

2016

EQS - Vorschlag des Oekotoxentrums für:

Ethofumesat

Ersterstellung: 21.03.2012 (Datenstand)
29.06.2012 (Einarbeitung des Gutachtens)

1. Aktualisierung: 04.04.2016 (Datenstand)
09.02.2017 (Einarbeitung des Gutachtens)

1. Qualitätskriterien-Vorschläge

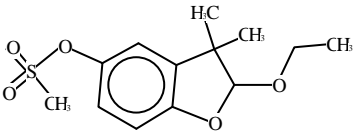
CQK (AA-EQS): 3.1 µg/L (vor Aktualisierung 22 µg/L)

AQK (MAC-EQS): 260 µg/L (vor Aktualisierung 26 µg/L)

Das chronische Qualitätskriterium (CQK \cong AA-EQS) und das akute Qualitätskriterium (AQK \cong 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 (EC 2011) für Ethofumesat. Zusätzliche Eigenschaften wurden kursiv angegeben. Wo bekannt ist, wird mit (exp) spezifiziert, dass es sich um experimentell erhobene Daten handelt, während es sich bei mit (est) gekennzeichneten Daten um abgeschätzte Werte handelt. Wenn keine dieser beiden Angaben hinter den Werten steht, fand sich in der zitierten Literatur keine Angabe.

Eigenschaften	Wert	Referenz
IUPAC Name	(+/-)-2-ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-ylmethanesulfonate	EC 2002
<i>Chemische Gruppe</i>	Benzofurane	Tomlin 2009
Strukturformel		EPI 2012
CAS-Nummer	26225-79-6	EPI 2012, EC 2002
EINECS-Nummer	247-525-3	EC 2002
Summenformel	C ₁₃ H ₁₈ O ₅ S	EPI 2012, EC 2002
SMILES-code	CCOC2Oc1ccc(OS(C)(=O)=O)cc1C2(C)C	EPI 2012
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	286.35	EC 2002
Schmelzpunkt (°C)	(1) 141.8 (est); (2) 69.6-70.7	(1) EPI 2012; (2) EC 2002
Siedepunkt (°C)	(1) 381.25 (est); (2) Ethofumesat zersetzt sich, bevor der Siedepunkt erreicht wird	(1) EPI 2012; (2) EC 2002
Dampfdruck (Pa)	(1) 0.000653 (exp) bei 25°C, 0.00116 (est) bei 25°C; (2) 0.000653	(1) EPI 2012; (2) EC 2002
Henry's-Konstante (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	(1) 1.19·10 ⁻⁴ (est –Bond Method), 3.74·10 ⁻³ (exp); (2) 6.8 ·10 ⁻⁴	(1) EPI 2012; (2) EC 2002

Wasserlöslichkeit (mg·L ⁻¹)	(1) 72.86 (est - basierend auf einem log K _{OW} von 2.70), 50 (exp – Tomlin, C (2003)); (2) 50 (exp – pH 7.7 bei 25°C)	(1) EPI 2012; (2) EC 2002
pK _a	gemäss der chemischen Struktur wird nicht erwartet, dass Ethofumesat in Wasser dissoziiert	EC 2002
n-Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient(log K _{OW})	(1) 2.89 (est), 2.70 (exp)); (2) 2.7 (exp - pH 6.4 bei 25°C)	(1) EPI 2012; (2) EC 2002
Boden- bzw. Sediment/Wasser Verteilungskoeffizient (log K _{oc} oder log K _p)	Es liegen nur log K _{oc} Werte vor: (1) 2.31 (est mit MCI Methode), 2.55 (est mit K _{OW} Methode), 2.53 (exp); (2) 2.17 (exp geom. Mittelwert), 2.12 (exp Median)	(1) EPI, 2011; (2) EC 2002

3. Allgemeines

Identität: Ethofumesat (technisches Produkt) ist ein Razemat und liegt als äquimolare Mischung (1:1) der (S)- und (R)-Enantiomere vor. Die minimale Reinheit des technischen Produktes liegt bei 970 g/kg (Bayer CropScience und UPL) bzw. 975 g/kg (Adama) (EFSA 2016).

Anwendung: Das Herbizid Ethofumesat wird im Vor- oder Nachauflauf in Zuckerrüben oder anderen Rüben angewendet, aber auch bei Weidegräsern (Tomlin 2009).

Wirkungsweise: Ethofumesat hemmt die Lipidsynthese in Pflanzen (Devine et al. 1993). Abulnaja und Mitarbeiter (1992) konnten zeigen, dass es besonders die sehr langkettigen Fettsäuren (VLCFA) sind, deren Bildung durch Ethofumesat gehemmt wird. Für eine andere Gruppe von Herbiziden, die Chloracetanilide, welche ebenfalls die Bildung von VLCFA hemmen, konnten Vallotton und Mitarbeiter (2008) zeigen, dass dieser Wirkmechanismus in Algenkulturen eine Zellteilungshemmung bewirkt: Algenzellen aus synchronisierten Kulturen zeigten in der Lichtphase (0h-14h) die gleiche Zellvolumenzunahme wie die Kontrollzellen, konnten sich jedoch anders als die Kontrollzellen in der Dunkelphase (14h-24h) nicht teilen, so dass es in behandelten Kulturen zur Anhäufung von Riesenzellen kam. Für das Chloracetanilid Metolachlor war dieser Effekt reversibel, wenn die behandelten Zellen in frisches Medium transferiert wurden (Vallotton et al. 2008).

Analytik: Jansson & Kreuger (2010) erreichten eine Nachweisgrenze von 3 ng/L und eine Bestimmungsgrenze von 10 ng/L in Oberflächengewässerproben. Dies erreichten sie mit einer Online-Festphasenextraktion, welche an ein HPLC/MS/MS gekoppelt war.

