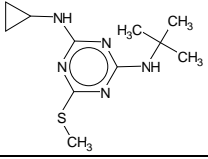


Stoffdatenblattentwurf für Cybutryn (Datenstand 29.12.2010; Einarbeitung des ECT-Gutachtens 08.02.2012)

Physikochemische Parameter

Tab. 1: Geforderte Identitäts- und physikochemische Parameter nach dem TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) für Cybutryn. Zusätzliche Eigenschaften wurden kursiv angegeben. Wenn bekannt wurden die angegebenen Werte zwischen experimentellen Werten (exp) und abgeschätzten, modellierten Werten (est) unterschieden.

Eigenschaften	Wert	Referenz
IUPAC Name	N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	ESIS (European Commission 2010)
Handelsname	Irgarol 1051 [®]	Hall Jr et al. 1999
<i>Chemische Gruppe</i>	s-Triazine	Hall Jr et al. 1999
Strukturformel		OECD Toolbox 1.1.02 (LMC Oasis Laboratory of Mathematical Chemistry 2009)
CAS-Nummer	28159-98-0	ESIS (European Commission 2010)
EINECS-Nummer	248-872-3	ESIS (European Commission 2010)
Summenformel	C ₁₁ H ₁₉ N ₅ S	ESIS (European Commission 2010)
SMILES-code	<chem>n(c(nc(n1)NC(C2)C2)NC(C)(C)C)c1S</chem>	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011)
Molekulargewicht (g·mol ⁻¹)	253.37	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011)
Schmelzpunkt (°C)	148.44 (est), 128-133 (keine Angabe, ob gemessen oder geschätzt)	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011), Hall Jr et al. 1999
Siedepunkt (°C)	362.66 (est)	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011)
Dampfdruck (Pa)	0.00049 (est)	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011)
Henry's-Konstante (Pa·m ³ ·mol ⁻¹)	5.39 x 10 ⁻⁴ (est)	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011)
Wasserlöslichkeit (mg·L ⁻¹)	7.517 (est), 9 (keine Angabe ob gemessen oder geschätzt)	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011), Hall Jr et al. 1999
pK _a	pK _a (1): 2.50 (est), pK _a (2): 2.58 (est), pK _a (3): 2.76 (est) (für die 3 N im Triazinring)	SPARC v4.5 (Karickhoff et al. 2009)
<i>n</i> -Octanol/Wasser Verteilungskoeffizient(log K _{ow})	4.07 (est), 3.95 (keine Angabe, ob gemessen oder geschätzt), 3.38 (exp), 2.8 (keine Angabe, ob gemessen oder geschätzt)	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011); Konstantinou und Albanis 2004; Lam et al. 2006; Schmiedel 1997

Eigenschaften	Wert	Referenz
Sediment/ Wasser Verteilungskoeffizient (log K_{oc} or log K_p)	2.630 (est); 1.61×10^{-2} (exp); 2.41-3.65; 3.38-3.47	EPI Suite 4.10 (US EPA 2011); Lam et al. 2006; Comber et al. 2002; Lambropoulou et al. 2004

Allgemeines

Anwendung: Cybutryn wird als ein Algizid in Antifouling Farben für Boote und Schiffe eingesetzt (Hall Jr et al. 1999). Es wird aber auch in Gebäudefassaden als Algizid in kunstharzgebundenen Fassadenbeschichtungen verwendet (Burkhardt et al. 2009), sowie als Biozid in Kühlwasser (Kahle und Nöh 2009).

Wirkungsweise: Cybutryn gehört zu den s-Triazinen. s-Triazine hemmen den Elektronentransport während der Photosynthese. Sie wirken durch kompetitive und reversible Bindung an dieselbe Domäne des D1 Proteins des Photosystems II wie der Elektronenakzeptor Plastochinon QB, den sie aus der Bindungstasche verdrängen (Bowyer et al. 1991; Tietjen et al. 1991).

Analytik: Cybutryn kann mittels SP Extraktion und LC-MS mit einer Methodennachweisgrenze von 1 ng/l (Sapozhnikova et al. 2009) nachgewiesen werden. Das Umweltbundesamt konnte für wässrige Proben mit SPE und GC-MS eine Bestimmungsgrenze von 1-4 ng/l angeben (Umweltbundesamt 2007).

Stabilität: Cybutryn ist eine recht stabile Substanz. Im EQS Entwurf der EU (Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2010) wurden Daten zur Hydrolyse, Photolyse und zum biologischen Abbau zusammengestellt. Für alle Abbauewege war der DT50 grösser als 2 Wochen (kleinster DT50 für Photolyse). Die DT50 für Hydrolyse und biologischen Abbau sind >50 Tage. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Konzentration von Cybutryn unter den ökotoxikologischen Testbedingungen stabil war. Einzig für Tests mit Primärproduzenten, die länger als eine Woche dauerten und unter statischer Exposition stattfanden, scheint wegen der vergleichsweise tiefen DT50 für Photolyse eine Überprüfung der Testkonzentrationen entscheidend zu sein. In Tabellen 2a und 2b wurden bei den in dieses Raster fallenden, als K1 oder K2 bewerteten Studien, entweder die Testkonzentrationen überprüft oder die Exposition war semi-statisch.

Ökotoxikologische Parameter

Tab.2a: Effektdatensammlung für die **akuten** ökotoxischen Effekte von Cybutryn auf **Primärproduzenten**. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden können nach dem TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet werden, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Eine Bewertung der Validität wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch et al. 1997) durchgeführt. Die mit einem * gekennzeichneten Validitätseinstufungen (sowie die Einteilung in akut und chronisch) wurden aus dem EU Dossier (Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2010) übernommen. Es handelt sich dabei um nicht öffentliche Studien, die von der Industrie zur Verfügung gestellt wurden. Eine Unterscheidung in nominale und tatsächliche Testkonzentration wurde in der Tabelle nicht vollzogen, aber für die EQS-relevanten Studien (siehe Tab. 3a + 4) wurden nur Studien verwendet bei denen eine signifikante Abweichung unwahrscheinlich ist (siehe auch Abschnitt über die Stabilität von Cybutryn).

Effektdatenrecherche										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Validität	Literaturquelle
Süßwasser Algen										
Algen	<i>Asterionella formosa</i>	Wachstum	96	h	EC50	>	253	µg/L	2	Berard et al. 2003
Algen	<i>Chara vulgaris</i>	Wachstum (Biomasse)	14	d	EC50	=	0.012	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Algen	<i>Chara vulgaris</i>	Photosynthese	14	d	EC50	=	0.017	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Algen	<i>Chlamydomonas intermedia</i>	Wachstum	6	d	EC50	=	0.5	µg/l	2	Berard et al. 2003
Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	1.5	µg/l	2	Berard et al. 2003
Algen	<i>Chlorella vulgaris</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	1.45	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Algen	<i>Chlorococcum, sp.</i>				EC50	=	0.42	µg/l	4	Hoberg 1998b zitiert in Hall et al. 2009
Algen	<i>Closterium ehrenbergii</i>	Wachstum	120	h	EC50	=	2.5	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Closterium ehrenbergii</i>	Embryogenese	120	h	EC50	=	3.6	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Navicula accomoda</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.5	µg/l	2	Berard et al. 2003
Algen	<i>Navicula accomoda</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.45	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Algen	<i>Navicula pelliculosa</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.0957	µg/l	1*	Hughes und Alexander 1993a
Algen	<i>Nitzschia sp.</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.8	µg/l	2	Berard et al. 2003
Algen	<i>Nitzschia sp.</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.75	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Algen	<i>Scenedesmus acutus</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	5.1	µg/l	2	Berard et al. 2003
Algen	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	keine Angabe			EC50	=	2.4	µg/l	4	Ruffli 1988
Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Reproduktion	24	h	EC50	=	5.57	µg/l	2	Arrhenius et al. 2006
Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Reproduktion	24	h	EC50	=	12.903	µg/l	2	Neuwöhner et al. 2008
Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Photosynthese	24	h	EC50	=	6.072	µg/l	2	Neuwöhner et al. 2008
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	keine Angabe			EC50	=	1.26	µg/l	4	Hughes und Alexander 1993d zitiert in Hall et al. 2009
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum	72	h	E ₅ C50	=	1.6	µg/l	2	Okamura et al. 2000a

Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	2.3	µg/l	2	Okamura et al. 2000a
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	108	µg/l	2	Hernando et al. 2005
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	10.8	µg/l	2	Fernandez-Alba et al. 2002
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	3.3	µg/l	2	Berard et al. 2003
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	4.2	µg/l	4	Jongbloed und Luttkik 1996
Algen	<i>Staurastrum sebaldii</i>	Wachstum	6	d	EC50	=	2.5	µg/l	2	Berard et al. 2003
Süßwasser Cyanobakterien										
Cyanobakterien	<i>Anabaena flos-aquae</i>	keine Angabe			EC50	=	2.07	µg/L	4	Hughes und Alexander 1993c zitiert in Hall et al. 2009
marine Algen										
Algen	<i>Ceramium tenuicorne</i>	Wachstum	7	d	EC50	=	0.96	µg/L	2	Karlsson et al. 2006
Algen	<i>Chaetocerus gracilis</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	1.1	µg/l	2	Koutsaftis und Aoyama 2006
Algen	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	keine Angabe			EC50	=	0.56	µg/l	4	Hoberg 1998d zitiert in Hall et al. 2009
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	5.9	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Zellteilung	7	d	EC50	=	2.2	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Wachstum	7	d	EC50	=	2	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Wachstum	7	d	EC50	=	2.1	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Emiliana huxleyi</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.25	µg/l	2	Devilla et al. 2005
Algen	<i>Emiliana huxleyi</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.406	µg/l	2	Buma et al. 2009
Algen	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Wachstum	6	d	EC50	=	5.4	µg/l	2	Scarlett et al. 1997
Algen	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Photosynthese	72	h	EC50	=	2.5	µg/l	2	Scarlett et al. 1997
Algen	<i>Fucus vesiculosus</i>	Befruchtung	72	h	EC50	=	0.325	µg/l	2*	Andersson 1995
Algen	<i>Fibrocapsa japonica</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.618	µg/l	2	Buma et al. 2009
Algen	<i>Hormosira banksii</i>	Photosynthese	2	h	EC50	=	0.17	µg/l	2	Seery et al. 2006
Algen	<i>Isochrysis galbana</i>	keine Angabe			EC50	=	0.44	µg/l	4	Hoberg 1998c zitiert in Hall et al. 2009
Algen	<i>Porphyra yezoensis</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.6	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Porphyra yezoensis</i>	Mortalität	96	h	EC50	=	5000	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Porphyra yezoensis</i>	Keimung	96	h	EC50	=	4.1	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Skeletonema costatum</i>	Wachstum	5	d	EC50	=	0.452	µg/l	1*	Hughes und Alexander 1993b zitiert in Hall et al. 2009
Algen	<i>Skeletonema costatum</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.17	µg/l	2	Zhang et al. 2008
Algen	<i>Tetraselmis sp.</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.116	µg/l	2	Buma et al. 2009
Algen	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.27	µg/l	2	Zhang et al. 2008
Algen	<i>Thalassiosira weissflogii</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.303	µg/l	2	Buma et al. 2009
marine Cyanobakterien										
Cyanobakterien	<i>Chroococcus minor</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	7.71	µg/l	2	Zhang et al. 2008
Cyanobakterien	<i>Synechococcus sp.</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	0.160	µg/l	2	Devilla et al. 2005
marine / Brackwasser-Algen										

