346/1052/biodeg.
- GSBL-Datenbank. Portal zum Zugriff auf die Daten des Chemikalieninformationssystem des Bundes und der Länder. <http://www.gsbl.de/>
- VKoopUIS-Projekt 53, Informationssystem Chemikalien des Bundes und der Länder (ChemInfo)
- Hart D, Davis L, Erickson L, Callender T (2004): Sorption and partitioning parameters of benzotriazole compounds. *Microchemical Journal* 77, 9-17.
- Hem L J, Hartnik T, Roseth R, Breedveld G D (2003): Photochemical degradation of benzotriazole. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 38, 471-481.
- Hem L J; Weideborg M; Schram E (2000): Degradation and toxicity of additives to de-icing fluids; the effect of discharge of such fluids to municipal wastewater treatment, Proceedings from 2000 WEF and Purdue Univ. Industrial Wastes Technical Conference, St. Louis, USA, May 21–24, 2000.
- Hinterbuchner (2006): Das Verhalten von Benzotriazolen in Abwasserreinigungsanlagen. Diplomarbeit eingereicht an der Fachhochschule Wels zur Erlangung des akademischen Grades Diplom-Ingenieur (FH).
- IUCLID Dataset der US-EPA (2001): <http://www.epa.gov/HPV/pubs/summaries/benzo/c13456tc.htm>
- Kadar E, Dashfield S, Hutchinson T H (2010): Developmental toxicity of benzotriazole in the protochordate *Ciona intestinalis* (Chordata, Ascidiace). *AnalBionalChem* 396:641-647. DOI:10.1007/s00216-009-3293-8.
- Klimisch H J, M Andreae, U Tillmann (1997): A Systematic Approach for Evaluating the Quality of Experimental Toxicological and Ecotoxicological Data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25:1-5.
- Liang X, Wang M, Chen X, Zha J, Chen H, Zhu L, Wang Z (2014): Endocrine disrupting effects of benzotriazole in rare minnow (*Gobiocypris rarus*) in a sex-dependent manner. *Chemosphere* 112, 154-162.
- Liu Y S, Ying G G, Shareef A, Kookana R S (2011): Photostability of the UV filter benzophenone-3 and its effect on the photodegradation of benzotriazole in water. *Environmental Chemistry* 8, 581-588.

- MacPhee C and Ruelle R (1969): Lethal effects of 1888 chemicals upon four species of fish from Western North America. Bull. No. 3, Forest, Wildl. and Range Exp. Stn., Univ. of Idaho, Moscow, ID. 112 p.
- Moermond C T A, Kase R, Korkaric M, Ågerstrand M (2016): CRED: Criteria for reporting and evaluating ecotoxicity data. Environmental Toxicology and Chemistry 35, 1297-1309.
- OECD Toolbox 1.1 - <http://www.oecd.org/>
- Pillard D A, Cornell J S, Dufresne D L, Hernandez M T (2001) Research Note: Toxicity of benzotriazole and Benzotriazole Derivates to three Aquatic Species. Wat. Res. Vol. 35, No. 2:557-560.
- Roth W, Spangenberg D, Janzen C, Westphal A, Schmitt M (1999): The relative stabilities of benzotriazole tautomers determined by a rotational band contour analysis of the N–H stretching vibration. Chemical physics 248, 17-25.
- Sicherheitsdatenblatt gemäss 1907/2006/EG, Artikel 31 der Combi GmbH Lager und Logistik vom 30.09.2008.
- Sicherheitsdatenblatt gemäss 1907/2006/EG, Artikel 31 der SurTec Deutschland GmbH vom 21.08.2009.
- Schultz T W (1983): Aquatic Toxicology of Nitrogen Heterocyclic Molecules: Quantitative Structure Activity Relationships. Dep. Animal Sci., College of Veterinary Medicine, Univ. of Tennessee, Knoxville, TN :38 p. (Publ. in Part As 7790) (OECDG Data File)
- Seeland A, Oetken M, Kiss A, Fries E, Oehlmann J (2012): Acute and chronic toxicity of benzotriazoles to aquatic organisms. Environmental Science and Pollution Research 19, 1781-1790.
- Solé M, Sanchez-Hernandez J C (2015): An in vitro screening with emerging contaminants reveals inhibition of carboxylesterase activity in aquatic organisms. Aquatic Toxicology 169, 215-222.
- Sweda Kjemi (1998): Personal communication, zitiert in Hem *et al.* 2000.
- Tangtian H, Bo L, Wenhua L, Shin P K S, Wu R S S (2012): Estrogenic potential of benzotriazole on marine medaka (*Oryzias melastigma*). Ecotoxicology and Environmental Safety 80, 327-332.
- UN (2015): Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 6th revised edition ed. United Nations, New York.
- US-EPA (1977): Investigation of Selected Potential Environmental Contaminants: Benzotriazoles - Final Report, EPA 560/2-77-001, Office of Toxic Substances, United States Environmental Protection Agency, Washington D.C.
- US EPA (2008): Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, v 4.0. United States Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA.
- van Leerdam J A, Hogenboom A C, van der Kooi M M E, de Voogt P (2009): Determination of polar 1H-benzotriazoles and benzothiazoles in water by solid-phase extraction and liquid chromatography LTQ FT Orbitrap mass spectrometry. International Journal of Mass Spectrometry 282, 99-107.
- Weber W H, Seitz W, Schulz, W (2009): Eintragungspfade von Benzotriazolen in das Grundwasser des Donaurieds. Aus: Kurzreferate, 75. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Stralsund, 18. – 20. Mai 2009, ISBN 978-3-936028-56-0.
- Weidauer C, Davis C, Raeke J, Seiwert B, Reemtsma T (2016): Sunlight photolysis of benzotriazoles – Identification of transformation products and pathways. Chemosphere 154, 416-424.
- Wu X; Chou N; Lupher D; Davis L C (1998): Benzotriazoles: toxicity and degradation, Proceedings of the 13th annual Conference on Hazardous Waste Research, Kansas State University Manhattan: Kansas, USA: 374–384.
- Zeng F, Sherry J P, Bols N C (2016): Use of the rainbow trout cell lines, RTgill-W1 and RTL-W1 to evaluate the toxic potential of benzotriazoles. Ecotoxicology and Environmental Safety 124, 315-323.