Stabilität: Im Review Report aus der Zulassung (EC 2002) sind Ergebnisse zur Hydrolyse, Photolyse und zum biologischen Abbau in Wasser angegeben. Danach ist Ethofumesat unter abiotischen Bedingungen stabil, da die Hydrolyse bei pH 5.0, 7.0 und 9.2 als vernachlässigbar eingestuft wurde. Bezüglich der biologischen Abbaubarkeit wurde Ethofumesat als nicht leicht biologisch abbaubar eingestuft. In Wasser-Sediment-Systemen (3 Tests, n=5) wurde die Halbwertszeit (DT₅₀) in der Wasserphase und im Gesamtsystem überprüft. Die DT₅₀ lagen zwischen 7 und 50 Tagen für die Wasserphase und zwischen 105 und 285 Tagen im Gesamtsystem. (EC, 2002; S. 15). Bezogen auf Biotests kann also von einer hohen Stabilität ausgegangen werden, wenn Lichteinfluss ausser acht gelassen wird. Die Ergebnisse aus Photolysestudien variieren etwas, abhängig davon, welches Licht und welcher Einstrahlungswinkel gegeben waren. Der tiefste DT₅₀ wurde mit 2.6 Tagen und der höchste mit 62 Tagen angegeben (ohne Angaben zum Studiendesign). In Standard-Biotests werden aber für gewöhnlich weniger intensive Bestrahlung eingesetzt als in Studien zur Photolyse. Junghans und Mitarbeiter (2006) haben für Ethofumesat die Stabilität unter den Bedingungen des von ihnen durchgeführten Algenreproduktionstests bestimmt (unveröffentlichte Daten). Unter diesen Bedingungen (ohne die Anwesenheit der Algen) haben sie über die Testdauer von 24 h eine Wiederfindung von 107% beobachtet. Somit wird die analytische Validierung der Testkonzentrationen nur für Langzeit-Untersuchungen (gewöhnlich zwischen > 7-28 Tage) unter relevantem Lichteinfluss¹ als zwingendes Kriterium für die Validität einer Studie angesehen, sofern ein statisches Expositionssystem verwendet wurde. Die Stabilität der Testsubstanz ist nur ein Einflussfaktor auf die tatsächliche Testkonzentration, wenn auch ein sehr wichtiger. Andere Einflussfaktoren sind die Löslichkeit der Testsubstanz im Testmedium und das korrekte Einwiegen der Testsubstanz. Während sich die Löslichkeit anhand der Wasserlöslichkeit und den eingesetzten Testkonzentrationen plausibilisieren lässt, kann es beim Einwiegen zu nicht-systematischen Unterschieden kommen, die anhand der Angaben im jeweiligen Testbericht nicht ersichtlich sind. Bei deutlichen Unterschieden (größer Faktor 10) zwischen Toxizitätswerten die auf nominalen

¹ In den meisten Standard-Biotests werden Lichtintensitäten eingesetzt, die unterhalb der in Algentests verwendeten Lichtintensität von ca. 40-120 $\mu\text{E}\cdot\text{m}^{-2}\text{ s}^{-1}$, bzw. 4440 – 8880 lux liegen (siehe OECD 201)

und gemessenen Konzentrationen beruhen, sollen daher die analytisch validierten Effektkonzentrationen bevorzugt werden.

Existierende EQS: Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) schlägt für Ethofumesat eine in Deutschland rechtlich bindende Qualitätsnorm (chronischer Qualitätsstandard für aquatische Lebensgemeinschaften) von 24 µg/L vor (LAWA 2004). INERIS schlägt einen chronischen PNEC/ AA-QS_{water_eco} von 30 µg/L vor. Das dazugehörige Stoffdatenblatt wurde 2008 erstellt und zuletzt 2013 aktualisiert. Für die Niederlande wurde vom RIVM ein MAK_{eco}, ähnlich dem AA-EQS_{rw}, von 6.4 µg/L vorgeschlagen.

Datengrundlage: Ein Grossteil der Werte in Tabelle 2 stammt aus Sekundärliteratur. Daten aus dem Review Report der EU (EC 2002) und von der US EPA (US EPA RED, 2005, nur Studien die den Status "Acceptable" hatten) wurden als sogenannte „Face-Values“ - ohne weitere Evaluation - übernommen. Eine Unterscheidung in nominale oder gemessene Konzentration war nicht überall möglich, da die Originalliteratur nicht verfügbar war. In Tabelle 2 wird für alle validen Daten (Klimisch 1 und 2) in der Spalte mit dem Titel „Notiz“ angegeben, ob es sich um die tatsächliche (m) oder um die nominale Konzentration (n) handelt oder ob keine Angabe in der zitierten Literatur gefunden wurde (k).

4. Effektdatensammlung

In Tabelle 2 wurden alle in der Literatur gefunden Effektdaten für Ethofumesat dargestellt. Literaturdaten in grau sind nicht gebundenen Werte (grösser- oder kleiner-als-Werte) oder erfüllen nicht die Datenanforderungen nach dem TGD for EQS (EC 2011), sollen aber als zusätzliche Information genannt werden.

Tab. 2: Effektdatensammlung für Ethofumesat. Eine Bewertung der Validität wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch et al. 1997) durchgeführt, bzw. nach den CRED-Kriterien² für Studien die im Zuge der Aktualisierung herangezogen wurden (Moermond et al. 2016). Eine Neubewertung der vor der Aktualisierung aufgeführten Studien fand nicht statt. Unter „Notiz“ wurde nach Möglichkeit für die validen Studien angegeben, ob es sich um gemessene (m) oder nominale (n) Konzentration handelt, oder ob dazu keine Angaben (k) vorlagen. Gemäss TGD for EQS wird bei Algentests der Endpunkt Wachstumsrate gegenüber dem Endpunkt Biomasse bevorzugt, wenn Daten zu beiden Endpunkten aus derselben Studie vorhanden sind. Unterstrichene Werte wurden für die graphische Darstellung der Toxizitätsdaten verwendet (siehe Abb. 1). Wenn eine Testspezies in der Zwischenzeit umbenannt wurde, wurde der in der Publikation verwendete Artname zusätzlich in Klammern angegeben.

Effektdatensammlung											
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Notiz	Validität	Autor
akute Effektdaten – limnisch											
Algen	<i>Chlamydomonas pseudocostata</i>	Biomasse	96	h	EC50	=	144	µg/L	n	R3, C2	Vidal et al. 2012
Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Biomasse	96	h	EC50	=	326	µg/L	n	R3, C2	Vidal et al. 2012
Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Wachstumsrate	96	h	EC50	>	2000 ³	µg/L	n	R3, C2	Vidal et al. 2012, Neuberechnung ⁴
Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	keine Angabe	48	h	EC50	=	28600	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Nitzschia palea</i>	Biomasse	72	h	EC50	=	11600	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Nitzschia palea</i>	Wachstumsrate	72	h	ErC50	=	14200	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Nitzschia palea</i>	Biomasse	96	h	EbC50	=	11700	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004

² 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. Nicht-relevante Studien (C3) wurden nicht hinsichtlich ihrer Verlässlichkeit hin untersucht.