Algen	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	1.100	µg/L	2	Gatidou und Thomaidis 2007
Algen	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Wachstum	96	h	EC50	=	0.730	µg/l	2	DeLorenzo und Serrano 2006
Algen	<i>Navicula forcipata</i>	Wachstum	72	h	EC50	=	1.100	µg/l	2	Gatidou und Thomaidis 2007
Süßwasser Makrophyten										
Makrophyten	<i>Potamogeton pectinatus</i>	Trockengewicht	28	d	EC50	=	6.115	µg/l	1*	Hall et al. 1999*
Makrophyten	<i>Apium nodiflorum</i>	Wurzelwachstum	14	d	EC50	=	0.013	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Makrophyten	<i>Apium nodiflorum</i>	Wachstum (Biomasse)	14	d	EC50	=	1.18	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Makrophyten	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum	7	d	EC50	=	11	µg/l	2	Okamura et al. 2003
Makrophyten	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum	7	d	EC50	=	11	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Makrophyten	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum	14	d	EC50	=	1.65	µg/L	1*	Hughes und Alexander 1993e
Makrophyten	<i>Lemna minor</i>	Wachstum	7	d	EC50	=	8.1	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Makrophyten	<i>Myriophyllum spicatum</i>	Wachstum (Biomasse)	14	d	EC50	=	2	µg/l	3	Lambert et al. 2006
marine Makrophyten										
Makrophyten	<i>Ruppia maritima</i>	Wachstum	28	d	EC50	=	0.843	µg/L	1*	Hall et al. 1999
Makrophyten	<i>Zostera marina</i>	Photosynthese	10	d	EC50	=	1.10	µg/l	2	Chesworth et al. 2004
Makrophyten	<i>Zostera marina</i>	Photosynthese	10	d	EC50	=	2.50	µg/l	2	Scarlett et al. 1999
Makrophyten	Makrophyten Blätter	Photosynthese	24	h	NOEC	=	2.53	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Makrophyten	Makrophyten Blätter	Photosynthese	24	h	NOEC	=	8.01	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Makrophyten	Makrophyten Blätter	Photosynthese	24	h	NOEC	=	8	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Makrophyten	Makrophyten Blätter	Photosynthese	24	h	NOEC	=	8	µg/l	2	Nyström et al. 2002
marine Algengemeinschaften										
Algen	<i>marines Periphyton</i>	Photosynthese	45	min	EC50	=	1.04	µg/l	2	Arrhenius et al. 2006
Algen	<i>marines Periphyton</i>	Photosynthese	45	min	EC50	=	1.292	µg/l	2	Dahl und Bianck 1996
mariner pelagischer Mikrokosmos	Phytoplankton Gemeinschaft	Artenzusammensetzung (Pigment Analyse)	3	d	EC50	=	0.07	µg/l	2	Readman et al. 2004

Tab.2b: Effektdatensammlung für die **chronischen** ökotoxischen Effekte von Cybutryn auf **Primärproduzenten**. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden können nach dem TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet werden, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Eine Bewertung der Validität wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch et al. 1997) durchgeführt. Die mit einem * gekennzeichneten Validitätseinstufungen wurden aus dem EU Dossier (Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2010) übernommen. Es handelt sich dabei um nicht öffentliche Studien, die von der Industrie zur Verfügung gestellt wurden. Eine Unterscheidung in nominale und tatsächliche Testkonzentration wurde in der Tabelle nicht vollzogen, aber für die EQS-relevanten Studien (siehe Tab. 3 + 4) wurden nur Studien verwendet bei denen eine signifikante Abweichung unwahrscheinlich ist siehe auch Abschnitt über die Stabilität von Cybutryn).

Effektdatenrecherche										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Validität	Literaturquelle
Süßwasser Algen										
Algen	<i>Chara vulgaris</i>	Photosynthese	14	d	NOEC	=	0.0005	µg/L	3	Lambert et al. 2006
Algen	<i>Chara vulgaris</i>	Wachstum (Biomasse)	14	d	NOEC	=	0.002	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Algen	<i>Navicula pelliculosa</i>	Wachstum	120	h	NOEC	=	0.017	µg/l	1*	Hughes und Alexander 1993a ; Jongbloed und Luttkik 1996
Algen	<i>Nitzschia sp.</i>	Wachstum (Biomasse)	96	h	NOEC	=	0.1	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum	72	h	NOEC	=	0.23	µg/l	4	Jongbloed und Luttkik 1996
Algen	<i>Desmodesmus subspicatus</i>	Wachstum (Biomasse)	120	h	NOEC	=	0.22	µg/l	4	Rufli 1988
Algen	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Reproduktion	24	h	NOEC	=	0.507	µg/l	2	Arrhenius et al. 2006
Algen	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Wachstum	120	h	NOEC	=	0.65	µg/l	4	Jongbloed und Luttkik 1996
marine Algen										
Algen	<i>Chlorococcum sp.</i>	Wachstum (Zelldichte)	120	h	NOEC	=	0.11	µg/L	4	Hoberg 1998b zitiert in Hall et al. 2009
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Wachstum (Gametophyt)	96	h	NOEC	=	3.2	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Zellteilung	7	d	NOEC	=	0.32	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Wachstum (weibliche Alge)	7	d	NOEC	=	1	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Eisenia bicyclis</i>	Wachstum (männliche Alge)	7	d	NOEC	=	0.32	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Blattwachstum	6	d	NOEC	=	0.05	µg/l	2	Scarlett et al. 1997
Algen	<i>Fucus serratus</i>	Zygotenkeimung (Feret Durchmesser)	72	h	NOEC	=	31	µg/l	2	Braithwaite und Fletcher 2005
Algen	<i>Fucus serratus</i>	Zygotenkeimung (Fläche)	72	h	NOEC	=	8	µg/l	2	Braithwaite und Fletcher 2005
Algen	<i>Isochrysis galbana</i>	Wachstum	120	h	NOEC	=	0.11	µg/l	4	Hoberg 1998c zitiert in Hall et al. 2009
Algen	<i>Porphyra yezoensis</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	1500	µg/l	2	Okamura et al. 2000b
Algen	<i>Porphyra yezoensis</i>	Keimung	96	h	NOEC	=	1.2	µg/l	2	Okamura et al. 2000b

	<i>Skeletonema costatum</i>	Wachstum	120	h	NOEC	=		µg/l	1*	Hughes und Alexander 1993b; Jongbloed und Luttkik 1996
Algen							0.146			
Algen	<i>Skeletonema costatum</i>	Wachstum (Wachstumsrate)	96	h	NOEC	=	0.022	µg/l	2	Zhang et al. 2008
Algen	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Wachstum (Wachstumsrate)	96	h	NOEC	=	0.047	µg/l	2	Zhang et al. 2008
marine / Brackwasser-Algen										
Algen	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Wachstum (Zellzahl)	96	h	NOEC	=	0.090	µg/L	2	Delorenzo und Serrano 2006
Algen	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Wachstum (Zellzahl)	120	h	NOEC	=	0.130	µg/l	4	Hoberg 1998d zitiert in Hall et al. 2009
Süßwasser Cyanobakterien										
Cyanobakterien	<i>Anabaena flos-aquae</i>	Wachstum	120	h	EC10	=	0.540	µg/l	4	Jongbloed und Luttkik 1996
marine Cyanobakterien										
Cyanobakterien	<i>Chroococcus minor</i>	Wachstum (Wachstumsrate)	96	h	NOEC	=	1.000	µg/l	3	Zhang et al. 2008
Süßwasser Makrophyten										
Makrophyten	<i>Apium nodiflorum</i>	Photosynthese	14	d	NOEC	=	2	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Makrophyten	<i>Apium nodiflorum</i>	Wachstum (Biomasse)	14	d	NOEC	=	0.2	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Makrophyten	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum	14	d	NOEC	=	0.4	µg/l	4	Jongbloed und Luttkik 1996
Makrophyten	<i>Lemna gibba</i>	Wachstum	14	d	NOEC	=	0.671	µg/l	1*	Hughes und Alexander 1993e
Makrophyten	<i>Myriophyllum spicatum</i>	Photosynthese	14	d	NOEC	=	2	µg/l	3	Lambert et al. 2006
Makrophyten	<i>Myriophyllum spicatum</i>	Wachstum (Biomasse)	14	d	NOEC	=	2	µg/l	3	Lambert et al. 2006
marine Makrophyten										
Makrophyten	<i>Zostera marina</i>	Photosynthese	10	d	NOEC	=	0.500	µg/L	2	Scarlett et al. 1999
Makrophyten	<i>Zostera marina</i>	Blattwachstum	10	d	NOEC	=	0.500	µg/l	2	Scarlett et al. 1999
Makrophyten	<i>Zostera marina</i>	Photosynthese	36	d	EC50	=	0.200	µg/l	2	Scarlett et al. 1999

Tab.2c: Effektdatensammlung für die **akuten und chronischen** ökotoxischen Effekte von Cybutryn auf **alle** einzelnen **Arten ausser Primärproduzenten**. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden können nach dem TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet werden, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Eine Bewertung der Validität wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch et al. 1997) durchgeführt. Die mit einem * gekennzeichneten Validitätseinstufungen wurden aus dem EU Dossier (Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2010) übernommen. Es handelt sich dabei um nicht öffentliche Studien, die von der Industrie zur Verfügung gestellt wurden. Eine Unterscheidung in nominale und tatsächliche Testkonzentration wurde in der Tabelle nicht vollzogen, aber für die EQS-relevanten Studien (siehe Tab. 3 + 4) wurden nur Studien verwendet bei denen eine signifikante Abweichung unwahrscheinlich ist siehe auch Abschnitt über die Stabilität von Cybutryn).

Effektdatenrecherche										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Validität	Literaturquelle
akute Effektdaten Süßwasser										
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	8300	µg/l	2	Okamura et al. 2000a
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	7300	µg/l	2	Hernando et al. 2005
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	LOEC	=	10000	µg/l	2	Hernando et al. 2005
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Immobilisierung	48	h	EC50	=	7300	µg/l	2	Fernandez-Alba et al. 2002
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	16000	µg/l	3	Okamura et al. 2000b
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Hemmung	24	h	EC50	=	49000	µg/l	3	Jongbloed und Luttk 1996
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	2400	µg/l	1*	Paulus 2004; Vial 1990
Krebstiere	<i>Daphnia pulex</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	5700	µg/l	3	Okamura et al. 2000a
Krebstiere	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	12000	µg/l	2	Okamura et al. 2000a
Muscheln	<i>Unio elongatulus</i>	Glochidientoxizität	48	h	EC50	>	10000	µg/l	2	Faria et al. 2010
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	4000	µg/l	4	Jongbloed und Luttk 1996
Fische	<i>Danio rerio</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	4000	µg/l	4	Paulus 2004
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	2900	µg/l	4	Jongbloed und Luttk 1996
Fische	<i>Lepomis macrochirus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	2900	µg/l	4	Paulus 2004
Fische	<i>Leuciscus idus</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	6200	µg/l	3	Jongbloed und Luttk 1996
(Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	7	d	LC50	=	25000	µg/l	2	Okamura et al. 2002
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	940	µg/l	4	Paulus 2004
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	940	µg/l	4	Jongbloed und Luttk 1996
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	860	µg/l	2*	Jongbloed und Luttk 1996; Ruffi 1985
akute Effektdaten Brackwasser										
Krebstiere	<i>Nitocra spinipes</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	4500	µg/l	2	Karlsson et al. 2006
Schnecken	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	Mortalität adulte Tieren	96	h	LC50	=	3730	µg/l	2	Finnegan et al. 2009

Schnecken	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	Mortalität Larven	96	h	LC50	=	3160	µg/l	2	Finnegan et al. 2009
Schnecken	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	Toxizität gegenüber adulten Tieren	96	h	NOEC	=	3680	µg/l	2	Finnegan et al. 2009
Schnecken	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	Toxizität gegenüber Larven	96	h	NOEC	=	1460	µg/l	2	Finnegan et al. 2009
Fische	<i>Fundulus heteroclitus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	3220	µg/l	2	Key et al. 2009
Fische	<i>Fundulus heteroclitus</i>	Mortalität	96	h	NOEC	=	1250	µg/l	2	Key et al. 2009
Fische	<i>Fundulus heteroclitus</i>	Mortalität	96	h	LOEC	=	2500	µg/l	2	Key et al. 2009
marine akute Effektdaten										
Ascidien	<i>Ciona intestinalis</i>	Embryogenese	24	h	EC50	=	2110	µg/l	2	Bellas 2006
Ascidien	<i>Ciona intestinalis</i>	Festsetzen der Larven	48	h	EC10	=	924	µg/l	2	Bellas 2006
Bakterien	<i>Vibrio fischeri</i>	Lumineszenz	15	min	EC50	=	50800	µg/l	2	Hernando et al. 2005
Bakterien	<i>Vibrio fischeri</i>	Lumineszenz	15	min	LOEC	=	10000	µg/l	2	Hernando et al. 2005
Bakterien	<i>Vibrio fischeri</i>	Lumineszenz	30	min	EC50	=	15500	µg/l	2	Hernando et al. 2003
Bakterien	<i>Vibrio fischeri</i>	Lumineszenz	30	min	EC50	=	50800	µg/l	2	Fernandez-Alba et al. 2002
Echinodermaten	<i>Paracentrotus lividus</i>	Embryogenese	48	h	EC50	=	4020	µg/l	2	Bellas 2006
Echinodermaten	<i>Paracentrotus lividus</i>	Wachstum	48	h	EC50	=	6030	µg/l	2	Bellas 2006
Krebstiere	keine Angabe	keine Angabe	96	h	EC50	=	400	µg/l	4	Paulus 2004
Krebstiere	<i>Artemia salina</i>	Mortalität	24	h	LC50	=	1620	µg/l	4	Bakouli et al. 2002
Krebstiere	<i>Balanus albicostatus</i>	Mortalität	48	h	LC50	=	556	µg/l	2	Khandeparker et al. 2005
Krebstiere	<i>Mysidopsis bahia</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	400	µg/l	1*	Hoberg 1986
Krebstiere	<i>Palaemonetes pugio</i>	Mortalität adulter Tiere	96	h	LC50	=	2460	µg/l	2	Key et al. 2008
Krebstiere	<i>Palaemonetes pugio</i>	Mortalität adulter Tiere	96	h	NOEC	=	500	µg/l	2	Key et al. 2008
Krebstiere	<i>Palaemonetes pugio</i>	Mortalität adulter Tiere	96	h	LOEC	=	1000	µg/l	2	Key et al. 2008
Krebstiere	<i>Palaemonetes pugio</i>	Larvenmortalität	96	h	LC50	=	1520	µg/l	2	Key et al. 2008
Krebstiere	<i>Palaemonetes pugio</i>	Larvenmortalität	96	h	NOEC	=	2000	µg/l	2	Key et al. 2008
Krebstiere	<i>Palaemonetes pugio</i>	Larvenmortalität	96	h	LOEC	=	1000	µg/l	2	Key et al. 2008
Muscheln	<i>Mytilus edulis</i>	Embryogenese (Anteil normal entwickelter D- Veliger Larven)	48	h	EC50	=	1540	µg/l	2	Bellas 2006
Nesseltiere	<i>Acropora formosa</i>	Photosynthese symbiotischer Dinoflagellaten	10	h	EC50	=	0.9	µg/l	2	Jones und Kerswell 2003
Nesseltiere	<i>Seriatophora hystrix</i>	Photosynthese symbiotischer Dinoflagellaten	10	h	EC50	=	0.7	µg/l	2	Jones und Kerswell 2003
Muscheln	<i>Auster</i>	keine Angabe	48	h	EC50	=	3200	µg/l	4	Paulus 2004
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	3400	µg/l	4	Jongbloed und Luttkik 1996
Fische	<i>Menidia beryllina</i>	Mortalität	96	h	LC50	=	1760	µg/l	1*	Jongbloed und Luttkik 1996 Chandler 1989
subchronische und chronische Daten Süßwasser										
Muscheln	<i>Dreissena polymorpha</i>	Embryotoxizität	48	h	EC50	>	10000	µg/l	2	Faria et al. 2010
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Wachstum	98	d	LOEC	<	29	µg/l	4	Jongbloed und Luttkik 1996
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	subchronisch			NOEC	=	6.1	µg/l	4	Munoz et al. 2010
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	14	d	LC50	=	7400	µg/l	2	Okamura et al. 2002
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	21	d	LC50	=	2500	µg/l	2	Okamura et al. 2002
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Mortalität	28	d	LC50	=	880	µg/l	2	Okamura et al. 2002
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Schlüpfähigkeit			NOEC	=	184	µg/l	4	Cohle und Veltri 1994
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Überleben, 60 Tage nach dem Schlüpfen	60	d	NOEC	=	184	µg/l	4	Cohle und Veltri 1994
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Wachstum, 60 Tage nach dem Schlüpfen	60	d	NOEC	=	4.0	µg/l	1*	Cohle und Veltri 1994
subchronische und chronische Daten Brackwasser										
Schnecken	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	chronische Mortalität gegenüber adulten	45	d	NOEC	=	1500	µg/l	2	Finnegan et al. 2009

		Tieren								
Schnecken	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	Toxizität gegenüber adulten Tieren	45	d	EC50	=	1880	µg/l	2	Faria et al. 2010
marine subchronische und chronische Daten										
Echinodermaten	<i>Paracentrotus lividus</i>	Spermientoxizität	48	h	NOEL	<	10	µg/l	2	Manzo et al. 2006
Krebstiere	<i>Mysidopsis bahia</i>	Wachstum	28	d	NOEC	=	110	µg/l	1*	Boeri und Ward 1991
Krebstiere	<i>Mysidopsis bahia</i>	Überleben	28	d	NOEC	=	260	µg/l	4	Boeri und Ward 1991
Krebstiere	<i>Mysidopsis bahia</i>	Reproduktion	28	d	NOEC	=	260	µg/l	4	Boeri und Ward 1991
Krebstiere	<i>Mysidopsis bahia</i>	Wachstum	28	d	NOEC	=	110	µg/l	4	Jongbloed und Luttk 1996
Fische	<i>Cyprinodon variegatus</i>	Wachstum	33	d	NOEC	=	170	µg/l	1*	Sousa 2001

Tab.2d: Effektdatensammlung für die **chronischen** ökotoxischen Effekte von Cybutryn in **Mikro- und Mesokosmen**. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden können nach dem TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet werden, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden. Eine Bewertung der Validität wurde nach den Klimisch-Kriterien (Klimisch et al. 1997) durchgeführt. Die mit einem * gekennzeichneten Validitätseinstufungen wurden aus dem EU Dossier (Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2010) übernommen. Es handelt sich dabei um nicht öffentliche Studien, die von der Industrie zur Verfügung gestellt wurden. Eine Unterscheidung in nominale und tatsächliche Testkonzentration wurde in der Tabelle nicht vollzogen, aber für die EQS-relevanten Studien (siehe Tab. 3 + 4) wurden nur Studien verwendet bei denen eine signifikante Abweichung unwahrscheinlich ist siehe auch Abschnitt über die Stabilität von Cybutryn).

Effektdatenrecherche										
Sammelbezeichnung	Organismus	Endpunkt	Dauer	Dimension	Parameter	Operator	Wert	Einheit	Validität	Literaturquelle
Süßwasser Mikro- Mesokosmen										
Süßwasser Teiche	Cladocera	Biomasse	148	d	EC10	=	0.039	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	Cladocera	Biomasse	148	d	EC50	=	1.21	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	cyclopoide Copepoditen	Biomasse (TWA)	78	d	EC10	=	0.002	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	cyclopoide Copepoditen	Biomasse	78	d	EC50	=	0.09	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	<i>Megacyclops viridis</i>	Biomasse	92	d	EC10	=	0.07	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	<i>Megacyclops viridis</i>	Biomasse	92	d	EC50	=	0.33	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	Ostracoda	Biomasse	148	d	EC50	=	0.11	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	Ostracoda	Biomasse	148	d	EC50	=	0.035	µg/l	2	Mohr et al. 2008
Süßwasser Teiche	fädige Algen	Biomasse (Frischgewicht)	150	d	EC50	=	2.13	µg/l	2	Mohr et al. 2009
Süßwasser Teiche	fädige Algen	Biomasse (Frischgewicht)	150	d	EC10	=	0.34	µg/l	2	Mohr et al. 2009
Süßwasser Teiche	<i>Potamogeton nodosus</i>	Biomasse (Frischgewicht)	150	d	EC50	=	0.92	µg/l	2	Mohr et al. 2009
Süßwasser Teiche	<i>Potamogeton nodosus</i>	Biomasse (Frischgewicht)	150	d	EC10	=	0.76	µg/l	2	Mohr et al. 2009
Süßwasser Teiche	gesamte Makrophyten	Biomasse (Frischgewicht)	150	d	EC50	=	1.38	µg/l	2	Mohr et al. 2009
Süßwasser Teiche	gesamte Makrophyten	Biomasse (Frischgewicht)	150	d	EC10	=	0.12	µg/l	2	Mohr et al. 2009
Algen	Grünalgen	Wachstum (TWA)	135	d	EC10	=	0.001	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008
Algen	Grünalgen	Wachstum	135	d	EC50	=	0.34	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008
Algen	<i>Epithemia adnata</i>	Wachstum	58	d	EC10	=	0.04	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008
Algen	<i>Epithemia adnata</i>	Wachstum	58	d	EC50	=	0.09	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008
Algen	Periphyton Gemeinschaft	Wachstum	9	d	EC10	=	0.06	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008
Algen	Periphyton Gemeinschaft	Wachstum	9	d	EC50	=	0.31	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008
Makrophyten	<i>Myriophyllum verticillatum</i>	Wachstum (TWA)	150	d	EC10	=	0.01	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008

Makrophyten	<i>Myriophyllum verticillatum</i>	Wachstum	150	d	EC50	=	0.21	µg/l	2	Umweltbundesamt 2007 und Mohr et al. 2008
Süsswasser <i>in situ</i> (Genfer See) Plankton Kompartimente	Phytoplankton aus dem Genfer See	Gemeinschaftsstruktur (Bray-Curtis-Index)	24	d	NOEC	=	0.004	µg/l	2	Nyström et al. 2002
Brackwasser Mikro-/ Mesokosmen										
simuliertes, estuarines Salzwiesen Ökosystem	<i>Mercenaria mercenaria</i>	Wachstum (Trockengewicht und Schalengrösse der Muschel)	35	d	NOEC	=	0.1	µg/l	2	DeLorenzo et al. 2009
marine Mikro-/ Mesokosmen										
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	Photosynthese	21	d	NOEC	=	0.016	µg/l	2	Dahl und Blanck 1996
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	Photosynthese	21	d	NOEC	=	0.063	µg/l	2	Dahl und Blanck 1996
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	Bray-Curtis Index	21	d	NOEC	=	0.063	µg/l	2	Dahl und Blanck 1996
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	Biomasse Chl a	21	d	NOEC	=	0.253	µg/l	2	Dahl und Blanck 1996
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	Number of algal taxa	21	d	NOEC	=	0.253	µg/l	2	Dahl und Blanck 1996
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Seegrass	Biomasse (Nassgewicht) (TWA)	70	d	NOEC	=	0.323	µg/l	1*	Hoberg 2004
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Makroinvertebraten	Biomasse (Nassgewicht)	70	d	NOEC	=	0.8	µg/l	2	Hoberg 2004
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Schlickgräser	Biomasse (Nassgewicht)	70	d	NOEC	=	0.8	µg/l	2	Hoberg 2004
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Periphyton	Photosynthese	70	d	NOEC	=	0.8	µg/l	2	Hoberg 2004
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Periphyton	taxonomische Abundanz	70	d	NOEC	=	0.8	µg/l	2	Hoberg 2004
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Phytoplankton	Photosynthese (TWA)	70	d	NOEC	=	0.323	µg/l	1*	Hoberg 2004
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Phytoplankton	taxonomische Abundanz (TWA)	70	d	NOEC	=	0.323	µg/l	1*	Hoberg 2004
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichen	Zooplankton	Biomasse (Nassgewicht)	70	d	NOEC	=	0.8	µg/l	2	Hoberg 2004

Graphische Darstellung der Toxizitätsdaten

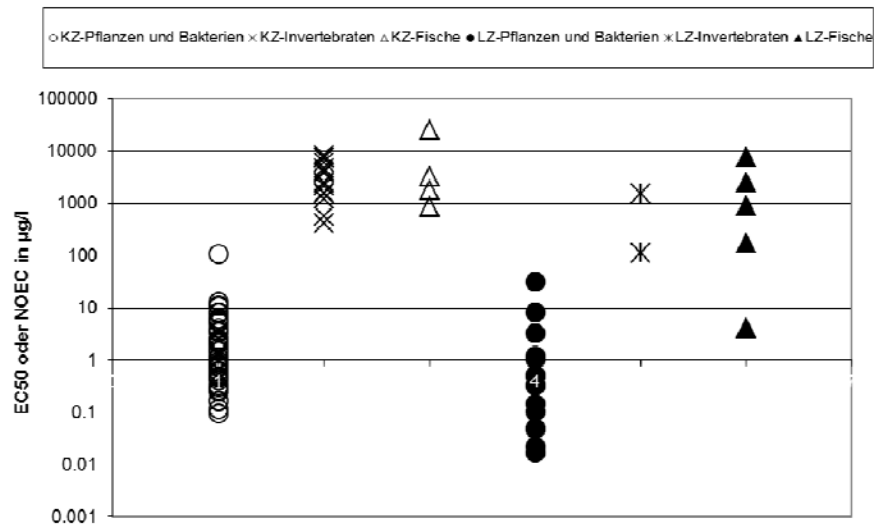


Abb.1: Kurzzeit (KZ) und Langzeit(LZ)-Effektaten von Cybutryn für aquatische Organismen. Bei den Bakterien wurden nur Cyanobakterien berücksichtigt.