³ Höchste getestete Konzentration. Getestete Konzentrationen sind nicht in der Publikation aufgeführt sondern wurden von den Autoren übermittelt. Siehe dazu Kapitel A2 im Appendix.

⁴ Rohdaten wurden von Autoren zur Verfügung gestellt und dazu verwendet Wachstumsraten zu berechnen und darauf basierend EC50, EC10 und NOECs neu zu berechnen (siehe dazu auch Kapitel A2 im Appendix).

Effektdatensammlung											
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Notiz	Validität	Autor
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Biomasse	72	h	EbC50	=	2700	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Biomasse	72	h	EbC50	=	3900	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstumsrate	72	h	ErC50	=	9000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	keine Angabe	96	h	EC50	=	14000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Zellzahl	120	h	EC50	>	2760	µg/L		4	Office of Pesticide Programs 2000 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Abundanz	120	h	EC50	>	2760	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	keine Angabe	96	h	EC50	=	<u>3900</u>	µg/L	k	1	EC 2002
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Biomasse	96	h	EC50	=	71	µg/L	n	R3, C2	Vidal <i>et al.</i> 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata</i> (<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>)	Wachstumsrate	96	h	EC50	>	2000 ³	µg/L	n	R3, C2	Vidal <i>et al.</i> 2012, Neuberechnung ⁴
Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Reproduktion (synchron. Kulturen)	24	h	EC50	=	<u>11080</u>	µg/L	n	2	Junghans <i>et al.</i> 2006
Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum (Frondzahl)	7	d	EC50	=	113848 ⁵	µg/L	n	R3, C2	Vidal <i>et al.</i> 2012
Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	keine Angabe	14	d	EC50	>	50000	µg/L	k	1	EC 2002
Krebstiere	<i>Daphnia longispina</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	20279 ⁶	µg/L	n	R3, C2	Vidal <i>et al.</i> 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	keine Angabe	48	h	NOEC	=	5600	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	NOEC	=	8550	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	keine Angabe	48	h	EC50	=	13520	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	keine Angabe	48	h	EC50	=	<u>14000</u>	µg/L	k	1	EC 2002

⁵ Extrapolierter EC50 liegt über der höchsten getesteten Konzentration und über der Löslichkeitsgrenze. Effektwert daher nicht verlässlich (R3)

⁶ EC50 wurde extrapoliert, da nicht über 2 mg/L getestet wurde. Effektwert daher nicht verlässlich (R3)

Effektdatensammlung											
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Notiz	Validität	Autor
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	keine Angabe	48	h	EC50	=	22000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	64000	µg/L		4	U.S.EPA zitiert in PAN 2012
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	NOEC	=	100000	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	294000 ⁷	µg/L	m	3	US EPA RED, 2005, Neubewertung
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	32393	µg/L	n	R2, C2	Vidal et al. 2012
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	17540	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	10920	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	11000	µg/L	k	1	EC 2002
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	keine Angabe	96	h	NOEC	=	40000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	keine Angabe	96	h	LC50	=	58500	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Cyprinus carpio</i>	Blutwerte	7	d	NOEC	<	110	µg/L	n	C3	Bojarski et al. 2015
Fische	<i>Danio rerio</i>	Entwicklungstoxizität (Mortalität, Schlupferfolg, Fehlbildung)	24	h	AC50 ⁸	>	22900	µg/L		C3	Padilla et al. 2012
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	3000	µg/L		4	U.S.Dep.Interior zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	7500	µg/L		4	U.S.Dep.Interior zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Verfärbung, Immobilisierung, Atmung	48	h	LC50	=	34500	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	keine Angabe	96	h	NOEC	=	3560	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	6500	µg/l		4	U.S.Dep.Interior zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	keine Angabe	96	h	LC50	=	12370	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Verfärbung, Immobilisierung, Atmung	96	h	NOEC	=	15000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	17500	µg/L		4	U.S.EPA zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Verfärbung, Immobilisierung, Atmung	96	h	LC50	=	21200	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	21800	µg/L	n	1	US EPA RED, 2005

⁷ EC50 invalidiert, da weit über der Löslichkeitsgrenze

⁸ AC50= halb-maximale Aktivitätskonzentration. In diesem Endpunkt sind Larvenmortalität und Schlupferfolg zu einem AC50 zusammengefasst worden, welcher nicht direkt mit einem EC50-Wert verglichen werden kann.

Effektdatensammlung											
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Notiz	Validität	Autor
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	<u>2500</u>	µg/l	n	1	US EPA RED, 2005
		Geometrischer Mittelwert	96	h	LC50	=	<u>7382</u>	µg/L			
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	15600	µg/L	n	1	US EPA RED, 2005
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	keine Angabe	96	h	NOEC	=	56000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	320000	µg/L		4	U.S.EPA zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Leuciscus idus melanotus</i>	keine Angabe	96	h	LC50	=	22000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	2500 ^A	µg/L		4	U.S.Dep.Interior zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	7500	µg/L		4	U.S.Dep.Interior zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	24	h	LC50	=	14260	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	500	µg/L		4	U.S.Dep.Interior zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verfärbung, Gewichtsverlust, Atmung	96	h	NOEC	=	2360	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	96	h	NOEC	=	7310	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	96	h	NOEC	=	9700	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	96	h	LC50	=	11910	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	96	h	NOEC	=	8000	µg/L	n	1	US EPA RED, 2005
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	<u>750</u>	µg/L	n	1	US EPA RED, 2005
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	<u>17500</u>	µg/L	n	1	US EPA RED, 2005
		Geometrischer Mittelwert	96	h	LC50		<u>3623</u>	µg/L			
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	96	h	LC50	=	25000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	30000	µg/L		4	U.S.EPA zitiert in PAN 2012
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität technisches Produkt	96	h	LC50	=	180000 ⁷	µg/L	n	1	US EPA RED, 2005
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	96	h	NOEC	=	56000	µg/L	n	1	US EPA RED, 2005
Fische	<i>Poecilia reticulata</i>	keine Angabe	24	h	LC50	=	15000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
akute Effekt Daten – marin											
Bakterien	<i>Aliivibrio fischeri</i> (<i>Vibrio fischeri</i>)	Microtox basic test (Biolumineszenz)	15	min	EC50	=	38120	µg/L	n	R4, C2	Vidal et al. 2012