Verwendung von marinen und limnischen Daten

Im EQS Dossier Entwurf der EU (Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010) wurde gezeigt, dass marine und limnische Daten für die Ableitung der EQS vereinigt werden können.

Herleitung des AA-EQS mit verschiedenen Methoden

Tab.3a: Übersicht zu den kritischen Toxizitätswerten von Cybutryn auf Wasserorganismen aus längerfristigen Untersuchungen.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in µg/l	Literatur
Algen/Wasserpflanzen	<i>Navicula pelliculosa</i>	EC10	0.017	Hughes und Alexander 1993a
Krebstiere	<i>Mysidopsis bahia</i>	NOEC	110	Boeri und Ward 1991
Fische	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC	4.0	Cohle und Veltri 1994
Sonstige	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	NOEC	1500	Finnegan et al. 2009

AA-EQS Assessment Faktor Methode

Es liegen NOEC-Werte für die Organismengruppen der Algen Kleinkrebse, Fische und Schnecken vor. Der empfindlichste belastbare Endpunkt liegt bei dem von Hughes und Alexander (1993a) für die Kieselalge *Navicula pelliculosa* erhobeneN NOEC von 0.017 µg/l. Nach der AF-Methode ergibt sich daraus ein Langzeit-Qualitätskriterium von:

$$\text{AA-EQS(AF)} = 0.017 \mu\text{g/l} / 10 = 0.0017 \mu\text{g/l} = \mathbf{1.7 \text{ ng/l}}$$

AA-EQS SSD Methode

Es sind nicht genügend Daten vorhanden, um die Anforderungen des TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) zu erfüllen. Es gibt nur NOECs/EC10 für 5 taxonomische Gruppen und der Datensatz wird von Primärproduzenten dominiert (15/22 validen und EQS relevanten NOECs). Es kann daher nicht mittels einer SSD der NOEC/EC10-Werte gezeigt werden, dass Primärproduzenten die empfindlichste taxonomische Gruppe gegenüber Cybutryn sind. Vieles deutet jedoch darauf hin. So ist der spezifische Wirkmechanismus von Cybutryn die Hemmung der Photosynthese und für die akute Toxizität konnte durch einen „Bruch“ in der SSD gezeigt werden, dass Algen, höhere Pflanzen und Cyanobakterien die empfindlichsten taxonomischen Gruppe sind (Abbildung A.2).

Da die Datenanforderungen für eine SSD der empfindlichsten taxonomischen Gruppe(n) gemäss TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) erfüllt sind (>10 Datenpunkte zu unterschiedlichen Arten), wurde eine SSD mit den chronischen NOECs/EC10 der Primärproduzenten gemacht (Tabelle 2b - es wurde jeweils der empfindlichste Endpunkt pro Art genommen). Die SSD erfüllt die Anforderungen an die Normalverteilung der Daten (Tabelle A1) - es ist kein „Bruch“ in der Verteilung zu sehen (Abbildung 2). Der HC5 für die chronische Toxizität von Cybutryn gegenüber Primärproduzenten ist 0.0116 µg/l.

Im TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) wird für die Ableitung eines AA-EQS basierend auf einem HC5 ein AF von 1-5 vorgeschlagen. Es wurde der Standard-AF von 5 gewählt, da die Verteilung nicht sehr gleichmässig ist (Abbildung 2), die SSD aus weniger als den empfohlenen 15 Datenpunkte besteht und nicht anhand einer SSD gezeigt werden konnte, dass Algen, höhere Pflanzen und Cyanobakterien die empfindlichsten taxonomischen Gruppen sind.

Cybutryn chronische Toxizität - Primärproduzenten

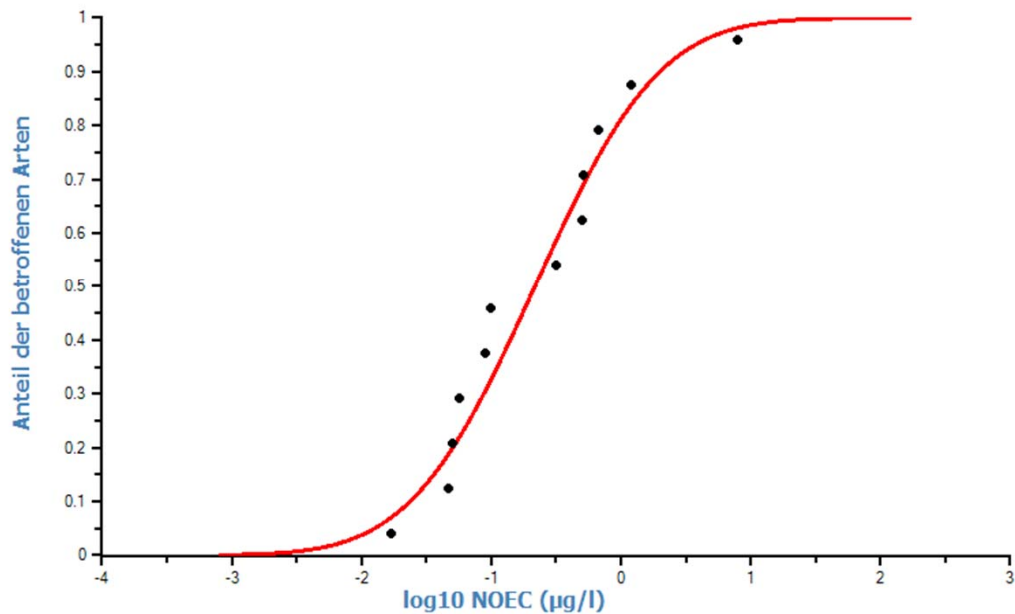


Abb.2: SSD der chronischen NOEC/EC10 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Mit der SSD Methode ergibt sich:

$$\text{AA-EQS(SSD)} = 0.0116 \mu\text{g/l} / 5 = 0.0023 \mu\text{g/l} = \mathbf{2.3 \text{ ng/l}}$$

Der tiefste NOEC aus einer taxonomischen Gruppe, die nicht zu den Primärproduzenten gehört, liegt mit 4 µg/l (Tabelle 3) um den Faktor 200 höher als das AA-EQS(SSD) von 2.3 ng/l. Es kann also davon ausgegangen werden, dass mit dem AA-EQS(SSD) alle taxonomischen Gruppen geschützt werden. Darauf deuten auch die Ergebnisse aus den vorhandenen Mikro-/ Mesokosmen Studien hin (Tabelle 2d).

AA-EQS Mikro-Mesokosmen Methode

In Tabelle 3b sind die empfindlichsten Endpunkte der Multispezies Studien zusammengestellt. In fast allen Studien waren Endpunkte zu Primärproduzenten die empfindlichsten. Zum Teil liegt das zwar daran, dass einige Mikrokosmen nur aus Primärproduzenten bestanden, aber auch in den

Fällen, in denen Tiere sich als am empfindlichsten zeigten (DeLorenzo et al. 2009; Mohr et al. 2008), wurde der Effekt auf eine verminderte Primärproduktion zurückgeführt.

Tab.3b: Tiefste NOEC/EC10 Werte aus Mikro-/ Mesokosmen Studien aus Tabelle 2d. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden können nach dem TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet werden, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden.

Mikro-/ Mesokosmos	Art(en)	Para- meter	Endpunkt	Konz. in µg/l	Literaturquelle
Süßwasser Teiche	Grünalgen, Cyclopoide Copepoditen	EC10	Biomasse	0.001 ^a	Mohr et al. 2008 und UBA 2007
Süßwasser Teiche	<i>Myriophyllum verticillatum</i> (höhere Pflanzen)	EC10	Biomasse (Frisch- gewicht)	0.010 ^a	Mohr et al. 2009
Süßwasser <i>in situ</i> (Genfer See) Plankton Kompartimente	Phytoplankton aus dem Genfer See	NOEC	Gemein- schafts- struktur (Bray Curtis Index)	0.004	Nyström et al. 2002
simuliertes, estuarines Salzwiesen Ökosystem	<i>Mercenaria mercenaria</i> (Muscheln)	NOEC	Wachstum (Trocken- gewicht und Schalen- größe der Muscheln)	0.100	DeLorenzo et al. 2009
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	NOEC	Bray-Curtis Index	0.016	Dahl and Blanck 1996
simulierter mariner Tiden Mikrokosmos in Bottichenmariner pelagischer Mikrososmos	Seegras und marine PhytoplanktonGemeinsc haft	NOEC	Biomasse, Photo- synthese und taxonomische Abundanz des Phyto- planktons Artenstruktur (Pigment Analyse)	0.323 ^b	Hoberg 2004 Readman et al. 2004

^a TWA - nominale Konzentrationen waren um den Faktor 10 höher da Cybutryn während der Studie nur einmal appliziert wurde. Die einmalige Applikation ist auch der Grund, warum die Studie nur als zusätzliche Information für die EQS Ableitung herangezogen wird.

^b TWA

Der tiefste belastbare Wert, liegt bei 4 ng/l (Nyström et al. 2002). Die Studie von Mohr et al. (2008) deutet aber darauf hin, dass signifikante Effekte schon bei > 0.001 ng/l auftreten können. Daher wurde ein Assessment Faktor von 2 gewählt.

AA-EQS(Micro-/Mesokosmen) = 0.004 µg/l / 2 = 0.002 µg/l = 2 ng/l

AA-EQS Schlussfolgerung

Da EQS, die mittels einer SSD ermittelt wurden, bevorzugt werden (Commission of the European Communities 2011), ergibt sich für Cybutryn ein **AA-EQS von 2.3 ng/l**. Dieser ist nur unwesentlich höher als der mittels der AF-Methode gewonnene Wert (1.7 ng/l) oder der Wert der auf Micro- und Mesokosmen Daten beruht (2 ng/l).

Herleitung des MAC-EQS mit verschiedenen Methoden

Tab. 4: Übersicht der kritischen akuten Toxizitätswerte von Cybutryn auf Wasserorganismen.

Gruppe	Spezies	Wert	Konz. in µg/l	Literatur
Algen/ Wasserpflanzen	<i>Navicula pelliculosa</i>	EC50	0.0957	Hughes und Alexander 1993a
Krebstiere	<i>Daphnia magna</i>	EC50	2400	Vial 1990
Fische	<i>Fundulus heteroclitus</i>	EC50	3220	Key et al. 2009
Sonstige	<i>Mysidopsis bahia</i>	EC50	400	Hoberg 1986

Tab. 5: Risikoklassierung der akuten aquatischen Toxizität anhand der niedrigsten gemessenen EC50-Werte nach der Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001):

Risikoklasse	niedrigster EC50-Wert	erreichter Wert
nicht eingestuft	>100 mg/l	
schädlich	>10 mg/l; <100mg/l	
giftig	<10 mg/l; >1mg/l	
sehr giftig	< 1mg/l	X

MAC-EQS Assessment Faktor Methode

Es liegen EC50-Werte für die Organismengruppen der Algen, Kleinkrebse und Fische vor. Um Kurzzeit-Qualitätskriterien (MAC-EQS) herzuleiten, kann die AF-Methode auf der Datenbasis von akuten Toxizitätsdaten verwendet werden. Es müssen mindestens 3 valide EC50-Kurzzeittestergebnisse von Vertretern der 3 trophischen Ebenen (Fische, Krebstiere, Algen) vorhanden sein. Der Standard Assessmentfaktor von 100 kann im Fall von Cybutryn auf 10 verringert werden, da aufgrund der Daten und des bekannten Wirkmechanismus klar gezeigt werden kann, dass (i) Algen und Wasserpflanzen besonders empfindliche taxonomische Gruppen für Cybutryn sind und (ii) Algen im Datensatz enthalten sind. Der empfindlichste belastbare Endpunkt liegt bei dem von Hughes und Alexander (1993a) für die Kieselalge *Navicula pelliculosa* erhobenen EC50 von 0.0957 µg/l. Mit der AF-Methode ergibt sich folgendes Kurzzeit-Qualitätskriterium:

$$\text{MAC-EQS(AF)} = 0.0957 \mu\text{g/l} / 10 = 0.00957 \mu\text{g/l} = \mathbf{9.6 \text{ ng/l}}$$

MAC-EQS SSD Methode

Da sehr viele Daten zur akuten Toxizität vorhanden sind, wird zusätzlich die SSD Methode angewendet. Die Datenvoraussetzungen für eine SSD sind, dass EC50 Werte idealerweise für mehr als 15, aber mindestens für 10 unterschiedliche Arten aus mindestens 8 taxonomischen Gruppen vorhanden sind. In den Tabellen 2a und 2c sind valide und relevante EC50 Werte zur akuten Toxizität von 43 Arten aus 8 taxonomischen Gruppen enthalten: Fische, Krebstiere, Mollusken, Echinodermaten, Ascidien, Bakterien, Algen und höhere Pflanzen. Nicht enthalten sind Vertreter der Insekten. Streng genommen sind die Anforderungen des TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) an eine SSD damit nicht erfüllt. Dennoch kann bereits anhand der vorhandenen Taxa gezeigt werden, dass die SSD (generiert mit dem Programm ETX 2.0 von van Vlaardingen et al. 2004) einen deutlichen "Bruch" enthält - Primärproduzenten (Algen, höhere Pflanzen und Cyanobakterien) zeigen EC50 Werte <100 µg/l, während für alle Arten aus den anderen 6 taxonomischen Gruppen EC50 Werte >500 µg/l gefunden wurden (Abbildung 3, Tabelle A4). Entsprechend konnte keine Normalverteilung nachgewiesen werden (Tabelle A5).

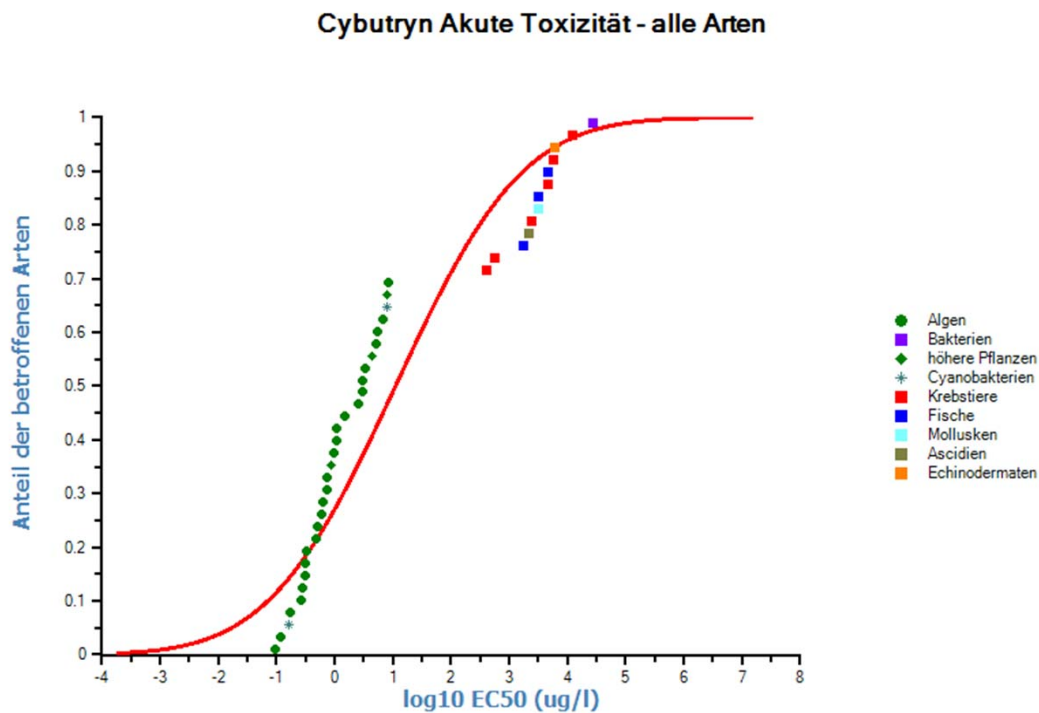


Abb.3: SSD der akuten EC50 Werte für alle taxonomische Gruppen - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Daher wurde zusätzlich eine SSD nur mit den EC50 Werten für Primärproduzenten erstellt (Abbildung 4). In diesem Fall konnte eine Normalverteilung der Daten nachgewiesen werden (Tabelle A6). Anhand dieser SSD konnte für die akute Toxizität von Cybutryn auf Primärproduzenten ein HC5 von 0.107 µg/l ermittelt werden (Tabelle A6).

Cybutryn Akute Toxizität - Primärproduzenten

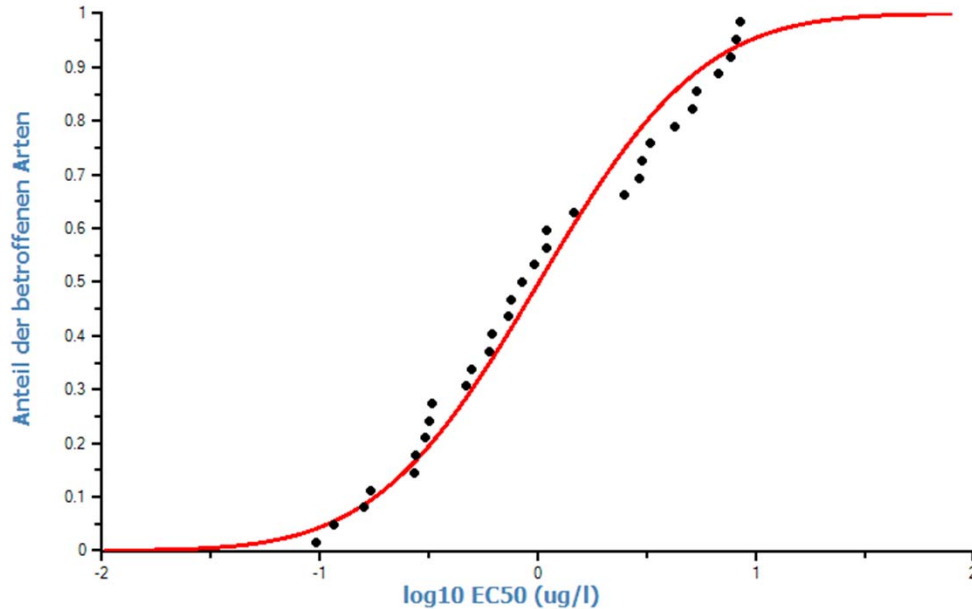


Abb.4: SSD der akuten EC50 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Im TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) wird für die Ableitung eines MAC-EQS basierend auf einem HC5 standardmässig ein AF von 10 vorgeschlagen. Ein tieferer AF ist aber möglich. Anhaltspunkte für die Wahl eines tieferen AF werden im TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) gegeben. Da die SSD basierend auf den Daten der empfindlichsten taxonomischen Gruppe gemacht wurde und aus deutlich mehr als der empfohlenen 15 Datenpunkte besteht, wird ein AF von 8 gewählt. Daraus ergibt sich:

$$\text{MAC-EQS(SSD)} = 0.107 \mu\text{g/l} / 8 = 0.0134 \mu\text{g/l} = \mathbf{13 \text{ ng/l}}$$

MAC-EQS Mikro-Mesokosmen Methode

In Tabelle 6 sind die tiefsten EC50 Werte aus den akuten Mikro-/Mesokosmen Studien zusammengestellt.

Tab.6: Tiefste EC50 Werte aus Mikro-/ Mesokosmen Studien aus Tabelle 2a. Literaturdaten die in grau dargestellt wurden können nach dem TGD for EQS (Commission of the European Communities 2011) nicht direkt zur EQS-Herleitung verwendet werden, sollen aber als zusätzliche Information genannt werden.

Mikro-/ Mesokosmos	Art(en)	Para- meter	Endpunkt	Konz. in µg/l	Literaturquelle
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	EC50	Photo- synthese	1.292	Dahl and Blanck 1996
mariner Periphyton Mikrokosmos	marines Periphyton	EC50	Photo- synthese	1.04	Arrhenius et al. 2006
Mariner pelagischer Mikrokosmos	Phytoplankton Gemeinschaft	EC50	Artenzusamm ensetzung	0.07	Readman et al. 2004

Der tiefste EC50 liegt bei 0.07 µg/l (Readman et al. 2004). Mit einem Assessmentfaktor von 5 ergibt sich:

$$\text{MAC-EQS(Micro-/Mesokosmen)} = 0.07 \mu\text{g/l} / 5 = 0.0014 \mu\text{g/l} = \mathbf{14 \text{ ng/l}}$$

MAC-EQS Schlussfolgerung

Da EQS, die mittels einer SSD ermittelt wurden, bevorzugt werden (Commission of the European Communities 2011), ergibt sich für Cybutryn ein **MAC-EQS von 13 ng/l**. Dieser ist etwas höher als der mittels der AF-Methode gewonnene Wert (9.6 ng/l) und nur unwesentlich tiefer als der Wert, der auf Micro- und Mesokosmen Daten beruht (14 ng/l).

Bioakkumulationsabschätzung:

Mit einem gemessenen Wert von 3.38 liegt der $\log K_{ow}$ von Cybutryn über 3, dem Triggerwert für die Ableitung eines EQS für sekundäre Intoxikation. Es liegen uns keine belastbaren Bioakkumulationsstudien vor.

Eine Abschätzung der Bioakkumulation kann mit dem $\log K_{ow}$ von 3.38 in Anlehnung an das TGD for EQS nach Veith et al. (1979) erstellt werden:

$$\log \text{BKF}_{\text{Fisch}} = 0.85 \times \log K_{ow} - 0.70 = 2.173; \text{BKF}_{\text{Fisch}} = 149$$

nach dem TGD for EQS kann diesem Wert ein Biomagnifikationsfaktor (BMF) von 1 zugewiesen werden. Da der BKF höher als der Schwellenwert von 100 ist, müsste nach dem TGD for EQS ein EQS_{biota} Wert abgeleitet werden.

Es konnte kein verlässlicher $PNEC_{\text{Oral}}$ gefunden werden, um einen EQS_{Biota} abzuleiten. Ein sekundäres Intoxikationsrisiko kann zwar nicht ausgeschlossen werden, allerdings deuten der pflanzenspezifische Wirkmechanismus, die vergleichsweise geringe Toxizität gegenüber tierischen Arten und die bereits sehr tiefen EQS-Werte für aquatische Organismen darauf hin, dass die Ableitung eines EQS-Wertes für das sekundäre Intoxikationsrisiko nicht zu einem niedrigeren AA-EQS Wert führen würde. Dies wird durch den EQS_{biota} Wert von $0.9 \mu\text{g/l}$ aus dem EQS Dossierentwurf der EU (Kommission der Europäischen Gemeinschaften 2010) bestätigt.

Ökotoxizität des Abbauproduktes von Cybutryn

Das Hauptabbauprodukt von Cybutryn ist der Metabolit M1 (GS 26575), der von seiner Struktur her immer noch in die Gruppe der s-Triazine gehört (Abbildung 5) und gleichfalls eine hohe Ökotoxizität aufweist. So konnten Burkhardt et al. (2009) zeigen, dass M1 eine Toxizität auf Primärproduzenten hat, die höher ist als die von Atrazin (Abbildung 6).