Effektdatensammlung											
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Notiz	Validität	Autor
Kleinkrebse	<i>Americamysis bahia</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	5300	µg/L		4	Office of Pesticide Programs 2000 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Americamysis bahia (Mysidopsis bahia)</i>	Wachstum	keine Angabe		EC50	=	<u>5300</u>	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Kleinkrebse	<i>Americamysis bahia (Mysidopsis bahia)</i>	Muschelwachstum	keine Angabe		NOEC	=	800	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Muscheln	<i>Crassostrea virginica</i>	Schalenwachstum	keine Angabe		EC50	=	<u>2600</u>	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Muscheln	<i>Crassostrea virginica</i>	Wachstum	keine Angabe		NOEC	<	2500	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Muscheln	<i>Crassostrea virginica</i>	Immobilisierung	96	h	EC50	=	2600	µg/L		4	Office of Pesticide Programs 2000 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	<u>25000</u>	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
chronische Effektdate - limnisch											
Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Biomasse	96	h	EC10	=	4	µg/L	k	R3, C2	Vidal et al. 2012
Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Wachstumsrate (Zellzahl)	96	h	NOEC	=	<u>62.5</u>	µg/L	k	R2, C2	Vidal et al. 2012, Neuberechnung⁴
Algen	<i>Nitzschia palea</i>	Biomasse	72	h	NOEC	=	2200	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Biomasse	72	h	NOEC	=	800	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	keine Angabe	72	h	NOEC	=	1250	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Biomasse	72	h	EbC10	=	1500	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Wachstumsrate	72	h	ErC10	=	2000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	keine Angabe	96	h	EC10	=	1000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Abundanz	120	h	NOEC	>	2760	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Biomasse	96	h	EC20	=	2	µg/L	n	R3, C2	Vidal et al. 2012
Algen	<i>Raphidocelis subcapitata (Pseudokirchneriella subcapitata)</i>	Wachstumsrate (Zellzahl)	96	h	NOEC	=	<u>31.3</u>	µg/L	n	R2, C2	Vidal et al. 2012, Neuberechnung⁴
Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Reproduktion (synchron. Kulturen) Original NOEC	24	h	NOEC	=	1.35	µg/L		2	Junghans et al. 2006

Effektdatensammlung											
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Notiz	Validität	Autor
Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Reproduktion (synchron. Kulturen) ⁹	24	h	EC10 ¹⁰	=	<u>221</u>	µg/L	n	2	Junghans et al. 2006
Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	Wachstum (Frondzahl)	7	d	EC10	=	<u>12929</u>	µg/L	n	R2, C2	Vidal et al. 2012
Wasserpflanzen	<i>Lemna minor</i>	keine Angabe	14	d	NOEC	=	<u>4300</u>	µg/L	k	1	EC 2002
Insekten	<i>Chironomus riparius</i>	keine Angabe	28	d	NOEC	>	5000	µg/L		1	EC 2002
Kleinkrebse	<i>Daphnia longispina</i>	intrinsische Wachstumsrate	21	d	EC10	=	<u>4733</u>	µg/L	n	R2, C1	Vidal et al. 2012
Kleinkrebse	<i>Daphnia longispina</i>	Reproduktion (Anzahl lebender Nachkommen)	21	d	EC10	=	<u>1396</u>	µg/L	n	R2, C1	Vidal et al. 2012
Kleinkrebse	<i>Daphnia longispina</i>	Reproduktion (Anzahl lebender Nachkommen)	21	d	NOEC	=	<u>2572</u>	µg/L	n	R2, C1	Vidal et al. 2016
		Geom. Mittelwert	21	d	NOEC	=	<u>1895</u>				
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	14	d	EC50	=	1330	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	240	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	keine Angabe	21	d	NOEC	=	<u>320</u>	µg/L	k	1	EC2002
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	NOEC	=	<u>300</u>	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	intrinsische Wachstumsrate	21	d	NOEC	=	<u>1590</u>	µg/L	n	R2, C1	Vidal et al. 2012
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion (Anzahl lebender Nachkommen)	21	d	NOE	=	<u>781</u>	µg/L	n	R2, C1	Vidal et al. 2012
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion (Anzahl lebender Nachkommen)	21	d	NOEC	=	<u>588</u>	µg/L	n	R2, C1	Vidal et al. 2016
		Geom. Mittelwert	21	d	NOEC	=	<u>678</u>				
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	EC50	=	910	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	keine Angabe	21	d	NOEC	=	1000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	LOEC	=	1000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	EC50	=	1350	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Reproduktion	21	d	EC50	=	2700	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	21	d	EC50	=	3800	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004

⁹ Synchronisierte Algenkultur. 24h reichen aus, um den Endpunkt „Reproduktionshemmung“ zu messen, da alle Zellen der Kontrolle in diesem Zeitraum einen kompletten Zellzyklus durchlaufen. Der Test integriert Effekte auf das Zellwachstum und auf die Zellteilung (Neuwoehner et al., 2008)

¹⁰ Aufgrund der geringen Plausibilität des NOEC (Faktor 100 geringer als andere Algendaten) wurde der EC10 aus dieser Studie verwendet.

Effektdatensammlung											
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Notiz	Validität	Autor
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	21	d	NOEC	=	7600	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	21	d	LC50	=	10260	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	14	d	NOEC	=	3000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Subletale Effekte	21	d	NOEC	=	200	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	21	d	NOEC	=	800	µg/L		1	EC 2002
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Subletale Effekte	21	d	NOEC	=	830	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten	21	d	LOEC	=	1000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	subletale Effekte	21	d	LOEC	=	1660	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	21	d	NOEC	=	2080	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	21	d	NOEC	=	3000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Verhalten	21	d	LOEC	=	6200	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	21	d	LC50	=	17000	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	21	d	LC50	=	18800	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	keine Angabe	21	d	LC50	=	31300	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum	28	d	NOEC	<	2600	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Wachstum	28	d	LOEC	=	2600	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	keine Angabe	28	d	NOEC	=	4170	µg/L		4	UBA 2004 zitiert in LAWA 2004
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	Körperlänge, Trocken- und Feuchtgewicht	28	d	NOAEC	=	2560	µg/L	m	1	US EPA RED, 2005

Verwendete Abkürzungen:

n: nominale Konzentration

m:= gemessene Konzentration oder nominale Konzentration wenn Wiederfindung in begleitender chemischen Analyse zwischen 80-120% lag

k: keine Angabe ob nominale oder gemessene Konzentration

5. Graphische Darstellung der Toxizitätsdaten

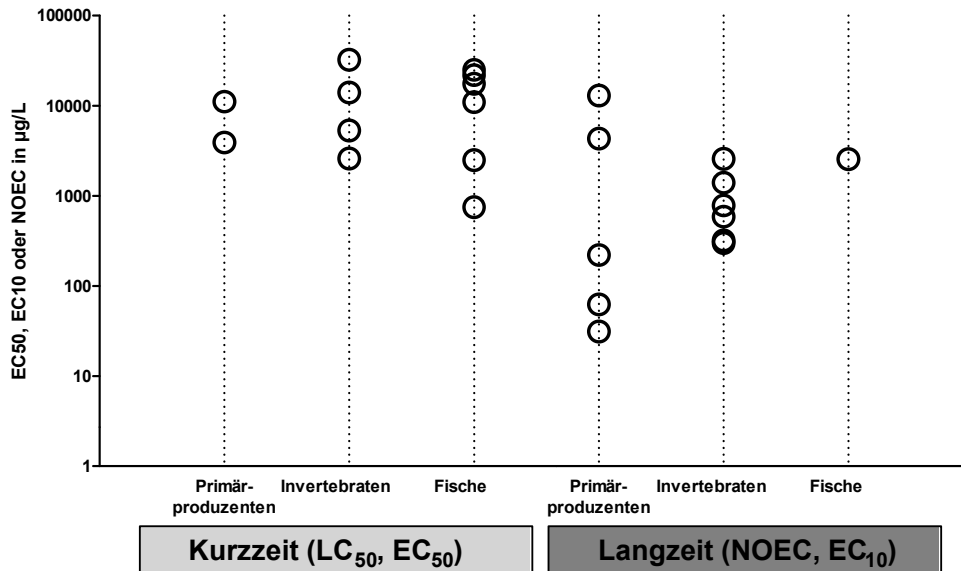


Abbildung 1: Valide Kurzzeit- und Langzeit-Effektdaten (Einzelwerte, nicht geometrische Mittelwerte) von Ethofumesat für aquatische Organismen. Die Standardabweichung der logarithmierten EC₅₀-Werte beträgt 0.49.

In Abbildung 1 ist zu erkennen, dass Vertreter der drei tropischen Ebenen in Kurzzeituntersuchungen ähnlich sensitiv gegenüber Ethofumesat sind. Das niedrigste Effektdatum liegt für Fische vor, dieser Wert wird allerdings in einem geometrischen Mittelwert zusammengefasst, wodurch das niedrigste akute Effektdatum bei den Krebstieren liegt. Für die chronische Toxizität liegen insgesamt nur wenige Daten vor. In Langzeituntersuchungen zeigten sich Algen am empfindlichsten, während andere Vertreter der Primärproduzenten (Wasserpflanzen) allerdings noch weniger sensitiv sind als Krebstiere und Fische. Für Algen können sowohl akute (EC₅₀) als auch chronische (EC₁₀/NOEC) Effektdaten aus ein und demselben Test mit einer Dauer von 72 h abgeleitet werden. Die Tatsache, dass Algen in den chronischen Effektdaten mit den tiefsten Werten vertreten sind, nicht aber in den akuten Effektdaten, spricht für eine flache Dosis-Wirkungsbeziehung. Dies zeigte sich u.a. in den Studien von Vidal *et al.* 2012 und Junghans *et al.* 2006. Dies spricht für eine geringe spezifische Wirkung auf Algen und damit eine relativ breites Wirkspektrum, welches nicht auf Ziel-Organismen beschränkt ist.

Es sind auch valide akute Effektdaten zu marinen Organismen vorhanden, diese werden jedoch mit den limnischen Effektdaten zusammen bewertet, da kein signifikanter Unterschied in deren Empfindlichkeit besteht (siehe Abbildung 2).

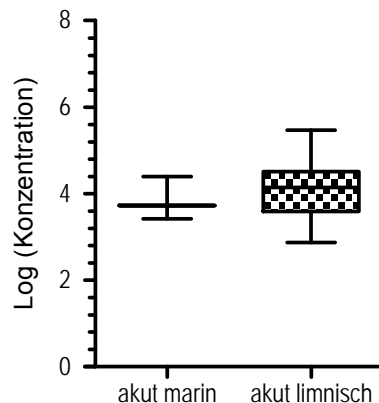


Abbildung 2: Vergleich der validen akuten Effektdaten der marinen und limnischen Arten in Kurzzeituntersuchungen, Details zur statistischen Auswertung ist in der Tabelle A 1 im Appendix zu finden.

6. Zusammenstellung der kritischen Toxizitätswerte

6.1. Chronische Toxizität

6.1.1. AA-EQS Herleitung mit AF-Methode

Tab. 3: Übersicht zu den kritischen Toxizitätswerten für Wasserorganismen aus längerfristigen Untersuchungen für Ethofumesat

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in µg/L	Literatur
Primärproduzenten	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	NOEC	31.3	Vidal et al. 2012, Neuberechnung
Kleinkrebse	<i>Daphnia magna</i>	NOEC	300	US EPA RED, 2005
Fische	<i>Pimephales promelas</i>	NOAEC	2560	US EPA RED, 2005

Belastbare chronische Effektdaten liegen für Primärproduzenten, Krebstiere und Fische vor und alle drei trophischen Ebenen des Basisdatensatzes sind somit ausgefüllt. Bei dem Wert für Fische handelt es sich um einen NOAEC (Wachstum), der vermutlich Erholung berücksichtigt und daher nicht zur EQS-Herleitung verwendet werden kann. Andere (nicht überprüfbare) Werte aus der Datenbank des Deutschen Umweltbundesamts liegen aber in einem ähnlichen Bereich (UBA 2004, zitiert in LAWA 2004).

Der tiefste belastbare chronische Wert ist der für *Raphidocelis subcapitata* (*Pseudokirchneriella subcapitata*) bestimmte NOEC von 31.3 µg/L. Es handelt sich dabei um einen nachträglich berechneten Wert. Details dazu sind im Appendix (Kapitel A2) aufgeführt. Die aufgrund des Wirkmechanismus zu vermutende empfindlichste taxonomische Gruppe (Primärproduzenten) ist somit auch mit dem tiefsten

Wert vertreten. Deshalb kann ein Assessmentfaktor (AF) von 10 gewählt werden, woraus sich folgender AA-EQS-Vorschlag ergibt:

$$\mathbf{AA-EQS} = 31.3 \mu\text{g/L} / 10 = 3.13 \mu\text{g/L} \approx \mathbf{3.1 \mu\text{g/L}}$$

6.1.2. AA-EQS Herleitung mit anderen Methoden und Schlussfolgerung

Für die Ableitung des AA-EQS mittels einer SSD oder basierend auf Daten aus Mikro-/Mesokosmen liegen nicht genügend Daten vor. Es wird daher der **AA-EQS_{AF}** von **3.1 µg/L** vorgeschlagen

6.2. Akute Toxizität

6.2.1. MAC-EQS Herleitung mit AF-Methode

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

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in µg/L	Literatur
Primärproduzenten	<i>Raphidocelis subcapitata</i>	EC50	3900	EC 2002
Krebstiere	<i>Americamysis bahia</i>	EC50	5300	US EPA RED, 2005
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	LC50	3623 (geom. Mittelwert aus 17500 & 750)	US EPA RED, 2005
Muscheln	<i>Crassostrea virginica</i>	EC50	2600	US EPA RED, 2005

Tab. 5: Risikoklassierung der akuten aquatischen Toxizität anhand der niedrigsten gemessenen EC50-Werte (UN 2015).