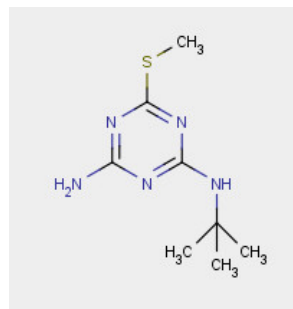


Abb.5: Strukturformel von M1 (GS 26575). Der dazugehörige SMILES Code ist CSc1nc(N)nc(NC(C)(C)C)n1.

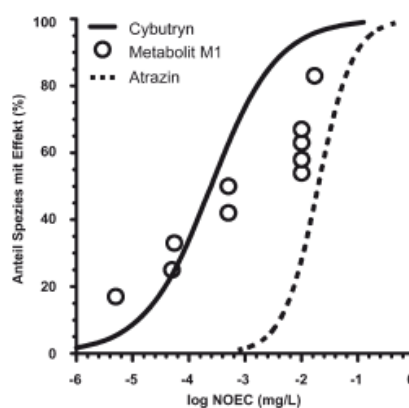


Abb.6: SSD für NOEC-Daten von Cybutryn und Atrazin sowie NOEC-Daten für den Metabolit M1, welcher aus Cybutryn gebildet wird. Die Abbildung stammt aus Burkhardt et al. (2009).

In einer mehrmonatigen Fließgewässerstudie konnte gezeigt werden, dass M1 bereits innerhalb der ersten 24 h nach der Applikation von Cybutryn in der Wasserphase nachgewiesen werden

kann und dass die Konzentration von M1 über mehrer Monate stabil bleibt (Umweltbundesamt 2007). Es deutet daher vieles daraufhin, dass auch der Metabolit M1 eine hohe Umweltrelevanz haben könnte. Es wird daher empfohlen, M1 bei der Überwachung der EQS für Cybutryn mitzumessen und basierend auf den erhobenen Daten zu entscheiden, ob M1 eine relevante Mikroverunreinigung ist und damit auch für M1 EQS abgeleitet werden sollten. Die Bestimmungsgrenze in wässrigen Proben mit SPE und GC-MS wurden für M1 mit 1-8 ng/l angegeben (Umweltbundesamt 2007).

Schutz der aquatischen Organismen

Der Effektdatensatz für Cybutryn umfasst alle 3 trophischen Ebenen bei den Kurzzeit- und Langzeittoxizitäten. Die drei Gruppen der Primärproduzenten (Algen, höhere Pflanzen und Cyanobakterien) haben sich als die empfindlichsten taxonomischen Gruppen erwiesen. Sowohl für die akute als auch für die chronische Toxizität konnte der EQS über die SSD Methode abgeleitet werden. Die EQS konnten durch EQS für Mikro-/ Mesokosmenstudien gestützt werden. Einen Überblick über die abgeleiteten EQS gibt Tabelle 7.

Tab. 7: Überblick über die nach verschiedenen Methoden abgeleiteten EQS für Cybutryn

EQS	MAC-EQS (µg/l)	AA-EQS(µg/l)
AF-Methode	0.0096	0.0017
SSD Methode	0.013	0.0023
Mikro- /Mesokosmen Methode	0.014	0.002
Definitives EQS	0.013	0.0023

Ein sekundäres Intoxikationsrisiko kann derzeit zwar nicht ausgeschlossen werden, es ist aber nicht wahrscheinlich, dass es zu einer Verringerung des AA-EQS führen würde.

Da für Cybutryn in Süßgewässern der persistente Metabolit M1 nachgewiesen werden konnte, der zwar eine geringere Toxizität gegenüber Primärproduzenten als Cybutryn selbst aufweist, aber dessen Toxizität immer noch höher ist als die von dem anderen s-Triazin Atrazin, wird empfohlen, diesen Metaboliten bei der Überwachung der EQS für Cybutryn mitzumessen und basierend auf den erhobenen Daten zu entscheiden, ob auch für M1 EQS abgeleitet werden sollten.

Das hergeleitete MAC-EQS von 0.013 µg/l und das AA-EQS von 0.0023 µg/l können als sehr robust angesehen werden, da beide von einer SSD abgeleitet wurden. Sie sollten daher einen

ausreichenden Schutz für aquatische Organismen unterschiedlicher trophischer Ebenen bieten und trotzdem nicht überprotektiv sein. Es ist noch zu erwähnen, dass die beiden EQS sehr nah an der Bestimmungsgrenze von Cybutryn von 1-4 µg/l sind (Umweltbundesamt 2007). Zurzeit gilt also: wenn Cybutryn bestimmt werden kann, ist das AA-EQS überschritten vermutlich überschritten. Für die Überwachung der Cybutryn Qualitätsziele sollte daher noch versucht werden, die chemische Analytik zu verbessern.

Literatur

Andersson S (1995): Algal test, *Fucus vesiculosus*. Department of systems ecology, Stockholm University, Stockholm, Sweden; unpublished report, September 1, 1995. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).

Arrhenius A, Backhaus T, Grönvall F, Junghans M, Scholze M, Blanck H (2006): Effects of three antifouling agents on algal communities and algal reproduction: Mixture toxicity studies with TBT, Irgarol, and Sea-Nine. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 50(3): 335-345

Bakouli P, Marcouli P, Iliopoulou-Georgudaki J (2002): Acute toxicity of TBT and Irgarol in *Artemia salina*. *International Journal of Toxicology* 21(3): 231-233

Bellas J (2006): Comparative toxicity and of alternative antifouling biocides on embryos larvae of marine invertebrates. *The Science of the Total Environment* 367(2-3): 573-585

Berard A, Dorigo U, Mercier I, Becker-van Slooten K, Grandjean D, Leboulanger C (2003): Comparison of the ecotoxicological impact of the triazines Irgarol 1051 and atrazine on microalgal cultures and natural microalgal communities in Lake Geneva. *Chemosphere* 53(8): 935-944

Boeri R L, Ward T J (1991): Life Cycle Toxicity of Irgarol 1051 to the Mysid, *Mysidopsis bahia*. Hampton, NH: EnviroSystems Division, Resource Analysts, Inc. Report no. 9086-CG zitiert in Hall *et al.* (1999). Wenn vorhanden Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).

Bowyer J R, Camillieri P, Vermaas W F J (1991): Photosystem II and its interaction with herbicides. Amsterdam: Elsevier

Braithwaite R A, Fletcher R L (2005): The toxicity of Irgarol 1051 and Sea-Nine 211 to the non-target macroalga *Fucus serratus* Linnaeus, with the aid of an image capture and analysis system. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* 322(2): 111-121

Buma A G J, Sjollem S B, van de Poll W H, Klamer H J C, Bakker J F (2009): Impact of the antifouling agent Irgarol 1051 on marine phytoplankton species. *Journal of Sea Research* 61(3): 133-139

Burkhardt M, Junghans M, Zuleeg S, Schoknecht U, Lamani X, Bester K, Vonbank R, Simmler H, Boller M (2009): Biozide in Gebäudefassaden - Ökotoxikologische Effekte, Auswaschung und Belastungsabschätzung für Gewässer. *Umweltwissenschaften und Schadstoffforschung* 21(1): 36-47

Chandler A B (1989): Acute toxicity of Irgarol 1051 to the inland silverside (*Menidia beryllina*) in a static test. ESE, Gainesville, Florida, USA; unpublished report no. 87356-0240-3140, January 10, 1989. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010)

Chesworth J C, Donkin M E, Brown M T (2004): The interactive effects of the antifouling herbicides Irgarol 1051 and Diuron on the seagrass *Zostera marina* (L.). *Aquatic Toxicology* 66(3): 293-305

Cohle P, Veltri J L (1994): Early life-stage toxicity of Irgarol 1051 to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in a flow-through system. Columbia, MO: Analytical Bio-Chemistry Laboratories, Inc.

Report no. 40949. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).

Comber SDW, Franklin G, Gardner MJ, Watts CD, Boxall ABA, Howcroft J (2002): Partitioning of marine antifoulants in the marine environment. *The Science of the Total Environment* 286: 61-71

Commission of the European Communities (2011): Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC): Guidance Document No. 27 - Technical Guidance For Deriving Environmental Quality Standards. Technical Report - 2011 – 055

Dahl B, Blanck H (1996): Toxic effects of the antifouling agent Irgarol 1051 on periphyton communities in coastal water microcosms. *Marine Pollution Bulletin* 32(4): 342-350

DeLorenzo M E, Pennington P L, Chung K W, Finnegan M C, Fulton M H (2009): Effects of the antifouling compound, Irgarol 1051, on a simulated estuarine salt marsh ecosystem. *Ecotoxicology* 18(2): 250-258

DeLorenzo M E, Serrano L (2006): Mixture toxicity of the antifouling compound irgarol to the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta*. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 41(8): 1349-1360

Devilla R A, Brown M T, Donkin M, Readman J W (2005): The effects of a PSII inhibitor on phytoplankton community structure as assessed by HPLC pigment analyses, microscopy and flow cytometry. *Aquatic Toxicology* 71(1): 25-38

European Commission (2010): ESIS (European Chemical Substances Information System): Joint Research Center - Institute for Health and Consumer Protection, <http://esis.jrc.ec.europa.eu/>

Faria M, Lopez M A, Fernandez-Sanjuan M, Lacorte S, Barata C (2010): Comparative toxicity of single and combined mixtures of selected pollutants among larval stages of the native freshwater mussels (*Unio elongatulus*) and the invasive zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). *The Science of the Total Environment* 408(12): 2452-2458

Fernandez-Alba A R, Hernando M D, Piedra L, Chisti Y (2002): Toxicity evaluation of single and mixed antifouling biocides measured with acute toxicity bioassays. *Analytica Chimica Acta* 456(2): 303-312

Finnegan M C, Pittman S, DeLorenzo M E (2009): Lethal and sublethal toxicity of the antifoulant compound irgarol 1051 to the mud snail *Ilyanassa obsoleta*. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 56(1): 85-95

Gatidou G, Thomaidis N S (2007): Evaluation of single and joint toxic effects of two antifouling biocides, their main metabolites and copper using phytoplankton bioassays. *Aquatic Toxicology* 85(3): 184-191

Hall J, Anderson R D, Ailstock M S (1999): Chronic toxicity of Irgarol 1051 to submerged aquatic macrophytes. Final Report Queenstown, MD: University of Maryland, Wye Research and Education Center. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).

Hall Jr L W, Giddings J M, Solomon K R, Balcomb R (1999): An ecological risk assessment for the use of Irgarol 1051 as an algacide for antifoulant paints. *Critical Reviews in Toxicology* 29(4): 367-437

Hall Jr L W, Killen W D, Anderson R D, Balcomb R, Gardinali P (2009): Ecological risk of Irgarol 1051 and its major metabolite in coastal California marinas and reference areas. *Marine Pollution Bulletin* 58: 702–710

Hernando M D, Ejerhoon M, Fernandez-Alba A R, Chisti Y (2003): Combined toxicity effects of MTBE and pesticides measured with *Vibrio fischeri* and *Daphnia magna* bioassays. *Water Research* 37(17): 4091-4098

Hernando M D, Fernandez-Alba A R, Tauler R, Barcelo D (2005): Toxicity assays applied to wastewater treatment. *Talanta* 65(2 SPEC. ISS.): 358-366

Hoberg J R (1986): Acute toxicity of TK 13079 to mysid shrimp (*Mysidopsis bahia*). Springborn Bionomics, Inc, Wareham, Massachusetts, USA; unpublished report no BW-86-1-1912, January 25, 1986. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).

Hoberg J R (1998b): *Irgarol 1051* - Toxicity to the marine green algae *Chlorococcum sp.* Wareham, MA: Springborn Laboratories, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009

Hoberg J R (1998c): *Irgarol 1051* - Toxicity to a golden brown algae, *Isochrysis galbana* Wareham, MA: Springborn Laboratories, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009

Hoberg J R (1998d): *Irgarol 1051* - Toxicity to the marine dinoflagellate *Dunaliella tertiolecta* Wareham, MA: Springborn Laboratories, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009

Hoberg J R (2004): *Irgarol 1051* - Fate and effects in marine microcosms Wareham, MA: Springborn Smithers. zitiert in Hall *et al.* 2009. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).