Risikoklasse	niedrigster EC50-Wert	erreichter Wert
nicht eingestuft	>100 mg/L	
3 (schädlich)	>10 mg/L; <100mg/L	
2 (giftig)	<10 mg/L; >1mg/L	x
1 (sehr giftig)	< 1mg/L	

Es liegen valide EC50-Werte für die Organismengruppen der Algen, Kleinkrebse, Muscheln und Fische vor. Um Kurzzeit-Qualitätskriterien (MAC-EQS) herzuleiten, kann die AF-Methode auf der Datenbasis von akuten Toxizitätsdaten verwendet werden. Wenn 3 valide EC50-Kurzzeittestergebnisse von Vertretern der 3 trophischen Ebenen (Fische, Krebstiere, Algen) vorhanden sind, kann ein Assessmentfaktor von 100 mit dem EC50-Wert der sensitivsten Art verrechnet werden. Der AF kann gemäss TGD for EQS (EC 2011) auf 10 erniedrigt werden, wenn entweder die Standardabweichung der logarithmierten EC50-Werte <0.5 ist (hier 0.49), oder der Wirkmechanismus bekannt ist und ein Vertreter der empfindlichsten taxonomischen Gruppe im Effektdatensatz enthalten ist. Beides trifft hier zu, auch wenn die aufgrund des Wirkmechanismus zu vermutende sensitivste Gruppe nicht mit dem niedrigsten Effektwert vertreten ist. Insgesamt lässt sich keine besonders empfindliche taxonomische Gruppe ausmachen (vergleiche Abb. 1). Es wird daher ein Assessmentfaktor von 10 verwendet. Bezogen auf den tiefsten EC50 (*Crassostrea virginica*, 2600 µg/L) ergibt sich damit:

$$\text{MAC-EQS} = 2600 \mu\text{g/L} / 10 = 260 \mu\text{g/L}$$

6.2.1.1. MAC-EQS Herleitung mit anderen Methoden und Schlussfolgerung

Für die Ableitung des AA-EQS mittels einer SSD oder basierend auf Daten aus Mikro-/Mesokosmen liegen nicht genügend Daten vor. Es wird daher der **MAC-EQS_{AF}** von **260 µg/L** vorgeschlagen.

7. 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.

Im Review Report aus der Zulassung (EC 2002) wurde ein Bioakkumulationsfaktor (BCF) von 144 (basierend auf der totalen Radioaktivität) in Fischen berichtet. Da der BCF höher als der Schwellenwert von 100 ist, muss nach dem TGD for EQS ein EQS_{biota} Wert für Ethofumesat abgeleitet werden, auch wenn der $\log K_{OW}$ von Ethofumesat mit 2.7 knapp unter 3 liegt.

Im Review Report aus der Zulassung (EC 2002) wurde ein NOAEL von 7 mg /kg Körpergewicht /Tag aus einer 2-jährigen Fütterungsstudie mit Ratten als tiefster valider oraler Wert eingestuft und für die Berechnung des ADI (*Acceptable Daily Intake*) für den Menschen verwendet. Daraus kann nach dem TGD for EQS mit dem Konvergierungsfaktor von 20 (für Ratten aus Studien die länger als 6 Wochen dauerten) der folgende $NOEC_{oral}$ abgeleitet werden

$$NOEC_{oral} = NOAEL_{oral} * 20 = 140 \text{ mg/kg Nahrung}$$

Daraus ergibt sich ein EQS für sekundäre Intoxikation von. ($AF_{oral} = 30$, da aus einer chronischen Säugetierstudie, nach TGD for EQS)

$$QS_{biota,secpois} = \frac{TOX_{oral}}{AF_{oral}} = \frac{140 \text{ mg/kg Nahrung}}{30} = 4.67 \text{ mg/kg Nahrung}$$

Umgerechnet auf die Konzentration von Ethofumesat in Wasser ergibt sich ein EQS für sekundäre Intoxikation von

$$QS_{water} = \frac{QS_{biota,secpois}}{BCF} = \frac{4670 \text{ } \mu\text{g/kg Nahrung}}{144} = 32.4 \text{ } \mu\text{g/L}$$

Da der AA-EQS tiefer ist als der EQS für sekundäre Intoxikation, hat der Qualitätsstandard für das sekundäre Intoxikationsrisiko keinen Einfluss auf den AA-EQS.

8. Schutz der aquatischen Organismen

Der Effektdatensatz für Ethofumesat umfasst alle 3 trophischen Ebenen bei der Kurzzeit- und Langzeittoxizität. Obwohl der Wirkmechanismus dieses Herbizides bekannt ist, konnte keine besonders empfindliche taxonomische Gruppe ausgemacht werden (siehe Abbildung 1). Da die Empfindlichkeiten der Vertreter der verschiedenen taxonomischen Gruppe nahe beieinander liegen, wurden sowohl für den AA-EQS als auch für den MAC-EQS Sicherheitsfaktoren von 10 verwendet. Der MAC-EQS von 260 µg/L und AA-EQS von 3.1 µg/L sollten einen ausreichenden Schutz für aquatische Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen bieten. Ein Risiko für sekundäre Intoxikation liegt zwar vor, da der AA-EQS aber tiefer liegt als der EQS für sekundäre Intoxikation, schützt der AA-EQS auch vor sekundärer Intoxikation.