Hughes H J, Alexander M M (1993a): The toxicity of *Irgarol 1051* to *Navicula pelliculosa* Tarrytown, NY: Malcolm Pirnie, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009, Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010)

Hughes H J, Alexander M M (1993b): The toxicity of *Irgarol 1051* to *Skeletonema costatum* Tarrytown, NY: Malcolm Pirnie, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009, Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010)

Hughes H J, Alexander M M (1993c): The toxicity of *Irgarol 1051* to *Anabaena flosaquae* Tarrytown, NY: Malcolm Pirnie, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009

Hughes H J, Alexander M M (1993d): The toxicity of *Irgarol 1051* to *Selenastrum capricornutum* Tarrytown, NY: Malcolm Pirnie, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009

Hughes H J, Alexander M M (1993e): The toxicity of *Irgarol 1051* to *Lemna gibba* G3 Tarrytown, NY: Malcolm Pirnie, Inc. zitiert in Hall *et al.* 2009, Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010)

Jones R J, Kerswell A P (2003): Phytotoxicity of Photosystem II (PSII) herbicides to coral. *Marine Ecology Progress Series* 261: 149-159

Jongbloed R, Luttk R (1996): 2-Methylthio-4-tertbutylamino-cyclopropylamino-s-triazine (*Irgarol 1051*). Advisory report no. 4351 RIVM/CSR. Zitiert in van Wezel and van Vlaardingen (2004)

Kahle M, Nöh I (2009): Biozide in Gewässern - Eintragspfade und Informationen zur Belastungssituation und deren Auswirkungen UMWELTBUNDESAMT. Dessau-Roßlau: Umweltbundesamt (Deutschland). ISSN 1862-4804

Karickhoff S W, Carreira L A, Hilal S H (2009): SPARC v.4.5 online calculator <http://archemcalc.com/sparc/>

Karlsson J, Breitholtz M, Eklund B (2006): A practical ranking system to compare toxicity of anti-fouling paints. *Marine Pollution Bulletin* 52(12): 1661-1667

Key P B, Chung K W, Hoguet J, Sapozhnikova Y, Fulton M H (2008): Effects of the anti-fouling herbicide Irgarol 1051 on two life stages of the grass shrimp, *Palaemonetes pugio*. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 43(1): 50-55

Key P B, Hoguet J, Chung K W, Venturella J J, Pennington P L, Fulton M H (2009): Lethal and sublethal effects of simvastatin, irgarol, and PBDE-47 on the estuarine fish, *Fundulus heteroclitus*. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 44(4): 379-382

Khandeparker L, Desai D, Shirayama Y (2005): Larval development and post-settlement metamorphosis of the barnacle *Balanus albicostatus* Pilsbry and the serpulid polychaete *Pomatoleios kraussii* Baird: Impact of a commonly used antifouling biocide, Irgarol 1051. *Biofouling* 21(3-4): 169-180

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

Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2001): Richtlinie 2001/59/EG der Kommission vom 6. August 2001 zur 28. Anpassung der Richtlinie 67/548/EWG des Rates zur Angleichung der Rechts- und Verwaltungsvorschriften der Mitgliedstaaten für die Einstufung, Verpackung und Kennzeichnung gefährlicher Stoffe an den technischen Fortschritt. Annex 6. In *Amtsblatt der europäischen Gemeinschaften* L225/263 (<http://eur-lex.europa.eu/JOIndexdo?year=2001&serie=L&textfield2=225&Submit=Search&submit=Search&hmlang=en>)

Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010). Cybutryne EQS draft dossier 20101229. Zugriff 05.01.2012.

Konstantinou I K, Albanis T A (2004): Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environment International* 30(2): 235-248

Koutsaftis A, Aoyama I (2006): The interactive effects of binary mixtures of three antifouling biocides and three heavy metals against the marine algae *Chaetoceros gracilis*. *Environmental Toxicology* 21(4): 432-439

Lam K H, Wai H Y, Leung K M Y, Tsang V W H, Tang C F, Cheung R Y H, Lam M H W (2006): A study of the partitioning behavior of Irgarol-1051 and its transformation products. *Chemosphere* 64(7): 1177-1184

Lambert S J, Thomas K V, Davy A J (2006): Assessment of the risk posed by the antifouling booster biocides Irgarol 1051 and diuron to freshwater macrophytes. *Chemosphere* 63(5): 734-743

Lamborpoulou DA, Sakkas VA, Albanis TA (2004): Partitioning of antifouling agents, irgarol 10551 and sea nine 211, to humic organic matter investigated by solid-phase microextraction. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 84(1): 47-54

LMC Oasis Laboratory of Mathematical Chemistry (2009): QSAR Application Toolbox, Development OfECa (ed)

Manzo S, Buono S, Creminini C (2006): Toxic effects of Irgarol and Diuron on sea urchin *Paracentrotus lividus* early development, fertilization, and offspring quality. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 51(1): 61-68

Mohr S, Berghahn R, Mailahn W, Schmiediche R, Feibicke M, Schmidt R (2009): Toxic and accumulative potential of the antifouling biocide and TBT successor Irgarol on freshwater macrophytes: A pond mesocosm study. *Environmental Science and Technology* 43(17): 6838-6843

Mohr S, Schröder H, Feibicke M, Berghahn R, Arp W, Nicklisch A (2008): Long-term effects of the antifouling booster biocide Irgarol 1051 on periphyton, plankton and ecosystem function in freshwater pond mesocosms. *Aquatic Toxicology* 90(2): 109-120

Munoz I, Martinez Bueno M J, Aguera A, Fernandez-Alba A R (2010): Environmental and human health risk assessment of organic micro-pollutants occurring in a Spanish marine fish farm. *Environmental Pollution* 158(5): 1809-1816

Neuwoehner J, Junghans M, Koller M, 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

Nyström B, Becker-van Slooten K, Berard A, Grandjean D, Druart J C, Leboulanger C (2002): Toxic effects of Irgarol 1051 on phytoplankton and macrophytes in Lake Geneva. *Water Res* 36(8): 2020-2028

Okamura H, Aoyama I, Liu D, Maguire R J, Pacepavicius G J, Lau Y L (2000a): Fate and ecotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 in the aquatic environment. *Water Research* 34(14): 3523-3530

Okamura H, Aoyama I, Takami T, Maruyama T, Suzuki Y, Matsumoto M, Katsuyama I, Hamada J, Beppu T, Tanaka O, Maguire R J, Liu D, Lau Y L, Pacepavicius G J (2000b): Phytotoxicity of the new antifouling compound Irgarol 1051 and a major degradation product. *Marine Pollution Bulletin* 40(9): 754-763

Okamura H, Watanabe T, Aoyama I, Hasobe M (2002): Toxicity evaluation of new antifouling compounds using suspension-cultured fish cells. *Chemosphere* 46(7): 945-951

Okamura H, Nishida T, Ono Y, Shim W J (2003): Phytotoxic Effects of Antifouling Compounds on Nontarget Plant Species. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 71(5): 881-886

Paulus W (2004) *Directory of Microbicides for the Protection of Materials*. Dordrecht: Springer
Readman J W, Devilla R A, Tarran G, Llewellyn C A, Fileman T W, Easton A, Burkill P H, Mantoura R F C (2004): Flow cytometry and pigment analyses as tools to investigate the toxicity of herbicides to natural phytoplankton communities. *Marine Environmental Research* 58(2-5): 353-358

- Rufli H (1985): Report on the test for acute toxicity of TK 13079 to rainbow trout. CIBA-GEIGY Ltd, Basel, Switzerland; unpublished report no 850487, August 8, 1985. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).
- Rufli H (1988) Report on the algae growth inhibition test with TK 13079 Basel, Switzerland: CIBA-Geigy Ltd.
- Sapozhnikova Y, Pennington P, Wirth E, Fulton M (2009): Fate and transport of Irgarol 1051 in a modular estuarine mesocosm. *Journal of Environmental Monitoring* 11(4): 808-814
- Scarlett A, Donkin M E, Fileman T W, Donkin P (1997): Occurrence of the marine antifouling agent Irgarol 1051 within the Plymouth Sound locality: Implications for the green macroalga *Enteromorpha intestinalis*. *Marine Pollution Bulletin* 34(8): 645-651
- Scarlett A, Donkin P, Fileman T W, Evans S V, Donkin M E (1999): Risk posed by the antifouling agent Irgarol 1051 to the seagrass, *Zostera marina*. *Aquatic Toxicology* 45(2-3): 159-170
- Schmiedel U (1997): Determination of the partition coefficient (n-octanol/water) of TK 13079 (Irgarol 1051). Itingen, Switzerland: RCC Umweltchemie AG.
- Seery C R, Gunthorpe L, Ralph P J (2006): Herbicide impact on *Hormosira banksii* gametes measured by fluorescence and germination bioassays. *Environmental Pollution* 140(1): 43-51
- Sousa J V (2001): Irgarol 1051 - Early life-stage toxicity test with sheepshead minnow (*Cyprinodon variegatus*). Springborn Laboratories, Inc, Wareham, Massachusetts, USA; unpublished report no 136586134, July 30, 2001. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).
- Tietjen K G, Kluth J F, Andree R, Haug M, Lindig M, Müller K H, Wroblowsky H J, Trebst A (1991): The herbicide binding niche of photosystem II - a model. *Pesticide Science* 31 65-72
- Umweltbundesamt (2007) Field, fate and effect studies on the biocide N-tert-butyl-N'-cyclopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine Irgarol® (CAS-No 28159-98-0): Artificial Pond and Stream System (FSA): Federal Environment Agency, Germany.
- US EPA (2011): EPI Suite™ v4.10, <http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuitedl.htm>
- van Vlaardingen P, Traas T, Aldenberg T, Wintersen A (2004): ETX Bilthoven, Niederlande: RIVM - National Institute of Public Health and the Environment
- van Wezel A, van Vlaardingen P (2004): Environmental risk limits for antifouling substances. *Aquatic Toxicology* 66: 427-444
- Veith G D, Defoe D L, Bergstedt B. V. (1979): Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada* 36 1040-1048
- Vial A (1990): Test for acute toxicity of Irgarol 1051 to *Daphnia magna*. CIBA-GEIGY Ltd, Basel, Switzerland; unpublished report no 894289, January 10, 1990. Klimisch Bewertung übernommen von Kommission der Europäischen Gemeinschaften (2010).
- Zhang A Q, Leung K M Y, Kwok K W H, Bao V W W, Lam M H W (2008): Toxicities of antifouling biocide Irgarol 1051 and its major degraded product to marine primary producers. *Marine Pollution Bulletin* 57(6-12): 575-586

Appendix

Tab. A1: „Goodness of fit“ für die SSD der chronischen NOEC/EC10 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Anderson-Darling test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.631	Accepted			
0.05	0.752	Accepted		AD Statistic:	0.331776
0.025	0.873	Accepted		n:	12
0.01	1.035	Accepted			
Kolmogorov-Smirnov test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.819	Accepted			
0.05	0.895	Accepted		KS Statistic:	0.637822
0.025	0.995	Accepted		n:	12
0.01	1.035	Accepted			
Cramer von Mises test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.104	Accepted			
0.05	0.126	Accepted		CM Statistic:	0.044404
0.025	0.148	Accepted		n:	12
0.01	0.179	Accepted			