9. Änderungen gegenüber der Version vom 29.06.2012

Es konnten lediglich zwei Studien mit validen und belastbaren Effektwerten recherchiert werden (Vidal. *et al.* 2012; Vidal *et al.* 2016). Die Effektdaten für Algen aus der Studie von Vidal *et al.* (2012) wurden nach Diskussion mit den Autoren neu berechnet und zur EQS-Herleitung verwendet (Siehe Appendix). Diese liefern nun den niedrigsten chronischen Effektdatenpunkt, wodurch sich der AA-EQS von vormals 22 µg/L auf nunmehr 3.1 µg/L verringerte. Der MAC-EQS erhöhte sich von 26 µg/L auf nunmehr 260 µg/L da der Sicherheitsfaktor von 100 auf 10 reduziert wurde.

10. Literatur

- Abulnaja K O, Tighe C R, Harwood J L (1992): Inhibition of fatty acid elongation provides a basis for the action of the herbicide, ethofumesate, on surface wax formation. *Phytochemistry* 31(4): 1155-1159
- Bojarski B, Ludwikowska A, Kurek A, Pawlak K, Tombarkiewicz B, Lutnicka H (2015): Hematological alterations in common carp (*Cyprinus carpio* L.) exposed to herbicides: pendimethalin and ethofumesate tested separately and in mixture. *Folia biologica* 63, 167-174.
- Devine M, Duke S, Fedtke C (1993): *Physiology of Herbicide Action*: Prentice-Hall Inc.
- EC (2002): Review report for the active substance ethofumesate. SANCO/6503/VI/99-final. Kommission der Europäischen Gemeinschaften (EC) 15 May 2002.
- 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).
- EFSA (2016). Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance ethofumesate European Food Safety Authority (EFSA). *EFSA Journal* 14(1):4374.
- EPI (2012): Version 4.10 .The EPI (Estimation Programs Interface) Suite™ . A Windows®-based suite of physical/chemical property and environmental fate estimation programs developed by the EPA's Office of Pollution Prevention Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC).
- Jansson C. and Kreuger J. (2010) Multiresidue analysis of 95 pesticides at low nanogram/liter levels in surface waters using online preconcentration and high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International* 93(6): 1732-1747
- Junghans M, Backhaus T, Faust M, Scholze M, Grimme L H (2006): Application and validation of approaches for the predictive hazard assessment of realistic pesticide mixtures. *Aquatic Toxicology* 76(2): 93-110
- Klimisch H J, Andreae M, Tillmann U (1997): A Systematic Approach for Evaluating the Quality of Experimental Toxicological and Ecotoxicological Data. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 25(1): 1-5
- LAWA (2004): Projektbericht zum Forschungsvorhaben - Entwicklung von Umweltqualitätsnormen zum Schutz aquatischer Biota in Oberflächengewässern für flussgebietsspezifische Stoffe. Länderfinanzierungsprogramm „Wasser und Boden“ 2003 (LAWA-Projekt Nr. O 10.03).
- 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.
- Neuwoehner J., Junghans M., Koller M. and Escher B.I. (2008) QSAR Analysis and specific endpoints for classifying the physiological modes of action of biocides in synchronous green algae. *Aquatic Toxicology* 90(1): 8-18
- Office of Pesticide Programs (2000): Pesticide Ecotoxicity Database. Environmental Fate and Effects Division, U.S. EPA, Washington, D.C. [zitiert in LAWA 2004].
- Padilla S, Corum D, Padnos B, Hunter D, Beam A, Houck K, Sipes N, Kleinstreuer N, Knudsen T, Dix D (2012): Zebrafish developmental screening of the ToxCast™ Phase I chemical library. *Reproductive Toxicology* 33, 174-187.
- PAN (2012): PAN Pesticides Database - Chemical Toxicity Studies on Aquatic Organisms. <http://www.pesticideinfo.org/>
- Tomlin C D S (ed) (2009): *The Pesticide Manual*: British Crop Production Council (BCPC)

- UN (2015): Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals (GHS), 6th revised edition ed. United Nations, New York.
- U.S.Dep.Interior Resour.Publ.No.160, U.S.Dep.Interior, Fish Wildl.Serv., Washington, DC(): - [zitiert in PAN 2012].
- US EPA RED (2005) US Environmental Protection Agency (US EPA). Environmental Fate and Effects Division's Risk Assessment for the Reregistration Eligibility Document (RED) for Ethofumesate. (PC CODE 110601). PDF erhältlich unter <http://www.regulations.gov/#!docketDetail:rpp=25;po=25;D=EPA-HQ-OPP-2004-0346> (Dokument ID: EPA-HQ-OPP-2004-0346-0022) [Letzte Abfrage: 27.06.2012].
- UBA (2004): Pestiziddatenbank, Ausdruck 2004. Informationssystem Chemikaliensicherheit (ICS). Stand 2004. Umweltbundesamt, Berlin, Germany. [zitiert in LAWA 2004].
- Vallotton N, Moser D, Eggen R I L, Junghans M, Chevre N (2008): S-metolachlor pulse exposure on the alga *Scenedesmus vacuolatus*: Effects during exposure and the subsequent recovery. Chemosphere 73(3): 395-400
- Vidal T, Abrantes N, Gonçalves A M M, Gonçalves F (2012): Acute and chronic toxicity of Betanal®Expert and its active ingredients on nontarget aquatic organisms from different trophic levels. Environmental Toxicology 27, 537-548.
- Vidal T, Pereira J L, Abrantes N, Soares A M, Gonçalves F (2016): Reproductive and developmental toxicity of the herbicide Betanal® Expert and corresponding active ingredients to *Daphnia* spp. Environmental Science and Pollution Research, 1-12.

Appendix

A1. Details zum statistischen Vergleich mariner und limnischer Effektdaten

Tabelle A1: Statistische Auswertung des Vergleiches zwischen den validen marinen und limnischen Effektdaten

akut marin	
Vs	vs
akut limnisch	
Mann Whitney test	
P value	0.6404
Exact or approximate P value?	Gaussian Approximation
P value summary	ns
Are medians signif. different? (P < 0.05)	No
One- or two-tailed P value?	Two-tailed
Sum of ranks in column A,B	19 , 86
Mann-Whitney U	13.00

A2. Neuauswertung der Effektdaten aus Vidal *et al.* 2012

Im Folgenden wird die Neuberechnung der Algentoxizitätsdaten aus Vidal *et al.* 2012 begründet und belegt.

In der Studie von Vidal *et al.* 2012 wurden u.a. Effekte in den Grünalgen *Raphidocelis subcapitata* (*Pseudokirchneriella subcapitata*), *Chlorella vulgaris*, und *Chlamydomonas pseudocostata* untersucht. Das Testdesign orientierte sich an der OECD TG 201 aus dem Jahre 2006 (OECD 2006). Algen wurden über 96 h (statisch) in einem 16h:8h hell-dunkel-Zyklus gegenüber nominalen Konzentrationen von 0.0078 bis 2 mg Ethofumesat/L exponiert. Lösungsvermittler wurden nicht eingesetzt. Nominale Konzentrationen wurden nicht analytisch überprüft. Zur Berechnung des Wachstums wurde die Zellzahl nach 96 h bestimmt (durch auszählen unter dem Mikroskop) und daraus wurde der Biomassezuwachs (engl. *Yield*) berechnet.

Generell ist eine Verlängerung der Testdauer von 72 h auf 96 h zulässig, um das Erforderliche Kontrollwachstum (16-Fach oder spez. Wachstumsrate von 0.92 Tag^{-1}) zu erreichen. Effektdaten zu *Chlamydomonas pseudocostata* wurden aufgrund hoher Variabilität, mangelnden Dosis-Wirkungsbeziehung, und der Tatsache, dass Effekte bei allen getesteten Konzentrationen über 40% lagen, als nicht verlässlich (R3) bewertet. Die in der Publikation von Vidal und Kollegen (2012) aufgeführten EC50 und EC10-Werte lagen weit unterhalb der Werte für andere Grünalgen. So

bestimmten Junghans et al. 2006 für *Scenedesmus vacuolatus* einen EC50 von 11080 µg/L, welchem EC50-Werte von 71 µg/L und 326 µg/L für *R. subcapitata* und *C. vulgaris*, respektive, gegenüberstehen. Als Grund für die grossen Unterschiede wurde die Art der Wachstumsberechnung vermutet. Gemäss TGD for EQS (EC 2011) wird bei Algentests der Endpunkt Wachstumsrate gegenüber dem Endpunkt Biomasse bevorzugt wird, wenn Daten zu beiden Endpunkten aus derselben Studie vorhanden sind. Grund hierfür ist lediglich die Berechnungsmethode, wonach der Biomasse-Endpunkt zumeist niedriger liegt als der Endpunkt Wachstumsrate. Die Unterschiede vergrössern sich mit der Anzahl der Verdoppelungen der Algenzellen. Wachstumsraten sind hingegen, exponentielles Wachstum angenommen, von der Gesamtverdopplungszahl unabhängig. Da die Versuche über 96 h statt 72 h liefen, wird daher eine Überschätzung der Effekte auf die Biomassenzunahme vermutet. Um dies zur überprüfen wurden Wachstumsraten mit Hilfe der von den Autoren zur Verfügung gestellten Rohdaten berechnet.

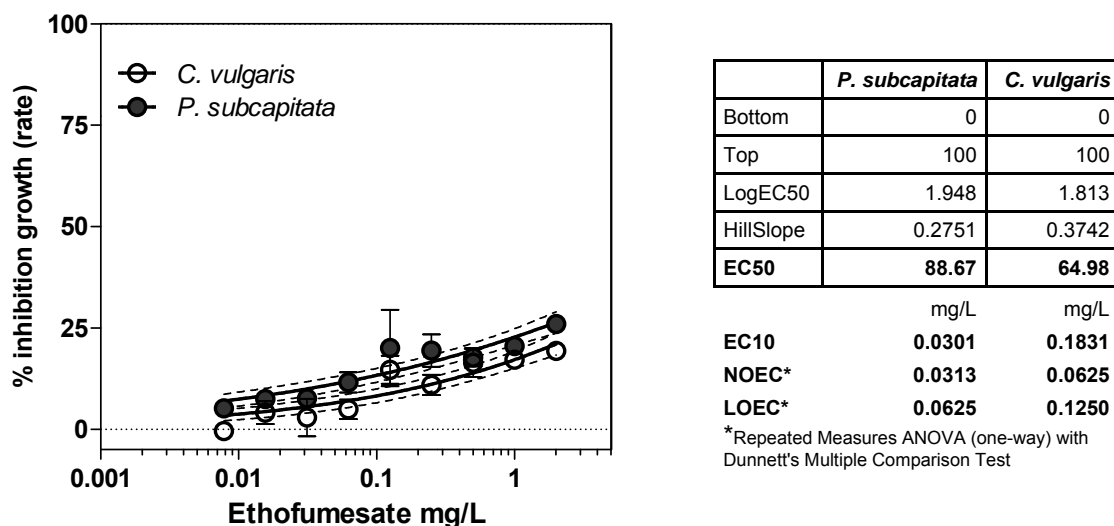


Abbildung A1: Inhibition der Wachstumsrate von *R. subcapitata* und *C. vulgaris* mit zunehmender Ethofumesat Konzentration über 96 h und Berechnung der Effektkonzentrationen (in mg/L) (basierend auf Rohdaten, erhalten von den Autoren der Publikation Vidal et al. 2012). Details zur statistischen Auswertung rechts neben der Abbildung.

Abbildung A1 zeigt, dass zwar eine Dosis-Wirkungsbeziehung besteht, die Kurve aber sehr Flach verläuft. Dies wurde auch bei Junghans et al. 2006 festgestellt, was die hier gezeigten Ergebnisse stützt. Maximale Effekte von ca. 25% werden erreicht. Es wird deutlich, dass die auf Wachstumsraten beruhenden EC50-Werte extrapoliert sind und weit oberhalb der höchsten getesteten Konzentration von 2 mg/L liegen. Diese Werte werden daher als nicht verlässlich (R3) eingestuft. EC10- und NOEC-Werte liegen hingegen im Bereich der getesteten Konzentrationen. Da geringe Abstände zwischen den getesteten Konzentrationen bestehen, und da der gesamte Kurvenverlauf unsicher erscheint, da maximale Effekte nur bis zu 25% auftreten, werden NOECs als verlässlicher angesehen und zur EQS-Herleitung verwendet.

Schlussfolgerung:

Aus der Studie von Vidal et al. (2012) werdend bei den Algentoxizitäten lediglich die NIOEC-Werte für den Endpunkt Wachstumsrate als verlässlich mit Einschränkung (R2) angesehen. EC10 oder EC50 für den Endpunkt Biomasse werden als nicht verlässlich angesehen, da die Effekte mit hoher Wahrscheinlichkeit aufgrund der längeren Versuchsdauer überschätzt werden. Dies stützt sich auch auf die Ergebnisse aus anderen Algentests (e.g. Junghans et al. 2006, EC 2002)

Referenzen:

OECD (2006). Testguideline 201. Freshwater alga and cyanobacteria, growth inhibition test. *Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, France.*