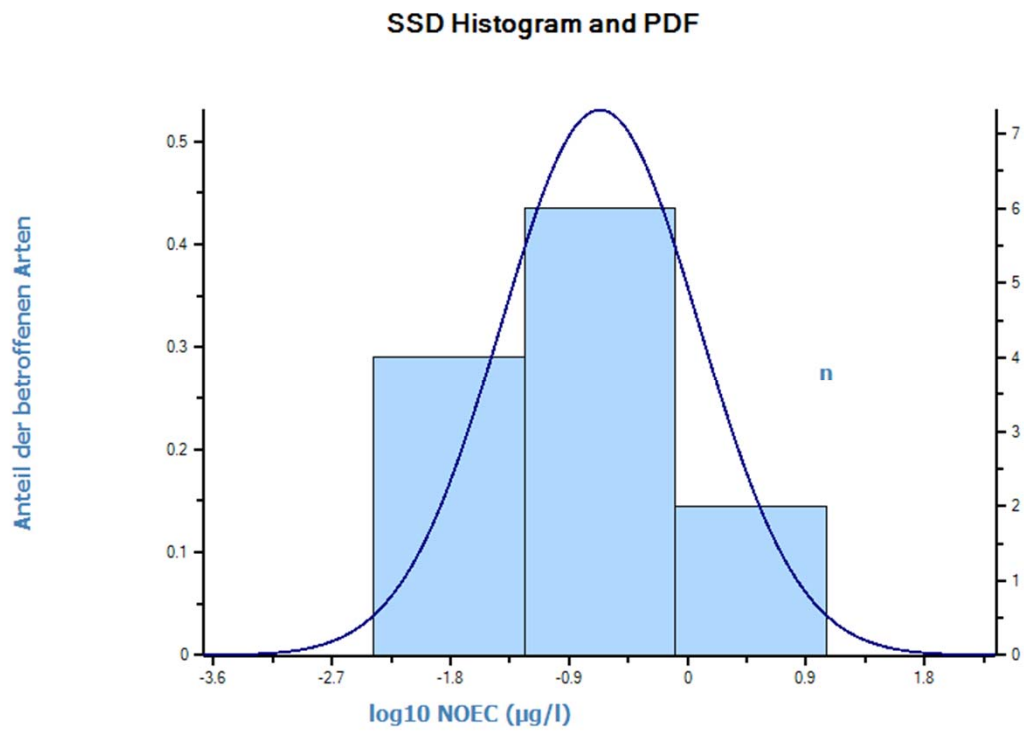


Abb.A1: Histogramm für die SSD der chronischen NOEC/EC10 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Tab. A2: HC5 der SSD der chronischen NOEC/EC10 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Parameters of the normal distribution			
Name	Value	Description	
mean	-0.6644	mean of the log toxicity values	
s.d.	0.751505	sample standard deviation	
n	12	sample size	
HC5 results			
Name	Value	log10(Value)	Description
LL HC5	0.001902	-2.720771168	lower estimate of the HC5
HC5	0.01161	-1.935160669	median estimate of the HC5
UL HC5	0.034447	-1.462846593	upper estimate of the HC5
sprHC5	18.11026	1.257924576	spread of the HC5 estimate
FA At HC5 results			
Name	Value	Description	
FA lower	0.774	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC5	
FA media	5	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC5	
FA upper	18.064	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC5	
HC50 results			
Name	Value	log10(Value)	Description
LL HC50	0.088308	-1.053997633	lower estimate of the HC50
HC50	0.216572	-0.66439715	median estimate of the HC50
UL HC50	0.531133	-0.274796667	upper estimate of the HC50
sprHC50	6.01452	0.779200965	spread of the HC50 estimate
FA At HC50 results			
Name	Value	Description	
FA lower	31.74547	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC50	
FA media	50	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC50	
FA upper	68.25453	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC50	

Tab. A3: Daten, aus denen die SSD der chronischen NOEC/EC10 Werte für Primärproduzenten besteht - in der Reihenfolge steigender NOEC/EC10 Werte.

Daten Nr.	NOEC (µg/l)	Art
1	0.017	<i>Navicula pelliculosa</i>
2	0.047	<i>Thalassiosira pseudonana</i>
3	0.05	<i>Enteromorpha intestinalis</i>
4	0.05667	<i>Skeletonema costatum</i>
5	0.09	<i>Dunaliella tertiolecta</i>
6	0.1	<i>Nitzschia sp.</i>
7	0.32	<i>Eisenia bicyclis</i>
8	0.5	<i>Zostera marina</i>
9	0.507	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>
10	0.671	<i>Lemna gibba</i>
11	1.2	<i>Porphyra yezoensis</i>
12	8	<i>Fucus serratus</i>

Tab. A4: Daten, aus denen die SSD der akuten EC50 Werte für alle taxonomische Gruppen besteht - in der Reihenfolge steigender EC50 Werte. Daten der Nummern 1-31 wurden für die SSD basierend auf den Primärproduzenten verwendet.

Data no	EC50 (µg/l)	Art	taxonomische Gruppe
1	0.0957	<i>Navicula pelliculosa</i>	Algen
2	0.116	<i>Tetraselmis sp.</i>	Algen
3	0.16	<i>Synechococcus sp.</i>	Cyanobakterien
4	0.17	<i>Hormosira banksii</i>	Algen
5	0.27	<i>Thalassiosira pseudonana</i>	Algen
6	0.277	<i>Skeletonema costatum</i>	Algen
7	0.303	<i>Thalassiosira weissflogii</i>	Algen
8	0.319	<i>Emiliana huxleyi</i>	Algen
9	0.325	<i>Fucus vesiculosus</i>	Algen
10	0.47	<i>Navicula accomoda</i>	Algen
11	0.5	<i>Chlamydomonas intermedia</i>	Algen
12	0.6	<i>Porphyra yezoensis</i>	Algen
13	0.618	<i>Fibrocapsa japonica</i>	Algen
14	0.73	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	Algen
15	0.75	<i>Nitzschia sp.</i>	Algen
16	0.843	<i>Ruppia maritima</i>	höhere Pflanzen
17	0.96	<i>Ceramium tenuicorne</i>	Algen
18	1.1	<i>Chaetocerus gracilis</i>	Algen
19	1.1	<i>Navicula forcipata</i>	Algen
20	1.47	<i>Chlorella vulgaris</i>	Algen
21	2.5	<i>Staurastrum sebalidii</i>	Algen
22	2.92	<i>Eisenia bicyclis</i>	Algen
23	3	<i>Closterium ehrenbergii</i>	Algen
24	3.3	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Algen
25	4.26	<i>Lemna gibba</i>	höhere Pflanzen
26	5.1	<i>Scenedesmus acutus</i>	Algen
27	5.4	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	Algen
28	6.76	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	Algen
29	7.71	<i>Chroococcus minor</i>	Cyanobakterien
30	8.1	<i>Lemna minor</i>	höhere Pflanzen
31	8.48	<i>Scenedesmus vacuolatus</i>	Algen
32	400	<i>Mysidopsis bahia</i>	Krebstiere
33	556	<i>Balanus albicostatus</i>	Krebstiere
34	1760	<i>Menidia beryllina</i>	Fische
35	2110	<i>Ciona intestinalis</i>	Ascidien
36	2460	<i>Palaeomonetes pugio</i>	Krebstiere
37	3160	<i>Ilyanassa obsoleta</i>	Mollusken
38	3220	<i>Fundulus heteroclitus</i>	Fische
39	4500	<i>Nitocra spinipes</i>	Krebstiere
40	4657	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Fische
41	5708	<i>Daphnia magna</i>	Krebstiere
42	6030	<i>Paracentrotus lividus</i>	Echinodermaten
43	12000	<i>Thamnocephalus platyurus</i>	Krebstiere
44	28061	<i>Vibrio fischeri</i>	Bakterien

Tab. A5: „Goodness of fit“ für die SSD der akuten EC50 Werte für alle taxonomische Gruppen - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Anderson-Darling test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.631	Rejected			
0.05	0.752	Rejected		AD Statistic:	2.964474
0.025	0.873	Rejected		n:	44
0.01	1.035	Rejected			
Kolmogorov-Smirnov test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.819	Rejected			
0.05	0.895	Rejected		KS Statistic:	1.560321
0.025	0.995	Rejected		n:	44
0.01	1.035	Rejected			
Cramer von Mises test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.104	Rejected			
0.05	0.126	Rejected		CM Statistic:	0.523072
0.025	0.148	Rejected		n:	44
0.01	0.179	Rejected			

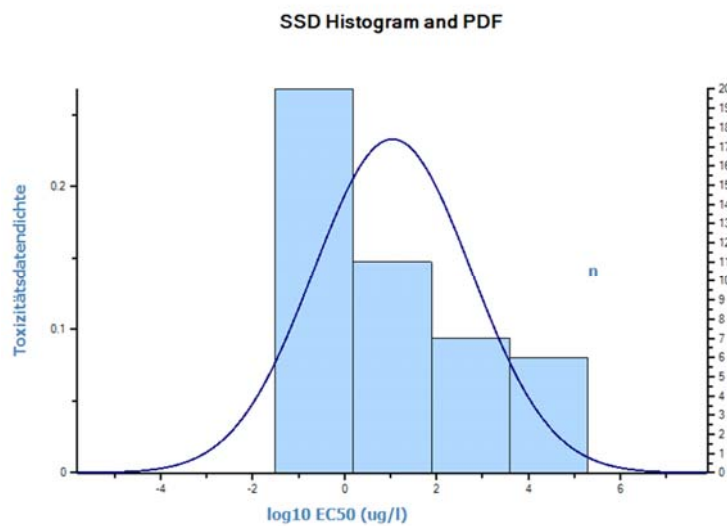


Abb.A2: Histogramm für die SSD der akuten EC50 Werte für alle taxonomische Gruppen - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Tab. 6: „Goodness of fit“ für die SSD der akuten EC50 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Anderson-Darling test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.631	Accepted			
0.05	0.752	Accepted	AD Statistic:	0.464276	
0.025	0.873	Accepted	n:	31	
0.01	1.035	Accepted			
Kolmogorov-Smirnov test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.819	Accepted			
0.05	0.895	Accepted	KS Statistic:	0.603564	
0.025	0.995	Accepted	n:	31	
0.01	1.035	Accepted			
Cramer von Mises test for normality					
Sign. level	Critical	Normal?			
0.1	0.104	Accepted			
0.05	0.126	Accepted	CM Statistic:	0.066283	
0.025	0.148	Accepted	n:	31	
0.01	0.179	Accepted			

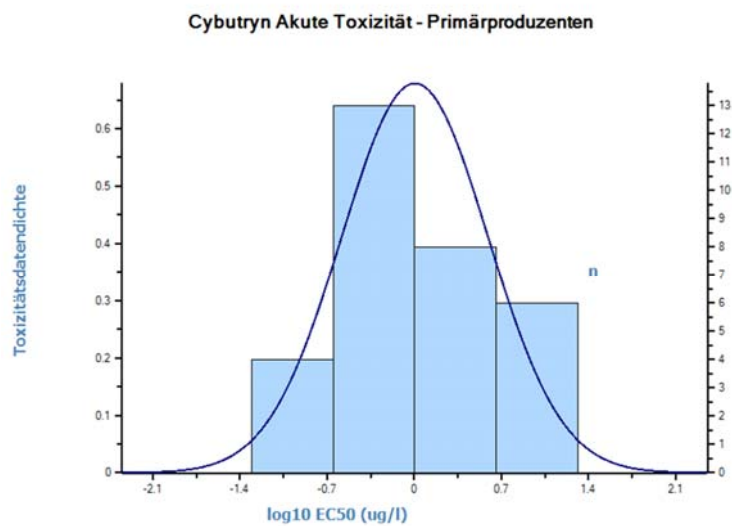


Abb.A3: Histogramm für die SSD der akuten EC50 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Tab. A7: HC5 der SSD der akuten EC50 Werte für Primärproduzenten - berechnet mit dem Programm ETX 2.0 (van Vlaardingen et al. 2004).

Parameters of the normal distribution			
Name	Value	Description	
mean	0.00548	mean of the log toxicity values	
s.d.	0.58754	sample standard deviation	
n	31	sample size	
HC5 results			
Name	Value	log10(Value)	Description
LL HC5	0.05107	-1.29181	lower estimate of the HC5
HC5	0.10699	-0.97066	median estimate of the HC5
UL HC5	0.18530	-0.73212	upper estimate of the HC5
sprHC5	3.62820	0.55969	spread of the HC5 estimate
FA At HC5 results			
Name	Value	Description	
FA lower	1.73	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC5	
FA median	5.00	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC5	
FA upper	9.76	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC5	
HC50 results			
Name	Value	log10(Value)	Description
LL HC50	0.67046	-0.17362	lower estimate of the HC50
HC50	1.01270	0.00548	median estimate of the HC50
UL HC50	1.52963	0.18459	upper estimate of the HC50
sprHC50	2.28144	0.35821	spread of the HC50 estimate
FA At HC50 results			
Name	Value	Description	
FA lower	38.37	5% confidence limit of the FA at standardised median logHC50	
FA median	50.00	50% confidence limit of the FA at standardised median logHC50	
FA upper	61.63	95% confidence limit of the FA at standardised median logHC50	